



HAL
open science

Etude des hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique ultra-lente et non stationnaire d'un verre mou, observée par microscopie optique

Sylvain Mazoyer

► **To cite this version:**

Sylvain Mazoyer. Etude des hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique ultra-lente et non stationnaire d'un verre mou, observée par microscopie optique. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00180170

HAL Id: tel-00180170

<https://theses.hal.science/tel-00180170>

Submitted on 18 Oct 2007

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

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

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Physique

Ecole Doctorale : Sciences Physiques et chimiques

présentée et soutenue publiquement

par

Sylvain MAZOYER

Le 3 Juillet 2007

Titre :

Etude des hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique ultra-
lente et non stationnaire
d'un verre mou, observée par microscopie optique

JURY

S. Ciliberto	, Rapporteur
L. Bocquet	, Rapporteur
P. Panizza	, Examineur
S. Cohen-Addad	, Examineur
C. Ligoure	, Examineur
L. Ramos	, Directeur de Thèse
L. Cipolletti	, Co-directeur

Table des matières

1	Introduction	7
2	Dynamique lente et vieillissement	11
2.1	Transition de jamming	13
2.2	Vieillissement	13
2.3	Systèmes de la matière molle	17
2.3.1	Dynamique spontanée	17
2.3.2	Dynamique lente et perturbations mécaniques	18
2.4	Modélisation	21
2.4.1	Modèle des pièges, Bouchaud <i>et al</i> , 1995	21
2.4.2	Modèle SGR, <i>Sollich et al</i> , 1997	22
2.4.3	Mouvement balistique	23
2.4.4	Modèle phénoménologique pour l'exponentielle étirée, L. Ci- pelletti <i>et al</i> 2000	25
2.5	Hétérogénéités dynamiques	26
3	Système expérimental	29
3.1	Diagramme de phase et structure microscope	31
3.1.1	Constituants	31
3.1.2	Phase lamellaire décorée de copolymères	32
3.1.2.1	Système en l'absence de copolymère	32
3.1.2.2	Système en présence de copolymère	33
3.1.3	Préparation des échantillons	35
3.2	Structure mésoscopique de la phase oignons : empilement compact de vésicules multilamellaires polydisperses	35
3.2.1	Détermination expérimentales de la structure	35
3.2.2	Aspects théoriques de l'existence de vésicules multilamellaires	37
3.3	Viscoélasticité de la phase oignon	40
3.3.1	Propriétés viscoélastiques	40
3.3.2	Effet de la température	41

3.4	Dynamique lente et vieillissement - résumé des résultats antérieurs. . .	44
3.4.1	Mise ne évidence d'une dynamique lente et non-stationnaire . . .	44
3.4.2	Comportement balistique	45
3.4.3	Viscosité effective	46
3.4.4	Synthèse	47
4	Techniques expérimentales	49
4.1	Conditions d'observation	51
4.1.1	Préparation du capillaire	51
4.1.2	Contrôle de température	51
4.1.3	Microscopie optique	54
4.1.4	Traitement des images	56
4.1.4.1	Enregistrement d'images	57
4.1.4.2	Traitements préliminaires	57
4.1.5	Conclusion sur l'observation du système	59
4.2	Image Correlation Velocimetry	60
4.2.1	Introduction	60
4.2.2	Principes et développements de la ICV	61
4.2.2.1	Evaluation du déplacement entre deux images	61
4.2.2.2	Système en translation uniforme	61
4.2.2.3	Milieu continu avec champ de déplacement inhomogène	61
4.2.3	Méthodes numériques	62
4.2.3.1	Nature des données à traiter	62
4.2.3.2	Calcul des fonctions de corrélation par Transformée de Fourier Rapide	63
4.2.3.3	Principe de la détermination du déplacement avec une précision inférieure au pixel	65
4.2.3.4	Détermination du déplacement avec une précision inférieure au pixel en 2D	68
4.2.3.5	Détermination de la direction du déplacement sub- pixel	71
4.2.4	Tests de la méthode ICV	73
4.2.4.1	Images test	73
4.2.4.2	Images test	73
4.2.4.3	Déplacements contrôlés par une table piézo à trans- lation électrique	74
4.2.5	Choix de la taille des sous-régions	74
4.2.5.1	Calcul du gradient de déplacement	75

5	Dynamique d'un gel doignons	79
5.1	Aspects temporels de la dynamique des oignons	81
5.1.1	Déplacement d'ensemble en fonction de l'âge pour un retard fixé	82
5.1.2	Déplacement relatif en fonction de l'âge pour un retard fixé . .	85
5.1.3	Déplacement carré moyen	89
5.1.4	Conclusion sur la dépendance avec l'âge du déplacement relatif	92
5.1.5	Hétérogénéités spatiales de la dynamique	93
5.2	Rôle de la température dans la dynamique	96
5.2.1	Observations préliminaires au sujet de la trempe inversée initiale	96
5.2.2	Réponse du système à une séries d'oscillations forcées et si- nusoidales de température	97
5.2.3	Mise en évidence du rôle de la température dans une expérience à température fixe imposée	99
5.2.4	Corrélation entre dynamique et fluctuations de température .	104
5.2.5	Conclusion sur la réponse du système aux variations de température 106	
5.2.6	Fluctuations carré moyennes de la température	107
6	Nature des réarrangements	113
6.1	Caractéristiques temporelles des réarrangements	115
6.1.1	Réarrangements réversibles et irréversibles	115
6.1.2	Nature des réarrangements irréversibles	116
6.1.3	Déplacement relatif en fonction du retard	120
6.1.4	Déplacements irréversibles	120
6.1.5	Evènements balistiques	123
6.1.6	Evolution de la dynamique avec l'âge	124
6.1.7	Déplacement relatif perpendiculaire	128
6.2	Caractéristiques spatiales des réarrangements	132
6.2.1	Trajectoires	132
6.2.2	Structure spatiale des champs de déplacement	135
6.2.3	Fonctions de corrélation spatiale de la dynamique, définition .	137
6.2.4	Comparaison des évènements balistiques et irréversibles	140
6.2.5	Evolution avec l'âge des fonctions de corrélation spatiale . . .	145
6.2.6	Synthèse sur la structure spatiale de dynamique	149
7	Discussion	151
7.1	Synthèse des résultats obtenus et conclusions	153
7.1.1	Déplacement d'ensemble et mise en évidence du vieillissement	153

7.1.2	Rôle de la température et déplacement carré moyen	153
7.1.3	Mise en évidence d'évènements irréversibles	154
7.1.4	Nature balistique du déplacement relatif	154
7.1.5	Hétérogénéités spatiales	155
7.2	Modélisation	155
7.2.1	Modèle simple décrivant un vieillissement exponentiel	155
7.2.2	Modèle simple de comportement balistique	156
7.3	Nature du mouvement balistique	157
7.3.1	Corrélations spatiales	157
7.3.2	Evènements intermittents et vieillissement	157
7.3.3	Corrélation avec la température des hétérogénéités temporelles	158
7.4	Rôle de la température	158
7.4.1	Arguments en faveur du rôle moteur	159
7.4.2	Arguments contre	159
7.4.3	Perspectives expérimentales	160
8	Conclusion	163

Chapitre 1

Introduction

Introduction

Si pour certaines le vieillissement est une plaie dont on se passerait bien, pour de nombreux physiciens il représente l'un des phénomènes les plus intéressants et encore assez mal compris aujourd'hui. Bien sûr ce ne sont pas l'apparition des rides, ou autres désagréments, qui passionnent tant ces physiciens, mais plutôt l'évolution au cours du temps des propriétés d'un certain nombre de matériaux. Ces matériaux sont hors-équilibre ; leurs propriétés continuent d'évoluer après leur formation au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de l'équilibre : on dit que le système vieillit. On compte parmi eux de nombreux systèmes de la matière molle, tels que les verres colloïdaux, les pâtes, mousses et émulsions, ainsi que dans la matière dure : verres de spin, verres de polymères et verres structuraux.

La dynamique des matériaux mous vitreux a été étudié de manière intense au cours de ces dernières années. La rhéologie et la diffusion de lumière dynamique ont permis d'apporter de nombreuses informations sur le comportement de ces matériaux et plusieurs caractéristiques communes ont pu être dégagées : une relaxation du système qui devient de plus en plus lente avec le temps, des comportements en loi de puissance pour les quantités observées. Mais ces études ont montré aussi des différences notables d'un système à un autre : tantôt une dynamique diffusive des particules pour certains systèmes, tantôt des particules dont le déplacement moyen augmente proportionnellement avec le temps dans d'autres, comportement que l'on appelle balistique.

Des modèles ont vu le jour : certains ont permis une description de la dynamique dans l'espace des phases (modèle des pièges), tandis que d'autres sont formulés au niveau microscopique. Pour plusieurs systèmes il a été montré que la dynamique était

due à un ensemble d'évènements localisés brefs et intermittents, montrent qu'une description en terme de déplacement moyenné dans le temps et l'espace n'est pas, en générale, suffisante.

En dépit de ces études, des nombreuses questions restent ouvertes, notamment concernant les mécanismes "moteurs" des réarrangements au sein du système.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié par microscopie optique la dynamique lente d'un verre mou, dont on savait au préalable que la dynamique avait montré des signes d'un comportement balistique et du vieillissement. Dans ce système les particules sont de taille microscopique et s'apparentent à des sphères molles très polydisperses. Ces objets, des vésicules multilamellaires, ou "oignons", ne sont pas toujours discernables individuellement. Pour ces raisons nous avons donc adopté une méthode de suivi de la dynamique qui ne nécessite pas d'identifier les particules. Cette technique, inspirée des méthodes d'étude des écoulements turbulents en mécanique des fluides se base sur la corrélation d'images et permet de mesurer des champs de déplacement "coarse-grained", tout en détectant des mouvements aussi petits que le centième de la taille des oignons.

Le premier chapitre de notre étude présente un bref état des lieux des systèmes vieillissant ainsi que les principaux résultats expérimentaux et théoriques. Nous présenterons l'ensemble des notions utiles pour voir ce qui a guidé la suite de notre étude et nous y abordons plus en particuliers les modèles et résultats concernant les comportements balistiques.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons le système étudié, ses propriétés physico-chimiques, dynamiques et mécaniques. Nous nous y intéresserons plus particulièrement aux études précédentes concernant la dynamique non stationnaire du système.

Dans le troisième chapitre nous verrons quels sont les techniques expérimentales que nous avons employées. Nous décrirons la technique de corrélation d'image que nous avons développée en adaptant des méthodes préexistantes aux particularités de notre système.

Les chapitres 4 et 5 abordent l'étude proprement dite de la dynamique du système. Dans une première partie (chapitre 4) nous nous intéresserons à une vision moyennée dans le temps de la dynamique. Nous verrons que les déformations au sein du systèmes sont hétérogènes spatialement et que ce sont ces déformations hétérogènes qui présentent les caractéristiques du vieillissement. Nous verrons aussi que la température, en fluctuant légèrement autour d'une valeur imposée, est responsable de déformations macroscopiques de notre système.

Dans une deuxième partie (chapitre 5), nous montrerons d'abord que la dynamique, vue sous cet aspect moyenné dans le temps, a les caractéristiques d'une dynamique balistique. Nous procéderons ensuite à l'étude des hétérogénéités temporelles, au cours de laquelle nous confirmerons le caractère balistique de la dynamique. Nous poursuivrons par une étude résolue spatialement de la dynamique qui nous permettra d'identifier la nature des événements au sein du système.

Dans un chapitre conclusif nous ferons une tentative de synthèse des résultats que nous avons obtenus et nous chercherons à les mettre en lien avec les études les plus récentes qui ont été faites sur les systèmes vieillissants mous.

Chapitre 2

Dynamique lente et vieillissement

Sommaire

2.1	Transition de jamming	13
2.2	Vieillissement	13
2.3	Systèmes de la matière molle	17
2.3.1	Dynamique spontanée	17
2.3.2	Dynamique lente et perturbations mécaniques	18
2.4	Modélisation	21
2.4.1	Modèle des pièges, Bouchaud <i>et al</i> , 1995	21
2.4.2	Modèle SGR, Sollich <i>et al</i> , 1997	22
2.4.3	Mouvement balistique	23
2.4.4	Modèle phénoménologique pour l'exponentielle étirée, L. Cipelletti <i>et al</i> 2000	25
2.5	Hétérogénéités dynamiques	26

2.1 Transition de jamming

Un grand nombre de systèmes, incluant les milieux granulaires, les suspensions colloïdales et les mousses, présentent des transitions de phases de l'état liquide vers un état solide désordonné hors-équilibre thermodynamique. Ces transitions sont toutes caractérisées par un point commun, qui est l'arrêt brutal de leur dynamique. Dans la phase solide désordonnée toute exploration de l'espace des phases est arrêtée et la structure désordonnée du liquide reste à peu près inchangée lors de la transition. Afin de rendre compte du comportement de ces différents systèmes, Liu et Nagel ont proposé un "diagramme de phase" unifié de la transition d'encombrement ("jamming") pour les liquides, mousses et granulaires [1]. Ce diagramme prend en compte les différentes variables pertinentes pour la transition de phase des différents systèmes : température, contrainte appliquée et densité. Nous l'avons représenté sur la figure 2.1.

Dans le plan (température, $1/\text{densité}$) on voit qu'on peut passer d'une phase liquide à une phase bloquée soit en diminuant la température, soit en augmentant la densité. Dans le plan ($1/\text{densité}$, contrainte), le système passe dans un phase 'jammed' soit en augmentant la densité, soit lorsque la contrainte appliquée diminue. Le diagramme de phase proposé par Liu et Nagel concerne les systèmes avec des interactions répulsives. Trappe *et al* ont montré que ce diagramme peut être également étendu au cas d'interaction attractives dans le cas des colloïdes [2]. Ce diagramme de phase rend ainsi compte des phénomènes d'aggrégation et de gelation. Les mêmes axes sont utilisés, à part la normalisation de l'énergie kT par l'énergie d'attraction interparticule U . Nous avons représenté le diagramme de phase pour les particules colloïdales attractives sur la figure 2.2.

2.2 Vieillissement

Le phénomène de vieillissement est un phénomène très répandu au sein de la matière condensée. On le retrouve dans des matériaux aussi divers que les verres de spin, les verres moléculaires ou polymériques, les gels colloïdaux, les pâtes, les émulsions et les mousses. Ces matériaux sont hors équilibre thermodynamique ; par conséquent leurs propriétés mécaniques ainsi que leur dynamique interne évoluent de manière continue et très lentement avec le temps : on dit que le matériau vieillit. Des expériences pionnières mettant en évidence cette évolution lente ont été réalisées par Struick sur des polymères amorphes [3]. Dans ses expériences, Struick fait passer

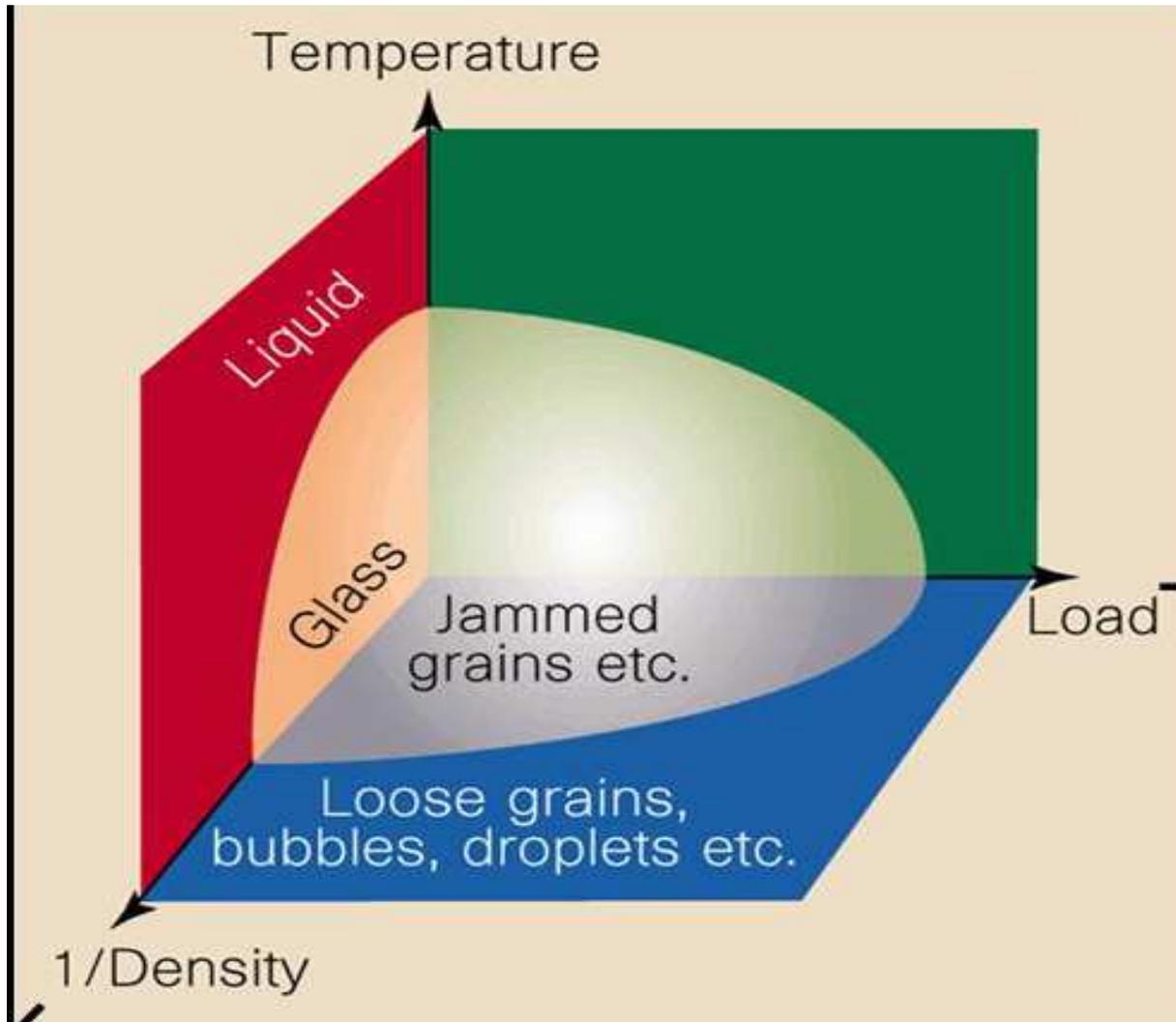
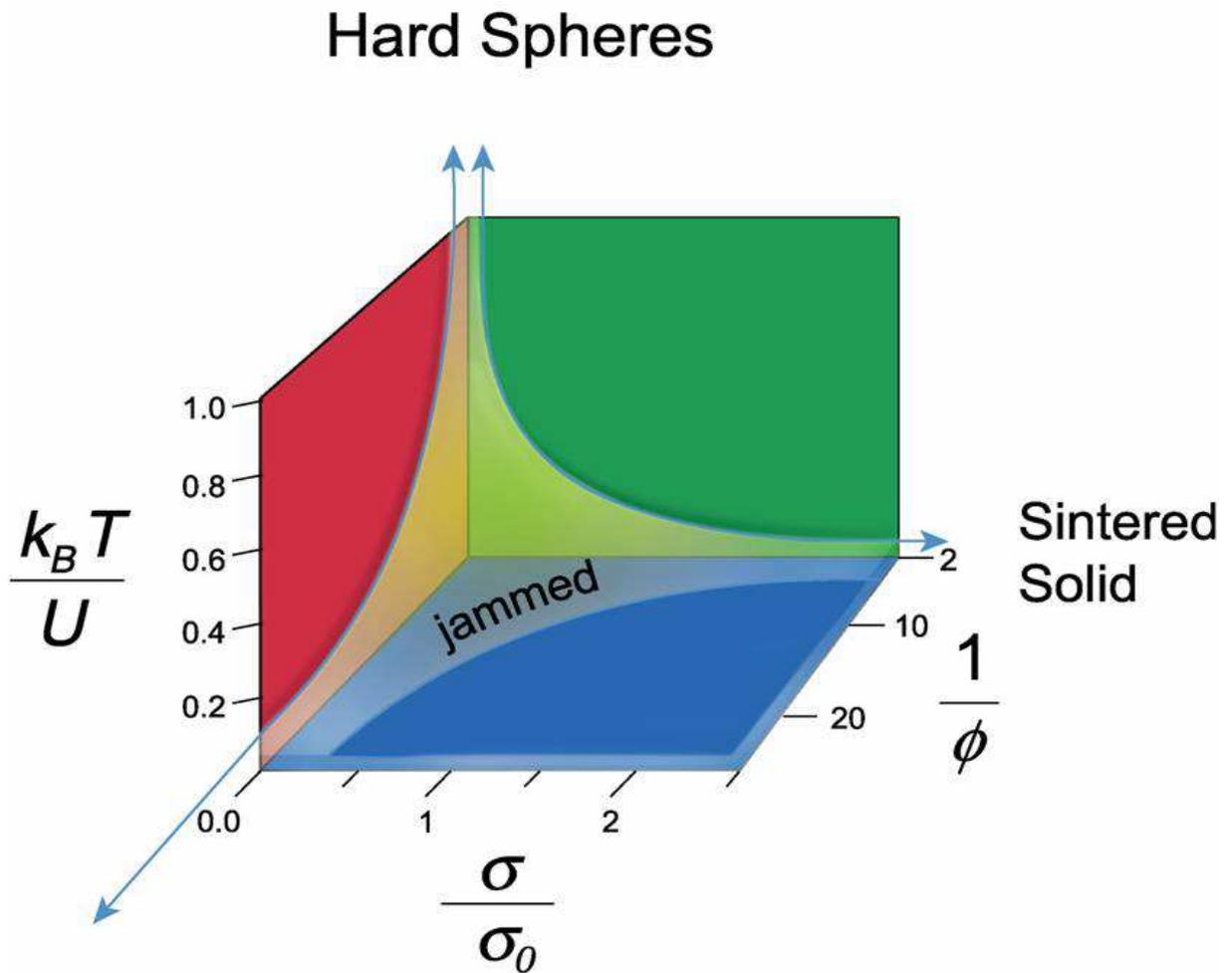


FIG. 2.1 – Diagramme de phase de "jamming" établi par Liu et al, dans un repère tridimensionnel en fonction de l'inverse de la densité, de la charge et de la température. D'après ref. [1]

un échantillon de Polychlorure de Vynil (PVC) de 90 à 40°C (respectivement au dessus et au dessous de la transition vitreuse). Au bout d'un temps t_w applique une légère contrainte dans le domaine linéaire afin de suivre l'évolution du rapport J de la déformation γ du système sur la contrainte σ appliquée, appelé complaisance : $J = \frac{\gamma}{\sigma}$. Struik observe alors que la relaxation de la déformation élastique dépend fortement du temps t_w qui a été attendu : cette relaxation est d'autant plus lente que le temps d'attente t_w aura été grand. De plus toutes les courbes se superposent lorsqu'on les trace en fonction de $\frac{t-t_w}{t_w^\mu}$ où μ est typiquement de l'ordre de 1 et dépend de la température d'arrivée. Cette expérience montre trois comportements typiques des phénomènes de vieillissement :



Irreversible Aggregation

FIG. 2.2 – Diagramme de phase pour les particules colloïdales attractives, établi par Trappe et al, dans un repère tridimensionnel en fonction de la contrainte, de l'inverse de la densité et de la température normalisée par l'énergie d'interaction. D'après ref. 2.2

- le ralentissement de la dynamique, *i.e.* l'augmentation du temps caractéristique de relaxation du système lorsque le temps t_w écoulé depuis la préparation du système, son "âge", augmente.
- le "rescaling" des courbes sur une courbe maîtresse lorsqu'on les exprime en fonction de d'une quantité faisant intervenir l'âge, telle que $\frac{t-t_w}{t_w^\mu}$: si on exprime la complaisance J en fonction de cette quantité, toutes les courbes se superposent. μ est alors appelé exposant de vieillissement.
- la variation en loi de puissance avec l'âge du temps caractéristique, τ , de la relaxation : $\tau \sim t_w^\mu$

Nous avons représenté sur la figure 2.3 les courbes de complaisance obtenues par Struicke, en fonction du temps et pour différents âges.

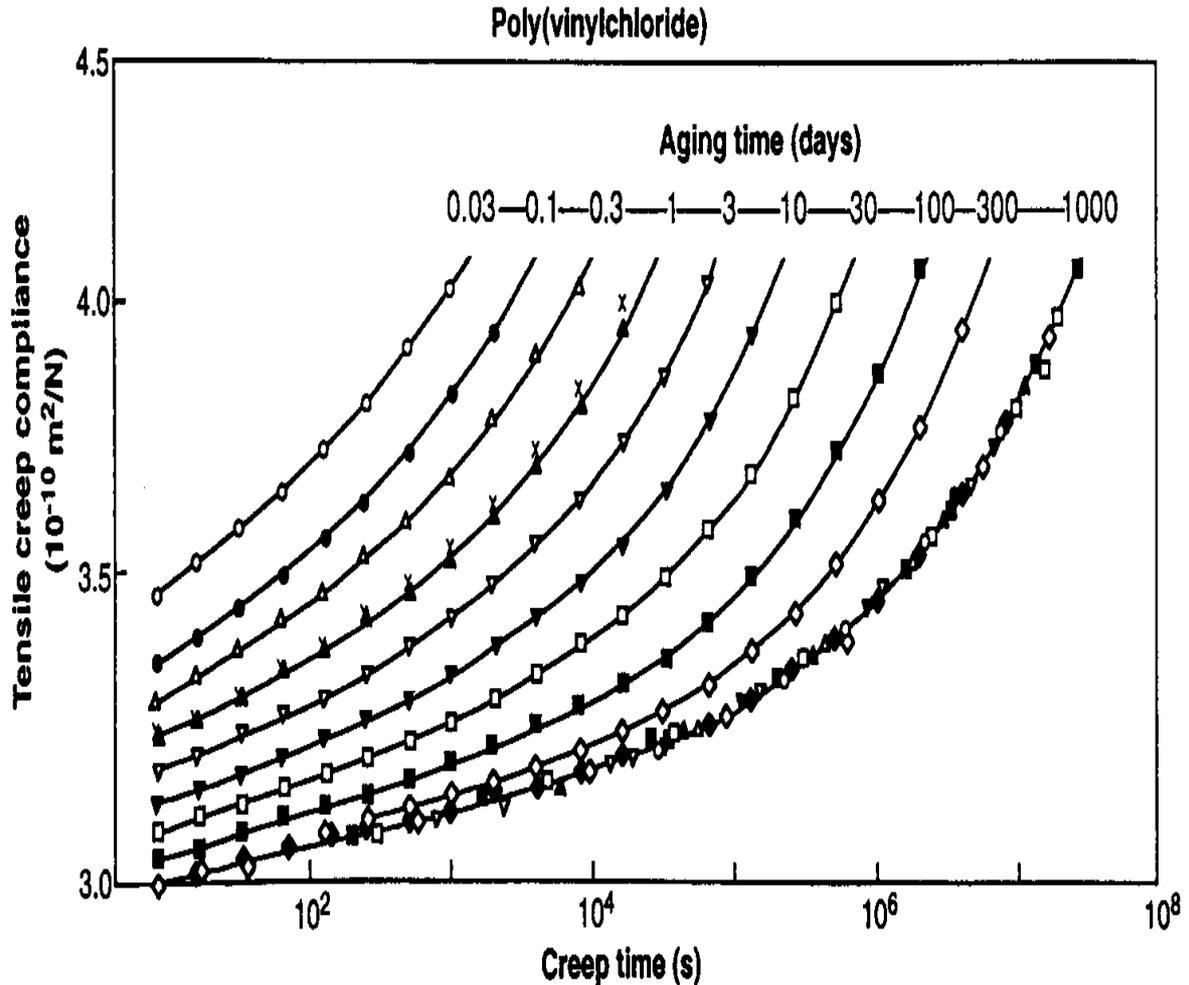


FIG. 2.3 – Courbes de complaisance $J = \frac{\gamma}{\sigma}$ en fonction du temps, pour différents âges. D'après ref. [3].

Un autre exemple classique de vieillissement est celui des verres de spin. Lorsque la température est abaissée, le système se gèle dans un état désordonné. Soumis à un champ magnétique pendant un temps t_w dès la trempe en dessous de la température vitreuse T_g , son aimantation relaxe au cours du temps [4, 5]. On observe alors les mêmes phénomènes que pour les polymères amorphes : dépendance du temps caractéristique avec l'âge t_w et "rescaling" en loi d'échelle en $\frac{t-t_w}{t_w^\mu}$ avec $\mu = 1$ pour toutes les courbes de relaxation.

2.3 Systèmes de la matière molle

La dynamique ultralente de vieillissement est un phénomène très courant en matière molle et on la retrouve dans de nombreux systèmes. Nous allons donner quelques exemples représentatifs des menées dans ce domaine.

2.3.1 Dynamique spontanée

Dans cette partie nous allons voir quels sont les systèmes de matière molle qui présente une dynamique non-stationnaire spontanée, c'est à dire en l'absence de tout apport d'énergie extérieur. Nous comptons parmi ceux là les systèmes modèle, tels que les sphères dures colloïdales et des systèmes plus complexes avec interactions attractives ou, au contraire, répulsives, les systèmes répulsifs et les systèmes attractifs par exemple. *Van Megen et al.* ont étudié par diffusion de lumière dynamique une suspension colloïdale de poly-méthyl métacrylate (PMMA) dont les interactions sont connues pour être de type sphères dures, [6]. Ces sphères dures montrent un dynamique non-stationnaire et leur temps de relaxation dépend effectivement du temps écoulé depuis l'initialisation de l'échantillon obtenue en mélangeant avec énergie. Ils ont montré aussi que pour des concentrations proches de la concentration proche de la transition vitreuse la dynamique présente une relaxation en deux temps. La figure 2.4 montre la quantité $\log_{10}(-6(qR)^{-2}\ln F_s(q, \tau))$ en fonction de τ et de $\log_{10}(\tau)$ pour des échelles de temps différentes (q est le vecteur de diffusion et R le rayon des particules). La superposition des courbes mesurées à des q différents dans cette représentation indique la nature diffusive de la dynamique, aussi bien à temps court que à temps longs.

Parmi les systèmes répulsifs un des systèmes modèles souvent utilisés est la laponite qui forme une suspension de type verre colloïdal [7, 8, 9]. *Knaebel et al* regardent le vieillissement d'une suspension de particules de laponite par diffusion de lumière dynamique (DLS) et s'intéressent à l'évolution du temps de décroissance de la fonction de corrélation $g_2(t_w, t) - 1$. Ils ont tracé cette fonction de corrélation à 2 temps pour différents âges t_w , et ont regardé le temps de décorrélation τ correspondant, comme nous l'avons représenté sur la figure 2.5. Ils ont montré que le temps caractéristique τ du système évoluait en loi de puissance avec l'âge t_w : $\tau \sim t_w^\alpha$ avec $\alpha = 1.05 \pm 0.02$.

Un autre exemple de travail sur un système répulsif est donné par *Robert et al* qui se sont intéressés à la dynamique non-stationnaire d'une suspension colloïdale de

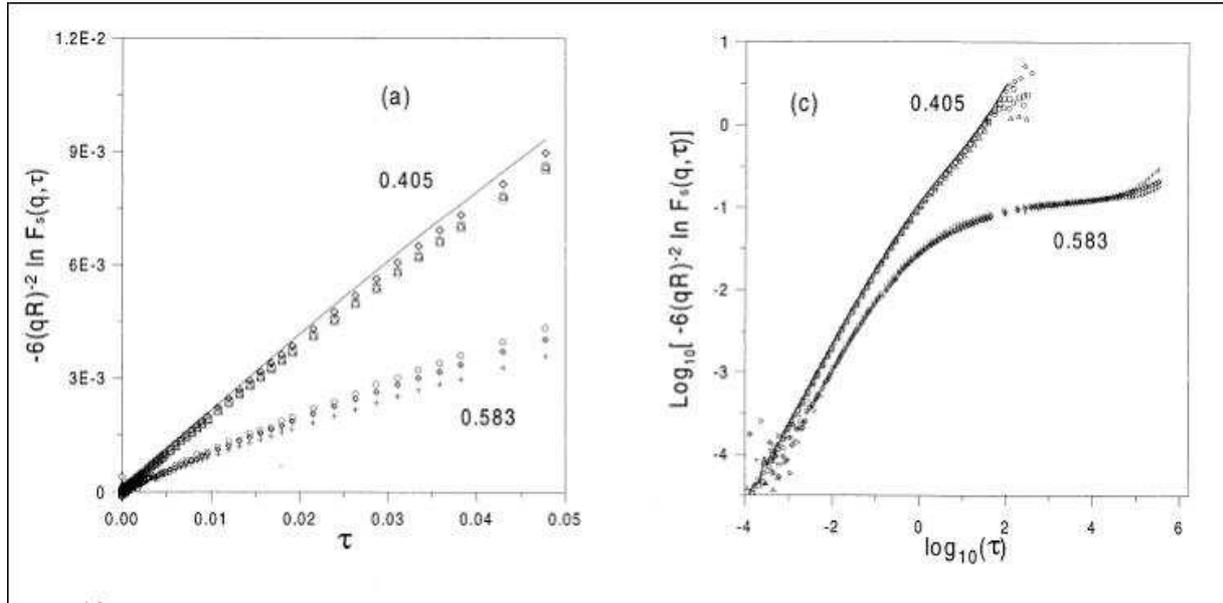


FIG. 2.4 – Déplacement carré moyen des particules (lignes) et la quantité $\log_{10}(-6(qR)^{-2} \ln F_s(q, \tau))$ pour $qR = 2.0$ (losanges), 2.9 (carrés), 3.4 (cercles) et 3.8 (triangles). Les figures a) et b) montrent le résultat sur des échelles de temps différentes. Extrait de [6]

nanoparticules magnétiques. Pour être précis il s'agit d'un verre constitué de nanoparticules magnétiques [10]. Pour cette étude ils utilisent la technique de corrélation de photons au rayons X. Une fonction de corrélation à 2 temps est définie comme dans le cas de la diffusion de lumière dynamique, et ils s'intéressent à l'évolution avec l'âge du temps caractéristique τ de décroissance de cette fonction pour différentes valeurs du vecteur Q de diffusion. Un vieillissement en loi de puissance avec l'âge est observé. De plus le temps caractéristique de décroissance τ qui dépend linéairement de l'inverse du vecteur de diffusion Q . Cette dépendance indique que la relaxation se fait avec un produit τq , homogène à l'inverse d'une vitesse, constant au cours de la relaxation. Ce type de comportement "ballistique" a été reporté dans plusieurs systèmes vitreux de la matière molle [9, 11, 12, 13] et nous en discuterons plus en détail dans la partie 2.4.3.

2.3.2 Dynamique lente et perturbations mécaniques

Pour des suspensions concentrées de particules de microgel [14], Cloitre *et al* montre qu'en appliquant au système un cisaillement de forte amplitude après avoir laissé vieillir le système pendant un temps t_w , le système se comporte à nouveau comme si il n'avait pas vieilli. La courbe de relaxation correspond à celle obtenue

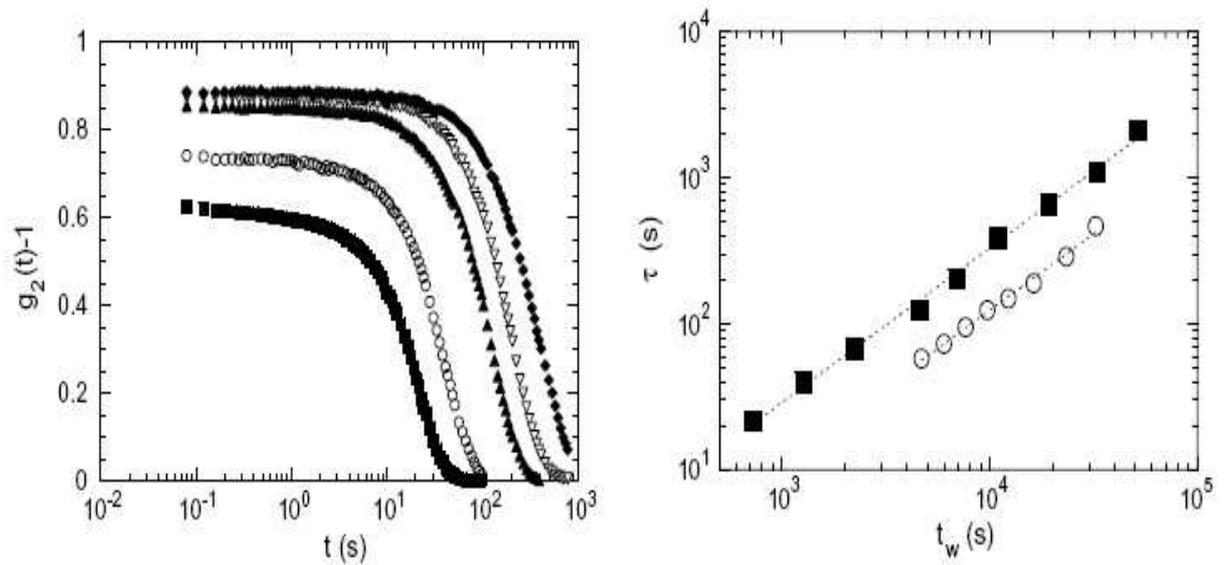


FIG. 2.5 – A gauche, fonction de corrélation $g_2(t_w, t) - 1$ en fonction de t pour différents âges t_w du système, à droite : Temps caractéristique de décorrélation τ en fonction de l'âge t_w pour des concentrations de (Carré) 3.5% et (cercle) 2.5% en laponite. Extrait de [7]

pour un temps d'attente $t_w = 0$ s. On parle alors de réjuvenation du système par le cisaillement.

Sur la base de ce constat, pour les verres colloïdaux [15], viasnoff *et al* ont regardé l'influence d'un cisaillement de plus faible amplitude sur la dynamique. La dynamique est étudiée par diffusion de lumière multispeckle et ils s'intéressent à l'évolution du temps caractéristique de décorrélation en fonction de l'âge et de l'intensité du cisaillement. Nous avons représenté sur la figure 2.6 les résultats qu'ils ont trouvés.

Nous voyons que l'amplitude du cisaillement influe sur le temps caractéristique : plus le cisaillement est fort plus le temps caractéristique est élevé. Cet effet est surtout visible au début du vieillissement et on voit que pour des temps suffisamment longs toutes les courbes se rejoignent. Par contre sur la figure c), on voit que pour une déformation imposée modérée, par exemple 2.9 % et 7.9% les temps de relaxation sont plus longs aux âges courts que pour la courbe sans déformation imposée. Cet effet un peu surprenant est désigné par le terme d' "overaging", ou survieillessement. Un phénomène analogue a pu être observé pour les mousses [16]. Cet effet a pu être compris dans le cadre du modèle des trappes de Bouchaud (voir paragraphe 2.4.1ci-dessous), en terme de repeuplement des niveaux d'énergie sous l'effet du cisaillement

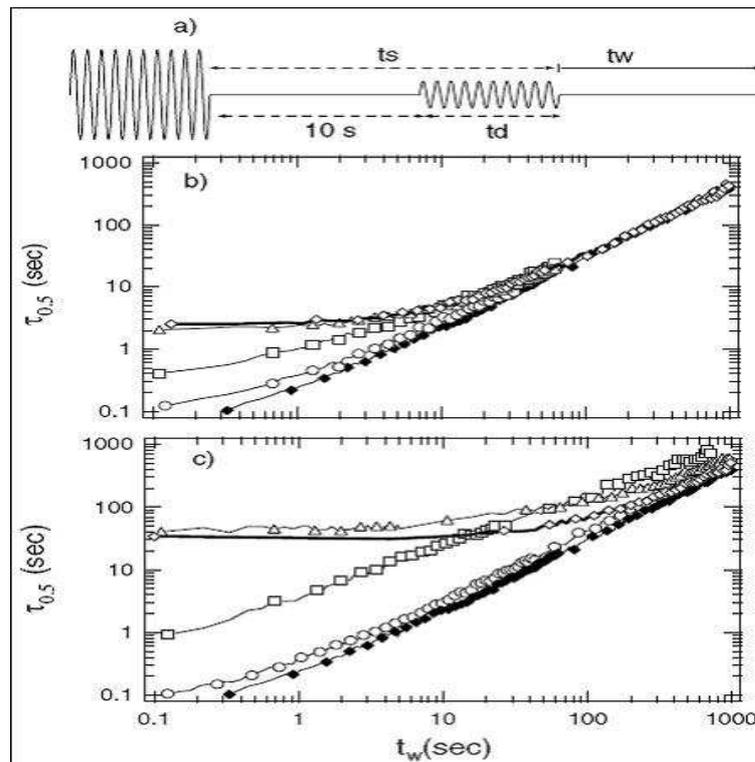


FIG. 2.6 – a) *histoire de la déformation imposée*. b) *temps de relaxation pour $t_s = 11$ s pour différentes amplitudes de déformation, 0 % (losange creux), 2.9 (triangles), 7.9 (carrés), 11.7 (cercles) et la courbe de référence (losanges pleins)*. c) *temps de relaxation pour $t_s = 110$ s avec les mêmes amplitudes de déformation* Extrait de [15]

imposé.

Hebraud *et al* ont étudié les propriétés d'une émulsion concentrée soumise à un cisaillement périodique [17]. La dynamique du système est étudiée par diffusion de lumière multiple [18], en mesurant l'écho de corrélation lorsque le système revient à une position antérieure. On mesure alors le degré de similitude entre l'état du système à des temps successifs qui correspondent à des situations macroscopiques identiques. Hebraud *et al* ont alors obtenu les résultats suivant :

On voit que la fonction de corrélation se décroît partiellement très vite puis que la corrélation reste à peu près constante. Ceci indique que seule une partie des particules se réarrangent de manière irréversible sous l'effet du cisaillement tandis que le reste revient à sa position initiale, donnant lieu à des "échos" de corrélation dont ne varie pas.

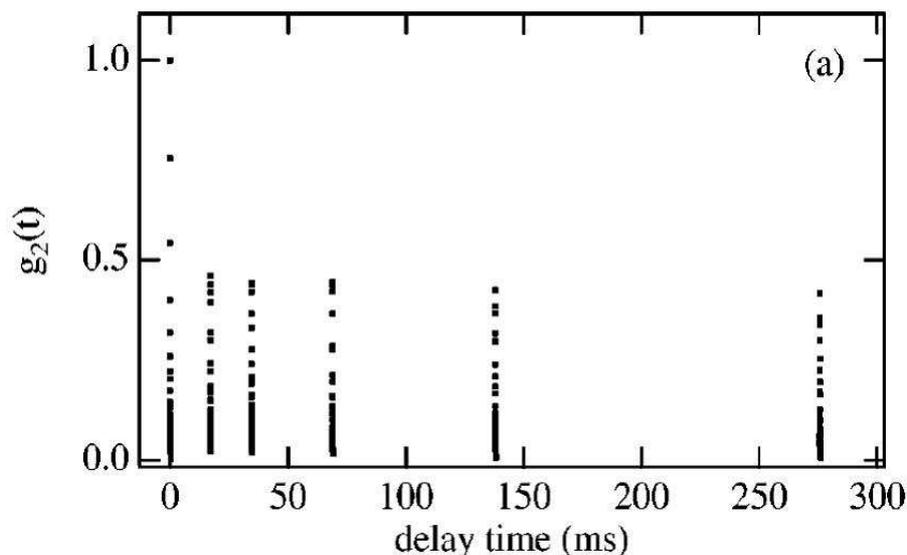


FIG. 2.7 – Fonction de corrélation normalisée pour une émulsion d’huile dans l’eau, concentrée à 85 %, soumise à un cisaillement oscillant. Extrait de [17]

2.4 Modélisation

En dépit des nombreuses expériences, une compréhension au niveau théorique du vieillissement et de certains aspects de la dynamique lente reste encore insuffisante. Dans ce paragraphe, nous exposons brièvement deux modèles de vieillissement (Modèle des pièges et ”Soft Glassy Rheology”), ainsi qu’un modèle phénoménologique pour la dynamique ”balistique” mentionnée au 2.3.1.

2.4.1 Modèle des pièges, Bouchaud *et al*, 1995

Afin de décrire et comprendre les phénomènes de dynamique ultra-lente pour les systèmes vitreux, Bouchaud *et al* ont imaginé un premier modèle phénoménologique en ramenant le comportement du système à celui d’une particule se trouvant dans un paysage énergétique complexe, et dont la dynamique est activée thermiquement. On imagine une particule piégée dans la cage créée par ses voisines, représentée par un puits en énergie de profondeur ϵ . L’activation thermique lui permet de s’en échapper. Dans une description de type champ moyen, on écrit que la dérivée temporelle de la probabilité pour qu’une particule donnée soit à l’instant t dans un puits de profondeur ϵ est la somme de deux contributions. D’une part il y a une probabilité P_{out} que la particule quitte ce puits sous l’effet de l’activation thermique. Cette probabilité est

égale au facteur de Boltzmann $e^{-\frac{\epsilon}{T}}$ que multiplie le taux de saut moyen par unité de temps Γ_0 : $P_{out} = \Gamma_0 \times e^{-\frac{\epsilon}{T}}$. D'autre part il y a une probabilité P_{in} qu'une particule se trouvant dans un autre puit s'échappe et vienne dans ce puit de profondeur ϵ . On introduit le taux moyen de sauts dans le système $\Gamma(t) = \int \Gamma_0 \times e^{-\frac{\epsilon}{T}} P(\epsilon, t) d\epsilon$, ainsi que la densité des puits de profondeur $\rho(\epsilon)$. $P_{in} = \rho(\epsilon) \times \Gamma(t)$ et l'équation d'évolution de la dynamique devient donc :

$$\frac{\partial P(\epsilon, t)}{\partial t} = P_{in} - P_{out} = -\Gamma_0 \times e^{-\frac{\epsilon}{T}} + \rho(\epsilon) \times \Gamma(t)$$

Bouchaud et al ont démontré alors que dans le cas d'une distribution de densité de puits de type $\rho(\epsilon) = \frac{1}{T_0} \times e^{-\frac{\epsilon}{T_0}}$, la température T_0 s'avère analogue à celle d'une transition vitreuse. Usuellement définie pour les systèmes vitreux, la température de transition vitreuse T_g est telle que le système adopte le comportement suivant : si la température du système est abaissée de manière suffisamment rapide à T_g le système se fige en gardant la structure désordonnée "amorphe" du liquide et devient rigide. Tandis qu'au dessus de T_g , si on a une fonction de corrélation ou de relaxation caractéristique du système, alors son temps caractéristique de décorrélacion ou de relaxation devient infiniment lent au fur et à mesure qu'on se rapproche de la température de transition vitreuse.

Dans le cas du modèle des pièges, il se trouve que lorsque $T > T_0$ l'équation 2.4.1 admet une solution à l'équilibre, avec une énergie caractéristique de profondeur des puits explorés en $\frac{2TT_0}{(T-T_0)}$. Lorsque la température diminue, $P(\epsilon, t)$ est entraînée vers des valeurs de ϵ de plus en plus grandes (soit des puits de plus en plus profonds). Une fonction de corrélation simple peut être définie et elle met en évidence un temps long de relaxation qui diverge exponentiellement à l'approche de T_0 . Lorsque $T < T_0$, l'équation n'a pas de solution normalisable : $P(\epsilon, t)$ n'atteint jamais d'état stationnaire. Les particules sont piégées dans des puits de plus en plus profonds, traduisant le fait que toute la dynamique ralentit : c'est le phénomène de vieillissement. La fonction de corrélation n'est donc pas invariante par translation dans le temps et la dynamique du système dépend de son histoire. On retrouve donc grâce à ce modèle les caractéristiques typiques d'une transition vitreuse avec T_0 comme température de transition vitreuse. Cette vision d'une particule dans un paysage énergétique complexe est une image très commode pour aborder les problèmes de dynamique lente.

2.4.2 Modèle SGR, *Sollich et al*, 1997

Un modèle plus évolué, prenant en compte l'effet d'un cisaillement appliqué a été développé en s'inspirant du modèle des pièges. Il s'agit du modèle SGR ("Soft Glassy Rheology") [19], développé par *Sollich et al*. Le système est divisé

en régions mésoscopiques et on prend en compte la déformation locale l pour chacune de ces régions. En présence d'une déformation macroscopique, la région se déforme de manière élastique (la contrainte locale est égale à kl , où k désigne la constante élastique et l'énergie élastique stockée vaut $\frac{1}{2}kl^2$). Par rapport au modèle des pièges, il y en découle deux modifications : le premier terme P_{out} prend en compte la déformation locale pour le calcul de l'énergie. On introduit alors la probabilité $P(l, \epsilon, t)$ qu'une région donnée piégée dans un puit de profondeur ϵ soit soumise à l'instant à une déformation de longueur l . Le premier terme de l'équation 2.4.1 devient donc $P_{out} = \Gamma_0 \times e^{-\frac{(\epsilon - \frac{1}{2}kl^2)}{T}}$. On ajoute aussi un troisième terme qui vient décrire la déformation des régions mésoscopique sous l'action du gradient de déformation macroscopique que l'on suppose homogène (cisaillement homogène), et qui induit des réarrangements. Il s'écrit $P_{cis} = \dot{\gamma} \times \frac{\partial P}{\partial l}$. L'équation d'évolution de la probabilité $P(l, \epsilon, t)$ devient alors :

$$\frac{\partial P(\epsilon, t)}{\partial t} = P_{in} - P_{out} + P_{cis} = -\Gamma_0 \times e^{-\frac{(\epsilon - \frac{1}{2}kl^2)}{T}} + \rho(\epsilon) \times \Gamma(t) + \dot{\gamma} \times \frac{\partial P}{\partial l}$$

La résolution de l'équation amène aux prédictions suivantes. Tout d'abord il existe une transition entre un état liquide et un état pâteux lorsque le rapport $\frac{T}{T_0}$ diminue avec une comportement non-linéaire dans la phase pâteuse. Il montre aussi que la dynamique se fige pour $\frac{T}{T_0} < 1$. Le modèle SGR permet également de décrire le comportement rhéologique du système (contrainte seuil, prévisions pour le module de cisaillement).

2.4.3 Mouvement balistique

Nous avons vu dans la partie 2.3 que certains systèmes de la matière molle présentaient ce que l'on appelle un comportement balistique. Ce comportement a été observé la première fois par *L. Cipelletti et al*, en diffusion de lumière dynamique multispeckle (MDLS) pour un gel colloïdal [11]. La diffusion de lumière permet d'extraire le facteur de structure dynamique $f(q, \tau)$ une fonction du temps et du vecteur de diffusion q . Nous avons représenté sur la figure 2.8 les résultats obtenus.

Nous voyons sur cette figure 2.8 que la décroissance du facteur de structure est plus rapide qu'exponentielle, et qu'elle dépend du produit τq . Plus précisément on a $f(\tau, q) \sim \exp(-(\frac{\tau}{\tau_f})^{3/2})$ et $\tau_f \sim q^{-1}$. Cette dépendance en q^{-2} du temps caractéristique τ_f est ce qu'on avait appelé un comportement balistique et s'éloigne des comportements courants de type diffusif, à savoir une dépendance en q^{-1} pour τ_f . Une autre particularité de la dynamique de ce système concerne l'évolution de ce

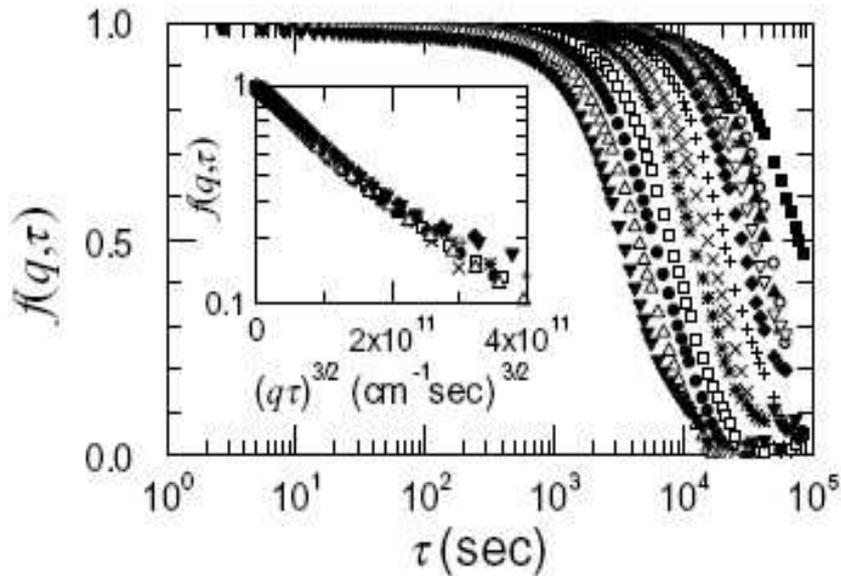


FIG. 2.8 – Facteur de structure dynamique pour un gel avec une fraction volumique de $5 \cdot 10^{-4}$. De droite à gauche q varie de 249 à 6745 cm^{-1} . En encart, $f(q, \tau)$ en fonction de $(q\tau)^{3/2}$

temps caractéristique τ_f avec l'âge t_w . A ce sujet, L. Cipelletti *et al* ont montré que pour des temps supérieurs à 10^5 s , τ_f était linéaire en t_w . Ces trois caractéristiques sont courantes pour l'ensemble des systèmes qui présentent un comportement balistique :

- Par définition d'un comportement balistique, la dépendance en $q\tau$ d'une fonction de corrélation caractérisant la dynamique (tel qu'un module ou un facteur de structure).
- un comportement de cette fonction de corrélation en exponentielle "comprimée" de la forme $\exp(-(\frac{\tau}{\tau_f})^{3/2})$.
- une dépendance du temps de relaxation en t_w^μ avec μ proche de 1.

Par la suite ce comportement 'balistique' a été observé dans d'autres systèmes tels que ceux que nous avons décrit précédemment, suspensions de particules de laponite [7, 9], dans les ferrofluides [10]. Les phases éponges [12], ainsi que dans un verre mou [13, 20].

Dans l'article [11], L. Cipelletti *et al* exposent un modèle simple phénoménologique pour expliquer la décroissance plus qu'exponentielle en $(\tau q)^{3/2}$ du facteur de structure dynamique. Nous allons maintenant rappeler ce modèle.

2.4.4 Modèle phénoménologique pour l'exponentielle étirée, L. Cipelletti *et al* 2000

Dans ce modèle qui vise à expliquer la dépendance du facteur de structure $f(\tau, q)$ en $\exp(-(\frac{\tau}{\tau_f})^{3/2})$ pour un gel colloïdal fractal, le système contient un certain nombre d'hétérogénéités de densité qui se comportent comme des forces dipolaires qui déforment le réseau. Dans le cas du gel colloïdal, la création de ces hétérogénéités serait liée par exemple à la synérèse des particules qui forment une liaison ou à la formation de nouvelles liaisons. Ce rétrécissement, empêché macroscopiquement par l'adhésion aux parois de la cellule se réalise localement et il en résulte la formation de régions de plus grande déformation aléatoirement réparties dans l'échantillon. Les hétérogénéités sont considérées comme des dipôles de force créant ainsi un champ de déformation $\delta R(r)$ proportionnel à l'inverse du carré de la distance à l'inhomogénéité, r . Pour une région de taille R_c correspondant à une hétérogénéité, L. Cipelletti *et al* supposent que la déformation $\delta R(r)$ est proportionnelle à la déformation $e(\tau)$ qu'aurait eu le système si le rétrécissement avait été possible. La taille R_c des régions est assimilée à celle des 'clusters' (agrégats) de particules qui se forment dans le gel et qui est mesurée par diffusion de lumière statique. Ils en déduisent donc que $\delta R = \alpha e(\tau) R_c^3 / r^2$ où α est une constante de proportionnalité. Pour un vecteur de diffusion q donné seules les régions s'étant déplacées d'une quantité inférieure à q^{-1} vont contribuer au facteur de structure. La distance minimale de ces régions par rapport aux hétérogénéités est donc $r_{min} = \sqrt{\alpha e(\tau) R_c^3 q}$. En supposant maintenant les hétérogénéités réparties de manière homogène dans le système avec une concentration c supposée faible, la probabilité $P(r_{min})$ pour une région d'être à une distance supérieure à r_{min} est

$$P(r_{min}) = \exp(-cr_{min}^3) = \exp[-c(\alpha e(\tau) R_c^3 q)^{3/2}]$$

Pour finir, L. Cipelletti *et al* affirment que $e(\tau) = \beta\tau$ en considération de la dynamique balistique constatée. Le facteur de structure $f(\tau, q)$ étant proportionnel à la probabilité $P(r_{min})$, on retrouve bien le comportement expérimental de ce dernier.

Bouchaud et Pitard ont repris les ingrédients physiques du modèle, notamment l'action de contraintes internes de nature dipolaire, pour développer un modèle plus formalisé [21].

Enfin Durti et Cipelletti ont montré que la dynamique de ce système n'est pas balistique qu'en moyenne : le mouvement est fortement hétérogène dans le temps, avec des réarrangements subites espacés par des périodes d'inactivité dynamique [22]

2.5 Hétérogénéités dynamiques

Les hétérogénéités dynamiques sont maintenant reconnues comme un élément fondamental de la dynamique lente des fluides 'supercooled' et des verres dans la matière condensée dure, ceci grâce à un large ensemble de travaux expérimentaux, numériques et théoriques menés durant la dernière décennie (une revue générale des hétérogénéités dynamiques peut être trouvée, par exemple, dans la référence [23]). Les observations les plus récentes des hétérogénéités dynamiques centrent leur attention sur les hétérogénéités temporelles : la coexistence de différents temps de relaxation a été identifiée comme la source des relaxations non-exponentielles observées dans les verres précédents. Les hétérogénéités spatiales sont souvent invoquées comme l'origine physique la plus probable de cette coexistence (voir et les références dedans). D'importants travaux expérimentaux et numériques ont montré que la dynamique des verres précédents est hétérogène spatialement, et que les hétérogénéités spatiales sont reliées à la nature coopérative de la dynamique lente. La coopérativité joue un rôle dans de nombreuses théories récentes, où la transition vitreuse est vue comme une transition dynamique (par opposition à une transition thermodynamique), dirigée par la divergence de la taille des régions qui accompagne les réarrangements coopératifs. En suivant cette approche, des analogies ont pu être faites avec les phénomènes critiques, la longueur de corrélation statique de ces derniers étant remplacée par une longueur de corrélation dynamique appropriée.

Expérimentalement, les matériaux mous offrent une opportunité unique d'étudier dans le plus grand détail les hétérogénéités spatiales et temporelles dans les fluides 'supercooled' et les verres, car les échelles de longueur et de temps pertinentes sont plus facilement accessibles que pour les systèmes de la matière condensée dure. La plupart des expériences sont réalisées en utilisant la microscopie confocale résolue dans le temps ou des techniques de diffusion de lumière introduites récemment et qui permettent de mesurer les hétérogénéités temporelles.

D'autres caractéristiques importantes du vieillissement au sein de certains matériaux ont été dégagées par *E. Weeks et al.* qui ont étudié un verre colloïdal par microscopie confocale [24]. La microscopie confocale leur a permis d'étudier la dynamique du système en 3 dimensions et de regarder ainsi le comportement des particules dans les cages créées par leurs voisines. Ils montrent deux effets importants. Tout d'abord les particules passent la plupart du temps dans les cages créées par leurs voisins, et se réarrangent sur de longues distances uniquement aux cours d'événements très brefs pendant lesquels elles changent de cage. L'autre point important est que les particules qui se déplacent le plus vite le font de manière collective. En effet en regardant la distribution spatiale des vitesses ils montrent les particules qui bougent le plus vite forment des agrégats connectés comme on peut le voir sur la figure 2.9.

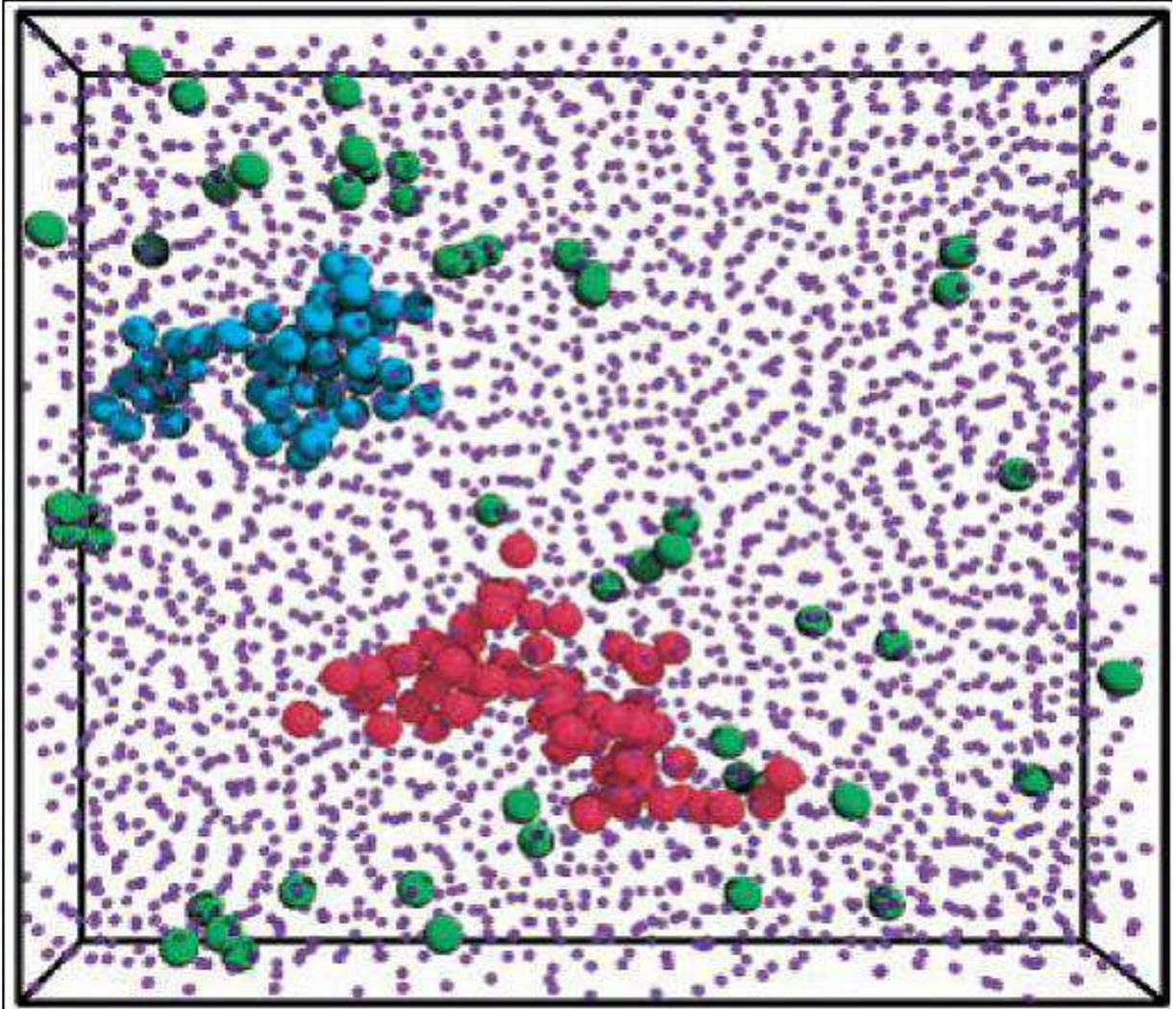


FIG. 2.9 – *Position des particules les plus rapide (grosses sphères) et des plus lentes (petites sphères). La taille réelle des particules est celle des grosses sphères. Les particules les plus rapides ont un déplacement supérieur à $0.67 \mu\text{m}$.*

Les hétérogénéités dynamiques ont aussi été mesurés par d'autres techniques et d'autres systèmes. Un comportement fortement intermittent a été observé dans le signal diélectrique d'un verre de laponite [25]. Par conséquent la distribution de probabilité du signal de la tension mesurée lors de ces expériences montre un comportement non-gaussien, avec une queue grossièrement exponentielle. L'origine microscopique de ces événements reste à élucider. Des tentatives pour mesurer le comportement intermittent dans la réponse rhéologique du même système en utilisant un rhéomètre à déformation imposée nulle [26] n'ont pas encore été créditée de succès.

Chapitre 3

Systeme experimental

Sommaire

3.1	Diagramme de phase et structure microscope	31
3.1.1	Constituants	31
3.1.2	Phase lamellaire décorée de copolymères	32
3.1.3	Préparation des échantillons	35
3.2	Structure mésoscopique de la phase oignon : empilement compact de vésicules multilamellaires polydisperses	35
3.2.1	Détermination expérimentales de la structure	35
3.2.2	Aspects théoriques de l'existence de vésicules multilamellaires	37
3.3	Viscoélasticité de la phase oignon	40
3.3.1	Propriétés viscoélastiques	40
3.3.2	Effet de la température	41
3.4	Dynamique lente et vieillissement - résumé des résultats antérieurs.	44
3.4.1	Mise en évidence d'une dynamique lente et non-stationnaire	44
3.4.2	Comportement balistique	45
3.4.3	Viscosité effective	46
3.4.4	Synthèse	47

3.1 Diagramme de phase et structure microscope

3.1.1 Constituants

Le système est constitué d'un tensioactif cationique, le Chlorure de Cétyl Pyridinium (CpCl) et d'un cotensioactif, l'octanol (Oct). La figure 3.1 représente les formules semi-développées du CpCl et de l'octanol.

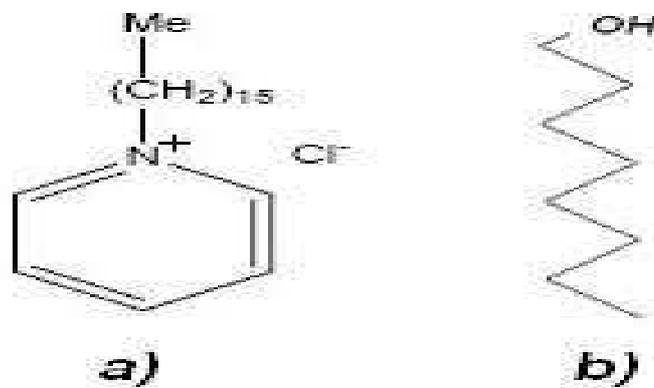


FIG. 3.1 – Formule semi-développée a) du Chlorure Cétyl Pyridinium (CpCl) b) de l'octanol.

Ces deux composés sont dilués dans l'eau salée avec une concentration en NaCl égale à $[\text{NaCl}] = 0.2 \text{ M/L}$. Le polymère triblocs est un symperonics F68 (Serva) [27], de formule :



où EO désigne l'oxyde d'éthylène et PO l'oxyde de propylène. Il s'agit d'un produit commercial que nous utilisons tel qu'il est fourni. Dans la suite nous le désignerons souvent par le terme copolymère. Le rayon de gyration d'une queue PEO est $R_G = 19 \text{ \AA}$.

Nous l'avons représenté en formule semi-développée sur la figure 3.2.

Cette molécule est amphiphile. Les chaînes extérieures PEO (Poly-oxide d'éthylène) sont hydrophiles tandis que la chaîne centrale PPO (Poly-oxide de propylène) est hydrophobe à température ambiante, et hydrophile à faible température (en dessous de 10°C environ). A une température inférieure à 10°C le copolymère est entièrement hydrophile et le F68 est libre en solution aqueuse. Lorsque la température passe au dessus de 10°C , le PPO devient hydrophobe. Le F68 se comporte donc comme

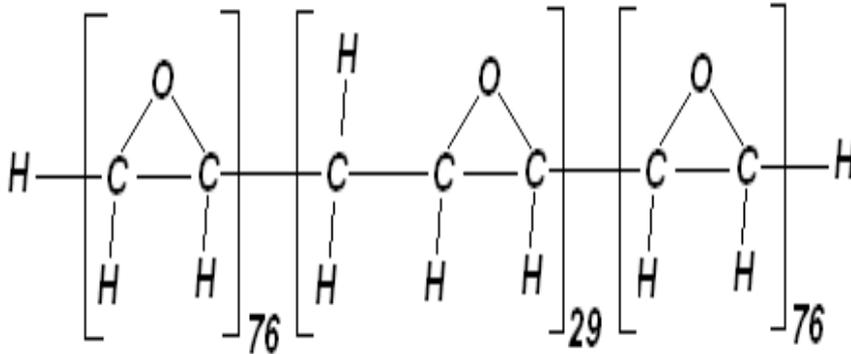


FIG. 3.2 – Formule semi-développée du Symperonics F108.

une molécule amphiphile : en l'absence d'autres constituants le F68 forme alors des petits agrégats sphériques (micelles) dans l'eau. Lorsque la concentration en F68 augmente, des phases cristal liquides de symétrie variée peuvent apparaître. En présence d'une phase organique le F68 se positionne à l'interface entre les deux phases : le PPO se place dans la phase organique tandis que le PEO reste dans la phase aqueuse.

3.1.2 Phase lamellaire décorée de copolymères

3.1.2.1 Système en l'absence de copolymère

Le comportement de phase et les interactions microscopiques du système ont été méticuleusement étudiée par F.Castro-Roman, G.Porte et C.Ligoure [27]. Les auteurs ont fait varier les différentes concentrations en surfactant et copolymère. Nous allons tout d'abord regarder ce qu'ils ont trouvé lorsqu'on utilise seulement le mélange CpCl et octanol dans l'eau salée, sans ajouter de copolymère.

Dans ce cas le CpCl et l'octanol s'autoassemblent en solution aqueuse pour former ce qu'on appelle des bicouches. Une bicouche est un assemblage organique constitué de deux monocouches où les molécules organiques sont alignées côte à côte les unes des autres. Les têtes hydrophiles sont toutes du même côté et les queues hydrophobes de l'autre. Dans une bicouche, les parties hydrophobes des deux couches se font face tandis que les parties constituées des têtes hydrophiles de chacune sont dans l'eau. La situation est représentée sur la figure 3.3 (sur cette figure le copolymère

adsorbée sur les bicouches a lui aussi été représenté). Castro-Roman *et al.* ont mesuré l'épaisseur d'une bicouche sans ajout de copolymère par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ; celle ci est de $\delta = (2,64 \pm 0.05)$ nm.

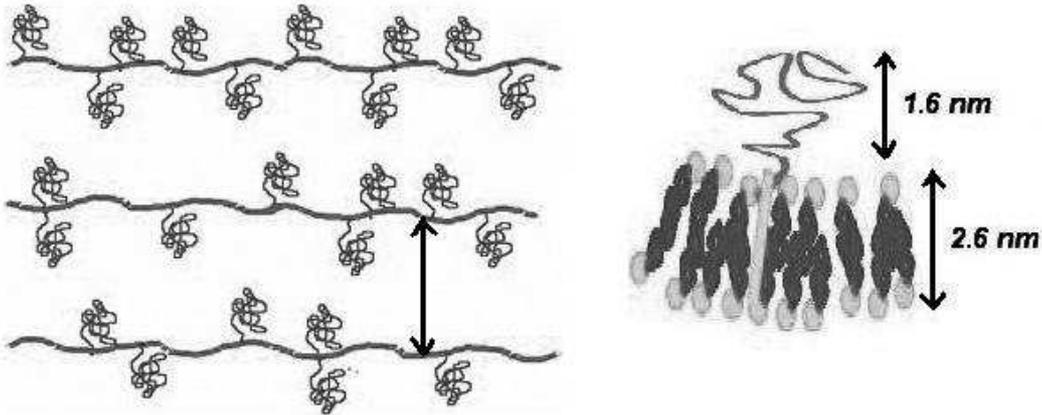


FIG. 3.3 – Schéma descriptif d'une bicouche(droite) et d'une phase lamellaire (gauche).

Lorsque la concentration en bicouche est suffisamment élevée, le système forme une phase lamellaire. Dans une phase lamellaire, les bicouches sont empilées régulièrement dans l'espace. La distance entre bicouches est constante, elle est appelée pas lamellaire et ne dépend que de la fraction volumique en bicouche dans l'eau. Une phase lamellaire est représentée schématiquement sur la figure 3.3. Une telle phase est désignée par le terme L_{α} .

3.1.2.2 Système en présence de copolymère

Castro-Roman *et al.* ont établi le diagramme de phase du système CpCl/Octanol/F68 à 20° C en fonction de deux paramètres, α et Φ . α représente le rapport entre la masse de copolymère (F68) et la masse de tensioactif plus cotensioactif (CpCl+octanol) :

$$\alpha = \frac{M_{F68}}{M_{oct} + M_{CpCl}}$$

et Φ désigne le rapport entre la masse de membrane (Octanol+CpCl) et la masse totale :

$$\Phi = \frac{M_{oct} + M_{CpCl}}{M_T}$$

Dans cette étude le rapport massique entre l'Octanol et le CpCl a été fixé à $\frac{M_{Oct}}{M_{CpCl}} = 0.95$ qui est le rapport que nous avons aussi choisi. La figure 3.4 montre le diagramme de phase obtenu par F.Castro-Roman *et al.*.

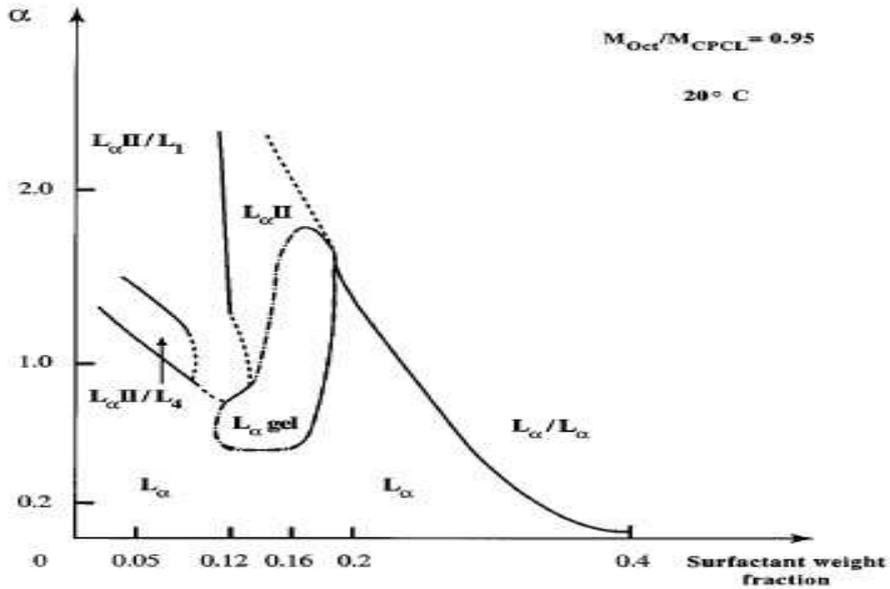


FIG. 3.4 – Diagramme de phase établi par F.Castro-Roman *et al.* pour le système CpCl/Oct/F68 en fonction du rapport en masse de surfactant sur la masse de membrane, α , et du rapport en masse de membrane sur la masse totale, Φ .

Nous allons maintenant commenter ce diagramme de phase. Comme nous le voyons l'ajout de copolymères (F68) a une influence importante sur la phase dans laquelle se trouve le système. Lors de l'ajout du copolymère F68 à 20° C, le bloc central PPO s'adsorbe sur la membrane tandis que les deux blocs externes hydrophiles PEO restent gonflés dans l'eau et décoorent la bicouche, voir figure 3.3. Nous voyons que pour des faibles valeurs de α la phase L_α est préservée.

En revanche lorsque la quantité de copolymère augmente, de nouvelles phases apparaissent : une phase notée $L_{alphaII}$, qui correspond à la coexistence de crystalites lamellaires et de vésicules multilamellaires et des mélanges biphasiques $L_{alphaII}/L_1$ et $L_{alphaII}/L_4$, où L_1 désigne une phase micellaire et L_4 une phase de vésicules unilamellaires. Lorsqu'on ajoute le copolymère la situation dépend alors de la température. A basse température ($< 10^\circ$ C) le copolymère reste dans l'eau mais lorsque α augmente on constate l'apparition de nouveaux domaines, où le système passe par d'autres types de phase : $L_{alphaII}$ (avec coexistences de crystalites lamellaires et de vésicules multilamellaires, dont nous donnerons la description par la suite) et L_4 (vésicules unilamellaires) et L_1 (micelles). Par ailleurs F.Castro-Roman *et al.*

ont montré que l'ajout de copolymère induit aussi un durcissement du système. Il existe notamment une phase qu'ils appellent $L_\alpha gel$ dans laquelle le système a les propriétés mécaniques d'un gel mais préserve une structure lamellaire. C'est donc dans cette phase $L_\alpha gel$ que se trouve notre système. Pour notre étude nous avons fixé la composition telle que $\alpha = 0.8$ et $\Phi = 16\%$, qui correspond à la phase gel du diagramme de phase de F.Castro-Roman *et al.*.

3.1.3 Préparation des échantillons

L'échantillon est préparé de la manière suivante. Tout d'abord on introduit le surfactant CpCl et le copolymère F68 dans de l'eau salée avec une concentration de chlorure de sodium de 0.2 mol/l. On laisse alors le mélange à 30° C pendant un jour ou deux. La solution est alors opaque et les polymères totalement dissouts.

On ajoute ensuite l'octanol et on met la solution à une température bien inférieure à 10 °C (4-6 °C). Après une journée l'octanol est dissout et la solution a un aspect laiteux et fluide à cette température. A la température ambiante l'échantillon devient transparent et a les propriétés viscoélastiques d'un gel. Dans notre cas α et Φ sont fixés respectivement à 0.8 et 16%. Pour cette composition le pas lamellaire est de 16 nm.

3.2 Structure mésoscopique de la phase oignons : empilement compact de vésicules multilamel-laires polydisperses

3.2.1 Détermination expérimentales de la structure

Dans les conditions de concentration que nous avons choisies le système se trouve dans une phase ayant les propriétés d'un gel comme l'ont montré F.Castro-Roman *et al.*. Il s'avère qu'en fait à température ambiante le système n'est plus constitué de cristallites lamellaires mais de vésicules multilamellaires, aussi appelés oignons. Dans un vésicule unilamellaire une bicouche s'est recourbée sur elle-même pour former une sphère. Dans un vésicule multilamellaire, les bicouches se sont recourbées les unes sur les autres pour former une succession concentrique de vésicules unilamel-laires, emboîtées les unes à l'intérieur des autres à la manière des poupées russes. La distance entre bicouches dans les oignons est constante et égale au pas lamellaire.

La phase gel que nous étudions est constitué d'un empilement compact d'oignons polydisperses, de sorte que la fraction volumique d'oignons est égale à 1. Une

représentation schématique est montrée figure 3.5. Nous décrivons brièvement ici les différentes propriétés expérimentales de cette structure.

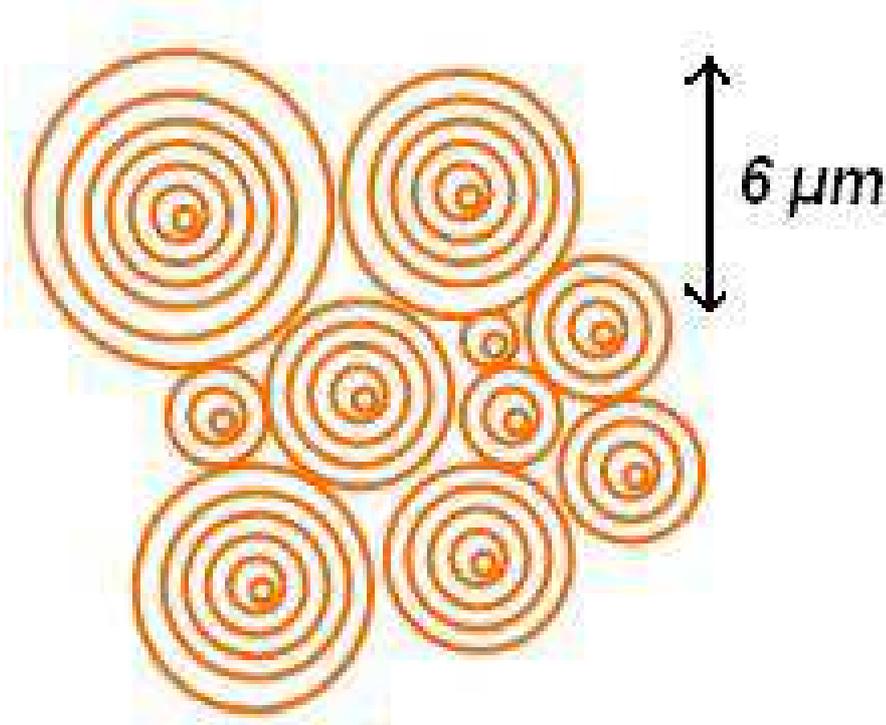


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la phase oignon : elle est constituée d'un empilement compact de vésicules multilamellaires polydisperses.

La figure 3.6 montre une phase oignons observée par microscopie à contraste interférentiel ($\phi = 16\%$, $\alpha = 0.8$).

Bien que les oignons soient peu discernables à l'oeil, il est quand même possible de voir qu'ils ont l'air très polydisperses et on peut noter la présence de gros oignons sur lesquels la croix de biréfringence est très nette. Afin de discerner plus clairement la structure, la figure 3.7 montre des oignons observés de manière similaire à l'interface entre le gel et de l'eau. Cette figure, sur lesquels les oignons sont beaucoup plus visibles, confirme d'une part que le gel est constitué d'objets sphériques individuels (les oignons) et d'autre part que les oignons sont très polydisperses. A droite nous pouvons voir les oignons à l'interface entre le gel et l'eau se détacher du gel pour aller dans l'eau.

Afin de déterminer les caractéristiques spatiales des oignons, L.Ramos *et al.* ont procédé à des études en diffusion de lumière statique des oignons[28]. La figure 3.8 montre l'intensité diffusée aux petits angles, tracé en fonction du vecteur de diffusion q , pour q variant entre 8.10^2 - 2.10^5 cm^{-1} , pour l'échantillon que nous étudions ici.

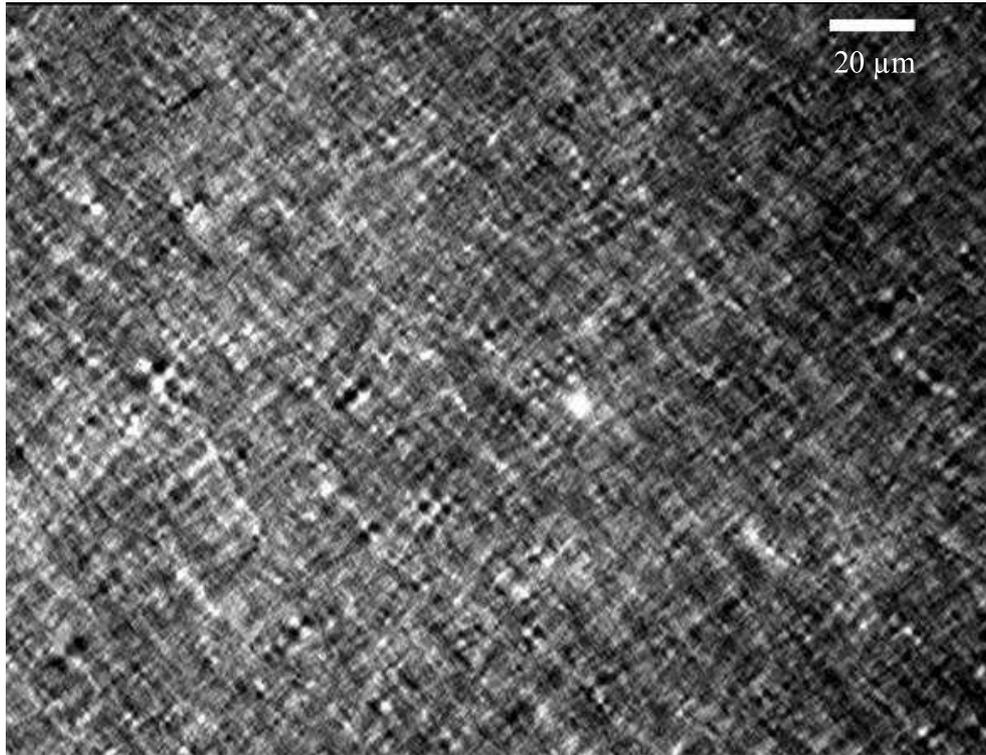


FIG. 3.6 – Gel d'oignons observé par microscopie à contraste interférentiel, $\phi = 16\%$ et $\alpha = 1$.

Nous voyons que l'intensité diffusée aux petits angles présente un plateau pour les petites valeurs de q , ($q < q_c = 10^4 \text{ cm}^{-1}$), suivi d'une décroissance en loi de puissance à partir d'un vecteur q correspondant à une longueur de $6 \mu\text{m}$. Le plateau signifie qu'il n'y a pas de taille caractéristique du système au dessus de $6 \mu\text{m}$, indiquant ainsi la taille des plus gros oignons.

3.2.2 Aspects théoriques de l'existence de vésicules multilamellaires

Les vésicules multilamellaires ont été observés pour la première fois en 1992 par O.Diat *et al.* dans les phases lamellaires de tensioactifs en appliquant un cisaillement à ces dernières [29, 30]. Les oignons ainsi formés sont monodisperses et leur taille dépend du cisaillement imposé. De plus ils sont dans une situation hors équilibre car en l'absence de cisaillement le système reprend une structure constituée de cristallites lamellaires. D'autres cas ont été observés par la suite sur d'autres phases lamellaires, encore en ajoutant de l'énergie (ultrason, champs électriques) [?]. La question de l'existence d'oignons à l'équilibre thermodynamique est une question ouverte. Dans le cas de vésicules unilamellaires des expériences ont montré la possibilité de leur

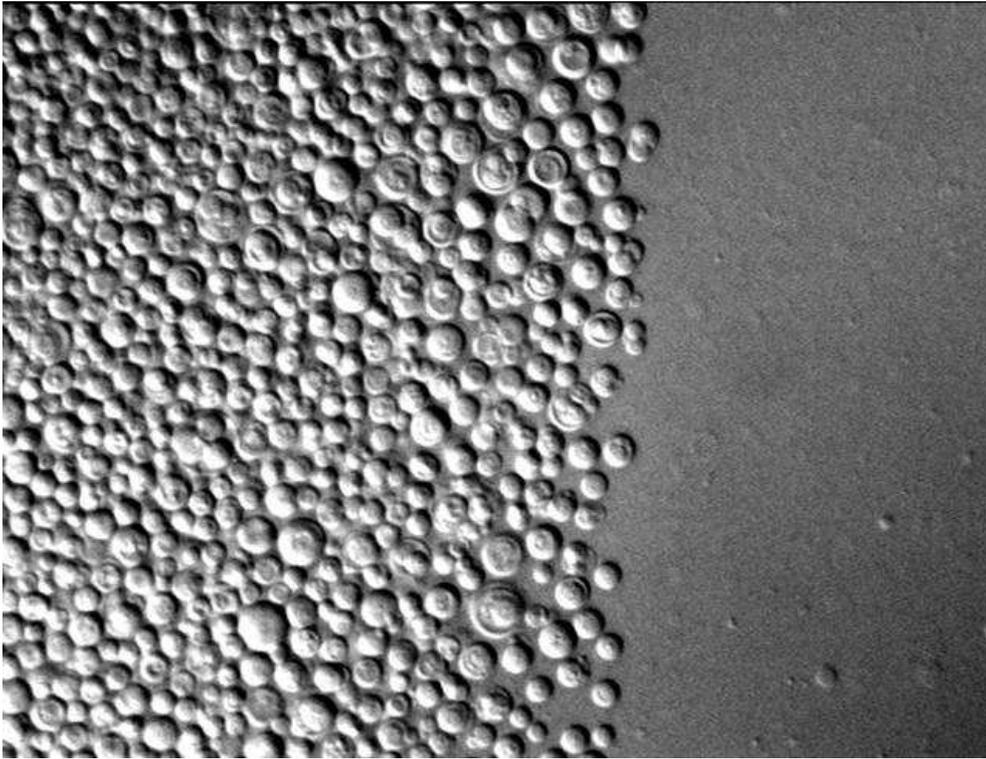


FIG. 3.7 – Gel d'oignons en présence d'eau observé par microscopie à contraste interférentiel, $\phi = 16\%$ et $\alpha = 1.6$.

existence à l'équilibre [?], les théories évoquent une compétition entre l'entropie de mélange et l'énergie de courbure des vésicules. La formation de vésicules multilamellaires est encore un sujet très controversé à ce jour. Les mécanismes proposés pour la formation d'oignon à partir d'une phase lamellaire évoquent tantôt une compétition entre énergie interfaciale et énergie élastique, tantôt font intervenir une courbure gaussienne négative. Dans ces conditions les théories peuvent prédire aussi une stabilité pour les vésicules multilamellaires dans des régimes dilués ou semi-dilués.

En ce qui concerne l'existence d'une phase oignon à l'équilibre dans un système constitué d'une phase lamellaire pure, tel que celui que nous utilisons, celle-ci a été démontré par L.Ramos *et al.* dans la référence [28]. Nous allons maintenant discuter de la nature de cette phase oignon. Ils montrent qu'en présence d'un module de courbure gaussien suffisamment négatif et une distribution particulière de taille des vésicules, on obtient une phase oignon stable.

L.Ramos *et al.* ont montré que, en ne calculant que l'énergie de courbure, il était possible de prédire l'existence d'une phase oignon à l'équilibre thermodynamique. L'énergie de courbure d'un bicouche dépend d'un terme de courbure moyenne, et d'un terme de courbure gaussienne à partir de l'élasticité de courbure de Helfrich.

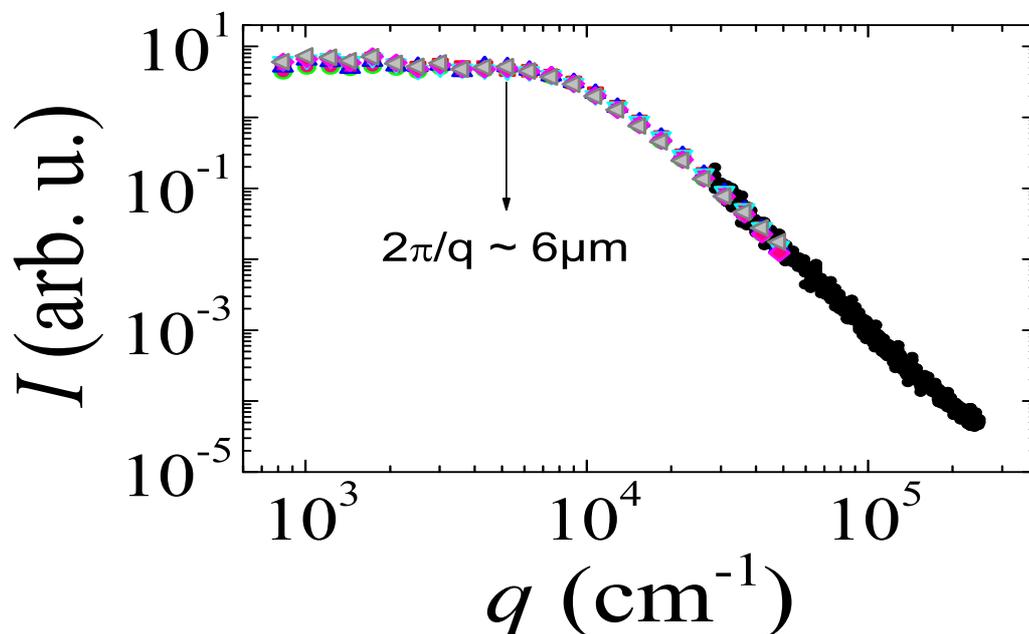


FIG. 3.8 – Intensité diffusée $I(q)$ aux petits angles en fonction du vecteur de diffusion q en représentation Log-Log, mesuré en diffusion de lumière statique par L.Ramos et al..

Au 1er ordre, l'énergie de courbure d'une vésicule unilamellaire, est indépendante de son rayon et ne dépend que des constantes de courbure moyenne, respectivement K et \bar{K} :

$$F_{vesicule} = 2K + \bar{K}$$

Ainsi lorsque \bar{K} est suffisamment négatif, $2K + \bar{K}$ peut être négatif, et la formation de vésicules est favorable énergétiquement.

A forte concentration en bicouches, comme c'est le cas lorsque considère une phase lamellaire pure, si la formation de vésicules est favorable, alors on pourrait s'attendre à former soit un grand nombre de très petites vésicules ou des vésicules multilamellaires. Dans tous les cas, on formera des objets de petites taille (rayon pas très grand devant l'épaisseur de la bicouche pour lesquels un développement au 1er ordre n'est plus valable).

Dans [28] les auteurs prennent donc en compte les termes non linéaires dans l'élasticité de courbure. De plus ils prennent en compte le fait que si une phase onion existe la fraction volumique des vésicules multilamellaire est égale à 1, d'où la nécessité d'avoir une distribution de taille très large de manière à remplir l'espace. La dis-

tribution d'encombrement qui vérifie cela est une distribution apollonienne, telle que le nombre de sphères de rayon R , $n(R) \sim (\frac{R}{d})^{D_A}$, avec d , la taille des plus petites sphères et D_A l'exposant fractal estimé par simulation de l'ordre de 3.45. En conjuguant l'expression de l'énergie élastique non linéaire d'un oignon et la distribution d'encombrement apollonienne, *Ramos et al.* calcule le diagramme de phase du système et montre qu'une phase consistué d'un empilement apollonien d'oignon peut être à l'équilibre thermodynamique. Ces résultats théoriques ont été comparés avec les résultats expérimentaux pour des lamellaires décorés de copolymères. En effet des résultats théoriques antérieurs ont montré que l'ajout de copolymère amphiphyle induisait une chute de $K + \overline{K}$ qui pouvait devenir négatif. La comparaison du modèle théorique avec les expériences donnent de bons accords quantitatifs.

3.3 Viscoélasticité de la phase oignon

3.3.1 Propriétés viscoélastiques

Les propriétés mécaniques du gel d'oignons ont été étudiés par *L.Ramos et al.*, [28] par des techniques de rhéologie. Il s'agit d'un gel viscoélastique. Pour sonder ses propriétés mécaniques *L.Ramos et al.*, le module élastique au plateau G_0 est mesuré par rhéologie en fonction des paramètres α et ϕ définis dans la partie 3.1.2. Ils ont étudié le comportement du système en le cisillant à une fréquence variable et ont regardé le comportement du module élastique G' et du module de perte G'' en fonction de la fréquence f pour une température de 20° C. La dépendance de G' et G'' est montrée figure 3.9. Pour cette figure les paramètres ϕ et α sont différents de ceux que nous utilisons, ici $\alpha = 0.6$ et $\phi = 16\%$.

Nous voyons que le module élastique G' prend des valeurs de l'ordre de la centaine de Pascals, tandis que le module de perte G'' est de l'ordre de la dizaine de Pascals, soit un ordre de grandeur plus petit. On voit aussi qu'ils dépendent tous deux peu de la fréquence. On obtient ce qu'on appelle le plateau du module élastique en regardant la limite du module élastique lorsque f tend vers 0 Hz. pour l'échantillon que nous avons étudié ici ($\alpha = 0.6$, $\phi = 16\%$), $G_p = 300$ Pascal.

Dans ce type d'échantillons, le module au plateau peut se modéliser très simplement. L'existence d'un module élastique vient du fait que les oignons sont empilés de manière compacte et qu'ils sont élastiques. Par élastique on entend que les déformer a un coût énergétique. L'élasticité d'un gel d'oignons est formellement analogue à celle d'une émulsion concentrée pour laquelle $G_p \sim \frac{\gamma}{R}$ où R est la taille des gouttes et γ la tension de surface. Ce résultat vient du fait que le coût énergétique à déformer

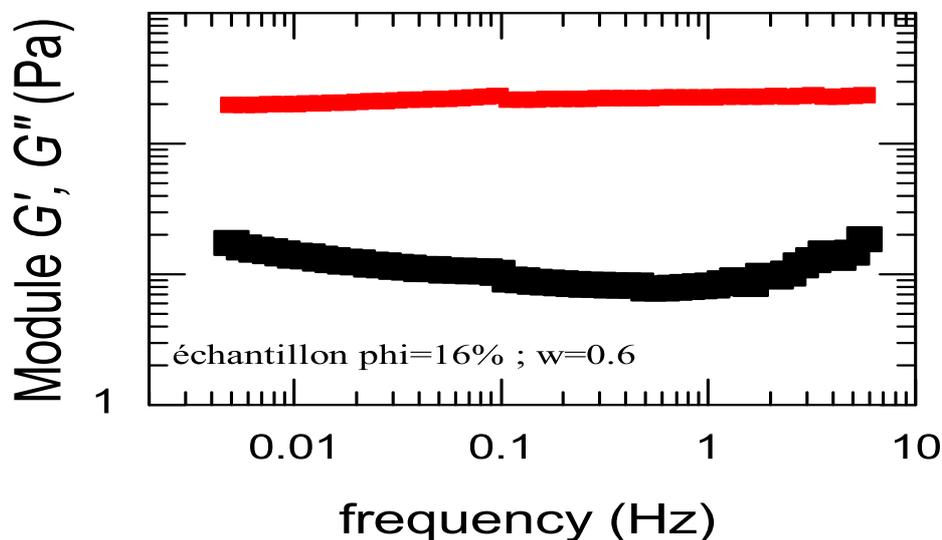


FIG. 3.9 – Modules élastique G' en gris et de perte G'' en noir, en fonction de la fréquence.

une goutte varie comme γR^2 . Déformer un onion coûte de l'énergie due à l'élasticité de la phase lamellaire qui le compose. Or, il a été montré que le coût énergétique pour déformer un oignon de rayon R varie comme $\gamma_{eff} R^2$ où $\gamma_{eff} = \sqrt{K_L B}$ tension de surface effective, qui dépend des constantes élastiques de courbure K_L et de compression B de la phase lamellaire [31]. Ainsi, par analogie avec les émulsions, $G_p \sim \frac{\gamma_{eff}}{R}$. Dans le cas d'une distribution non uniforme de taille, il suffit de moyenner sur la distribution de tailles pour trouver une expression analytique simple pour le module élastique de la phase oignon.

3.3.2 Effet de la température

La figure 3.10 montre les modules G' et G'' (mesurés à une fréquence de 1Hz) en fonction de la température, pour T variant entre 10 et 40°C.

Nous voyons que dans la gamme de température étudiée le module élastique G' reste supérieur au module de perte G'' , indiquant que le système est plus élastique que visqueux et ce qui est caractéristique d'un gel.

En deca de 10° C environ, le système devient fluide ($G'' > G'$) et les modules sont de l'ordre du Pa. Toutes nos expériences ont été effectuées vers 24 °C , température

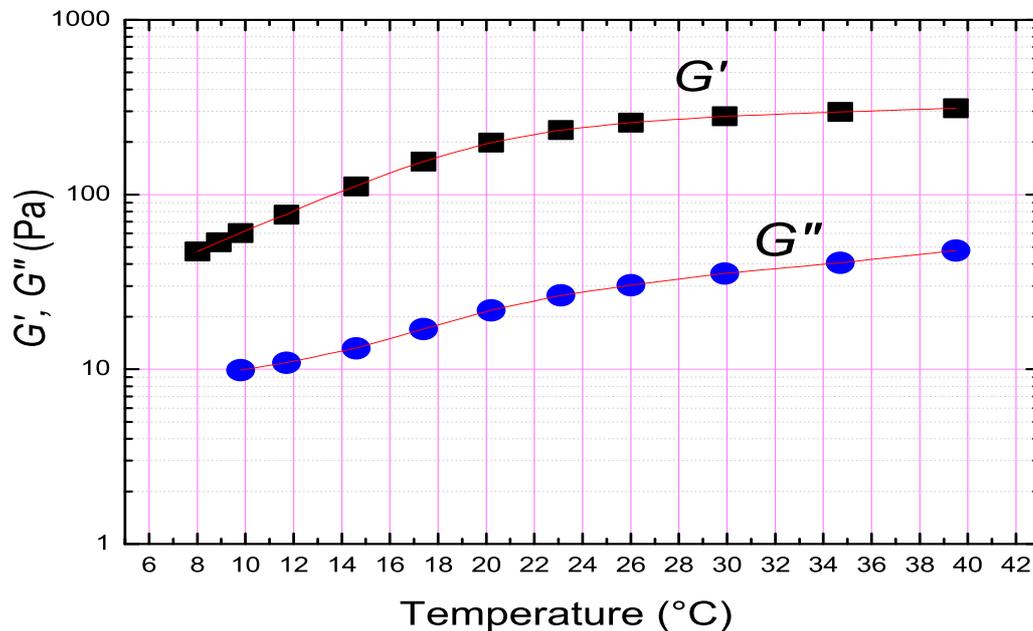


FIG. 3.10 – Modules de stockage G' (Ronds) et de perte G'' (Carrés) en fonction de la température, mesurés à une fréquence de 1 Hz.

pour laquelle G' est de l'ordre de 200 Pa, bien supérieur à G'' (de l'ordre de 20 Pa). On voit également que pour cette température les variations de G' avec la température sont très faibles. Une autre expérience classique consiste à réaliser une trempe inversée de température : on part d'une température pour laquelle le système est dans la phase liquide, et on augmente brusquement la température jusqu'à une température constante pour le faire passer dans la phase gel. Un exemple d'une telle trempe inversée est montré sur la figure 3.11, avec l'évolution des modules de stockage et de perte, au cours de la trempe.

Nous voyons sur cette figure que le système part d'une situation où le module de perte est supérieur au module élastique, fait révélateur de son état liquide. Les modules élastiques et de perte augmentent très fortement avec la température. Pour des températures supérieures à environ 10 °C, le module de stockage devient rapidement très supérieur au module de perte. Ceci signe la transition de la phase liquide à une phase solide gel. On remarque également que les modules n'ont pas encore atteint leur valeurs maximales lorsque la température s'est déjà stabilisée, vraisemblablement pour des raisons cinétique, le passage de $T = 5$ °C à $T = 20$ °C se faisant rapidement (environ 1 minute) Nous voyons aussi que ces valeurs maximales une

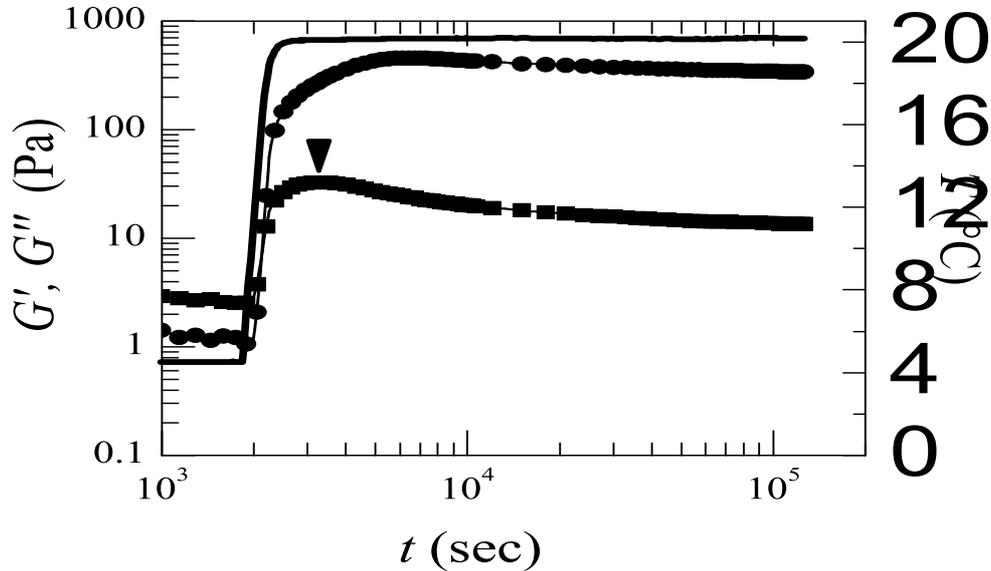


FIG. 3.11 – (Symboles) Modules de stockage G' (Ronds) et de perte G'' (Carrés), (Ligne) température, exprimés en fonction du temps. La flèche indique le temps choisi comme origine des âges t_w .

fois atteintes, les deux modules décroissent avec le temps. Le système n'est donc pas à l'équilibre, même longtemps après que la température se soit stabilisé. Comme nous le voyons clairement dans le cas du module de perte G'' , le système continue de relaxer au bout d'un temps supérieur à 10^5 s (soit plus d'un jour). De même, on mesure que le module de stockage G' décroît lentement avec le temps. La décroissance lente mais continue de G' et G'' suggère que le système est hors équilibre, et évolue lentement dans le temps.

Dans la suite, et par analogie avec ce que nous avons vu dans le chapitre 2.2 sur la dynamique lente et non-stationnaire des systèmes de la matière condensée dure ou des matériaux mous, on définit l'âge de l'échantillon t_w comme le temps écoulé depuis la formation du gel. Plus précisément on prend t_w égal à 0 au maximum de G'' .

3.4 Dynamique lente et vieillissement - résumé des résultats antérieurs.

L. Ramos et L. Cipelletti se sont intéressés de plus près à la dynamique non-stationnaire des oignons et ont procédé à un ensemble d'expériences en diffusion de lumière dynamique et en rhéologie [13, 20]. Nous allons maintenant présenter les principaux résultats qu'ils ont obtenus.

3.4.1 Mise en évidence d'une dynamique lente et non-stationnaire

En rhéologie, ils ont mesuré la relaxation du module $G(t, t_w)$ après un saut de déformation de 1%, à $t_w = 0$ s, pour différentes valeurs de l'âge. Les expériences montrent une décroissance très lente du module de relaxation, qui relaxe jusqu'à 0. Ceux-ci se montrent que sur des temps très longs, l'échantillon se comporte comme un fluide.

Ils ont montré que si on exprimait le rapport G/G_0 en fonction de $\frac{(t-t_w)}{\tau_R}$ où τ_R est le temps de relaxation qui dépend de l'âge et G_0 la valeur maximum du module à $t_w = 0$ s, alors l'ensemble des courbes se superposaient sur une courbe maîtresse qui a la forme d'une exponentielle étirée, $exp(\frac{(t-t_w)}{\tau_R})$. La figure 3.12 montre l'ensemble de ces courbes.

Nous voyons qu'en représentation Log-Log le temps de relaxation τ_R a un comportement linéaire, caractéristique d'une loi de puissance, et l'exposant trouvé est de 0.78. On retrouve ainsi les caractéristiques usuelles des phénomènes de vieillissement telles que nous les avons vues dans la partie ??.

La figure 3.13 montre le facteur de structure dynamique $f(q, t)$, mesuré pour un gel d'oignons. $f(q, t)$ présente une relaxation en deux temps. La 1ère relaxation dont le temps caractéristique est de l'ordre de la msec. correspond aux fluctuations thermiquement activées des bicouches. Parce que les bicouches sont confinées dans les oignons, qui sont eux même confinés, du fait de l'empilement compact, les fluctuations ne peuvent pas décorréler complètement le signal et un plateau de $f(q, t)$ est obtenu sur plusieurs ordre de grandeur du temps. une seconde relaxation est ensuite mesurée, dont le temps caractéristique est de l'ordre du millier de secondes. Cette seconde relaxation, très lente, montre que, au sein de l'échantillon, il existe des réarrangements, sur des échelles de longueur de $1/q$ (soit environ quelque dixième de μm) soit de l'ordre de grandeur de la taille des oignons. De plus, cette relaxation lente est non stationnaire, et son temps caractéristique τ_L augmente avec l'âge comme on peut le voir sur la figure 3.14 : τ_L varie avec l'âge en loi de puissance avec un exposant 0.77. On note en revanche que la relaxation rapide est stationnaire et

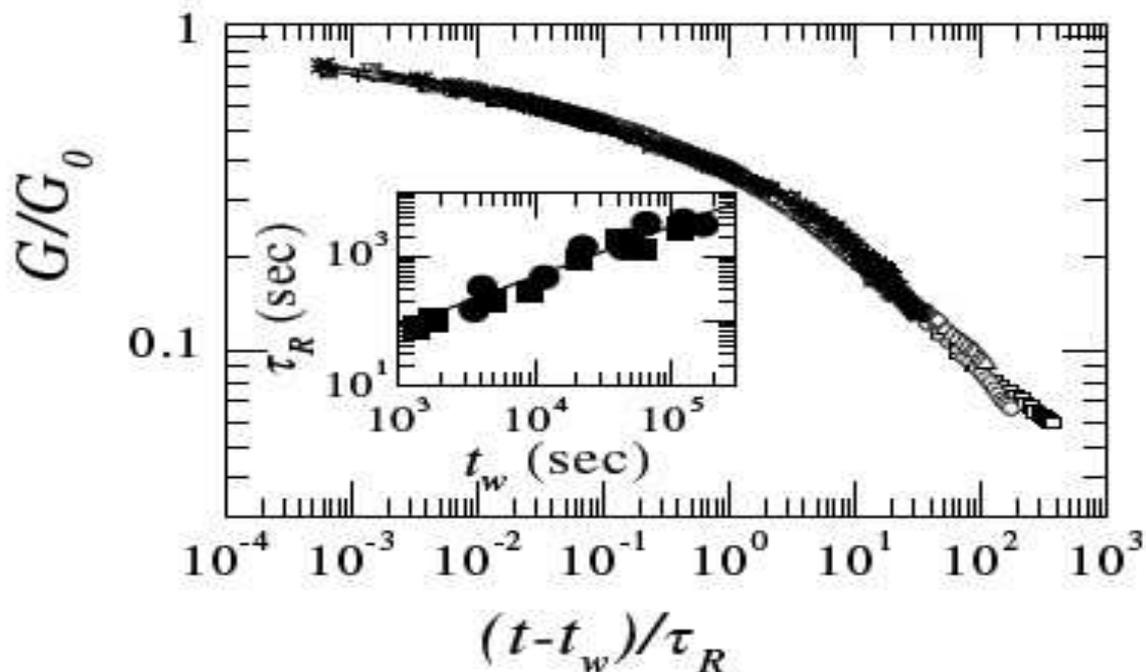


FIG. 3.12 – Rapport $G(t, t_w)/G_0$ en fonction de $\frac{(t-t_w)}{\tau_R}$ pour différentes valeurs de l'âge t_w . En encart temps de relaxation τ_R exprimé en fonction de t_w avec l'ajustement linéaire correspondant en représentation Log-Log. Extrait de [13]

ne dépend pas de l'âge de l'échantillon. Ainsi, aussi bien la rhéologie linéaire que la déformation que la diffusion dynamique de la lumière montrent une dynamique lente et non-stationnaire, qui est due à des réarrangements lents des oignons au cours du temps.

3.4.2 Comportement balistique

Nous venons de voir que le comportement du facteur de structure dynamique dépend de l'âge de l'échantillon. De plus, on peut montrer que la forme de $f(q, t, t_w)$ est assez singulière. En effet les données sont très bien ajustées par loi en exponentielle comprimée de la forme $A \exp\left(\left(\frac{t-t_w}{\tau_L}\right)^p\right)$ où A est un facteur de proportionnalité et τ_L le temps de relaxation. La valeur de l'exposant p trouvée est 1.46 ± 0.18 . Comme on peut le voir sur la figure 3.14, le temps caractéristique τ_L est inversement proportionnel au vecteur de diffusion q . L'encart de la figure 3.14 montre en effet que les données ainsi obtenues à plusieurs q se mettent sur une courbe maîtresse quand le produit $q\tau$ est tracé en fonction de l'âge. On trouve donc un comportement balistique du fait de la dépendance de τ_L en q^{-1} .

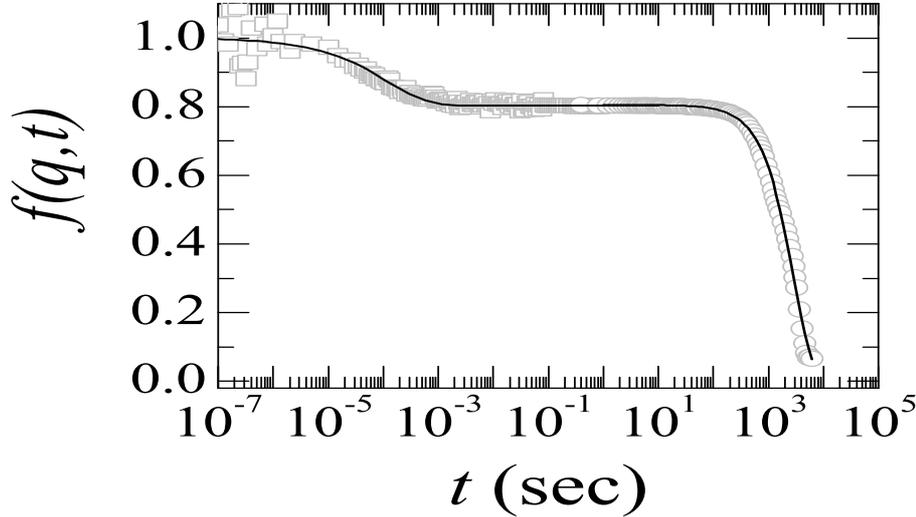


FIG. 3.13 – Facteur de structure dynamique $f(q,t)$ en fonction de t pour un gel d'oignons.

3.4.3 Viscosité effective

Dans la référence [20], Ramos *et al.* se sont intéressés à l'évolution de la dynamique lorsque l'on faisait varier l'élasticité du gel de vésicules multilamellaires (en faisant varier la composition). Ils ont mesuré en rhéologie le temps caractéristique de relaxation τ_R en fonction de l'âge t_w après une marche de déformation dans le régime linéaire pour des échantillons avec des modules élastiques au plateau G_p variable. En faisant le produit $\tau_R G_p$ ils obtiennent une grandeur homogène à une viscosité, qu'ils appellent viscosité effective η_{eff} . La figure 3.15 montre l'évolution de cette viscosité effective η_{eff} avec t_w .

Cette figure montre que la viscosité effective $\eta_{eff} = \tau_R G_0$ est indépendante de la viscosité de l'élasticité du système. En revanche η_{eff} varie en loi de puissance avec l'âge de l'échantillon, et l'exposant trouvé est 0.85 ± 0.04 . Un modèle simple dont l'ingrédient principal est que la dynamique lente mesurée est due à une relaxation des contraintes internes, créée dans l'échantillon lors du brusque passage de la phase liquide à la phase solide, permet de retrouver l'existence d'une viscosité effective, indépendante du module élastique de l'échantillon.

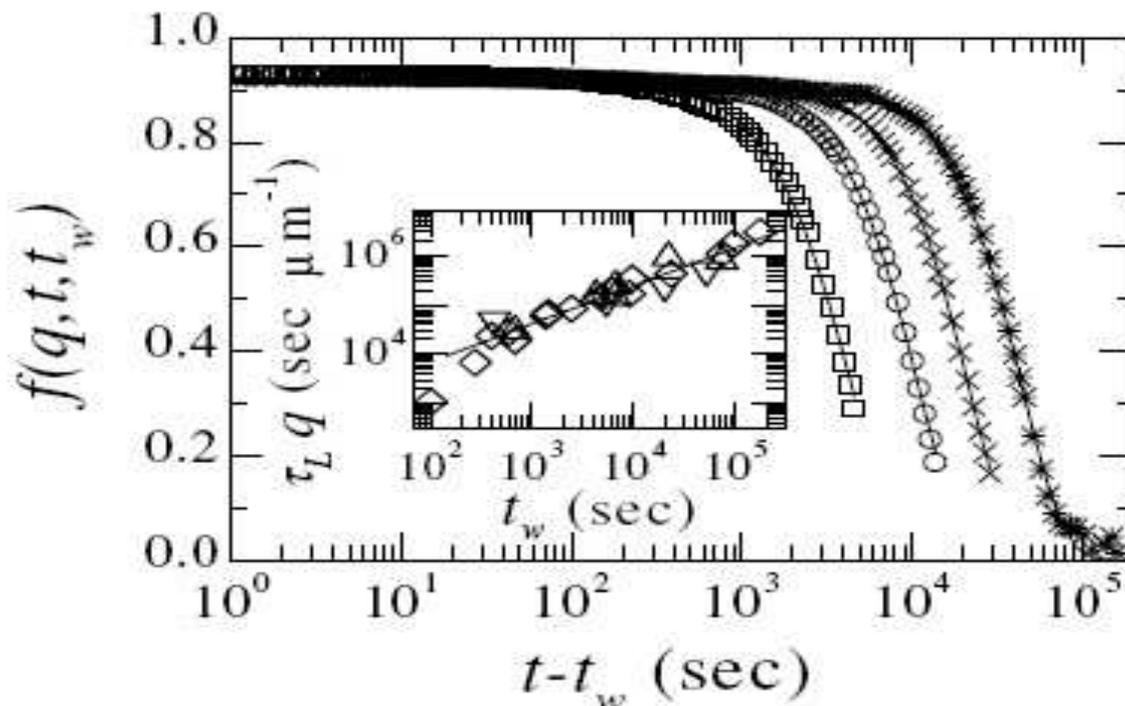


FIG. 3.14 – Facteur de structure $f(q, t, t_w)$ en fonction de $t - t_w$ pour différentes valeurs de t_w . En encart, produit $q\tau_L$ en fonction de l'âge, en représentation Log - Log avec l'ajustement linéaire correspondant. Extrait de [13]

3.4.4 Synthèse

On a donc vu que le système est constitué de sphères élastiques polydisperses. ces sphères élastiques sont en fait des vésicules multilamellaires dont la taille des plus gros est de $6 \mu\text{m}$.

A basse température, l'échantillon est liquide et devient un gel viscoélastique à température ambiante. On utilise ce comportement spécifique avec la température pour initialiser nos échantillons et avoir un état initial reproductible.

A la fois la diffusion de lumière dynamique (DLS) et la rhéologie linéaire montrent qu'il existe une dynamique non-stationnaire, qui ralentit avec âge. Ceci a lieu sans modification de structure.

La dynamique lente correspond à des réarrangements des aggrégats au cours du temps et la DLS suggère une nature balistique des réarrangements. On pense qu'à l'origine de ces réarrangements et donc de la dynamique lente interne se trouve la relaxation de contraintes internes au système.

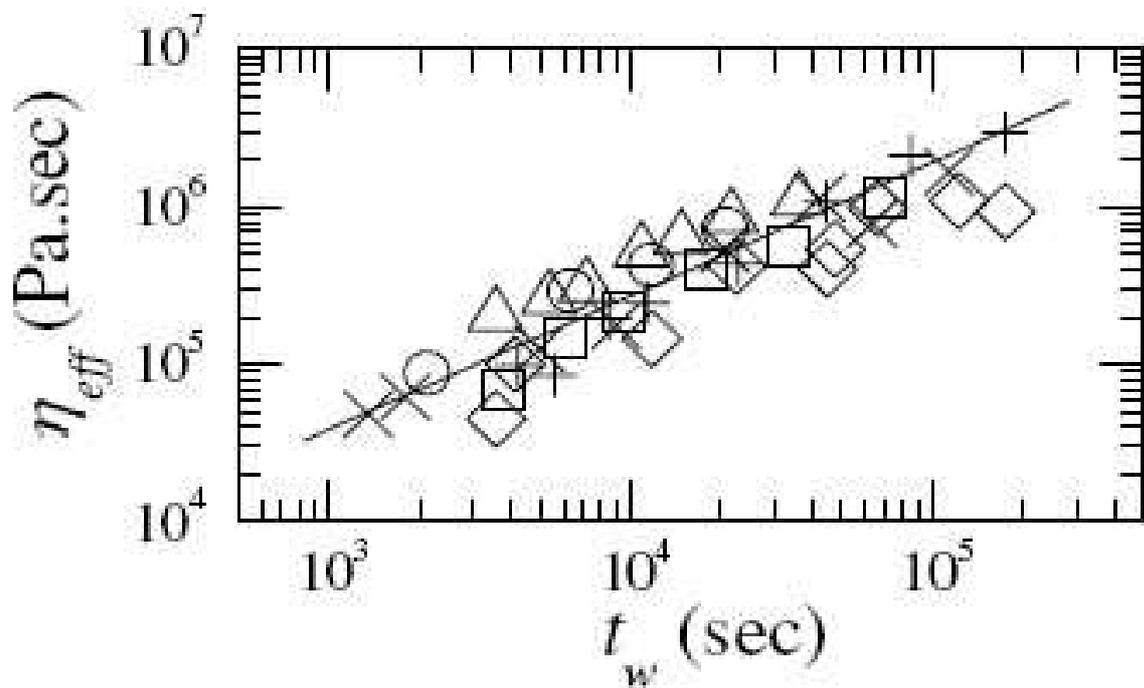


FIG. 3.15 – (Symboles) Viscosité effective $\eta_{eff} = \tau_R G_0$ en fonction de l'âge t_w pour différentes valeurs de α (ligne) Ajustement linéaire correspondant. Extrait de [20]

Chapitre 4

Techniques expérimentales

Sommaire

4.1	Conditions d'observation	51
4.1.1	Préparation du capillaire	51
4.1.2	Contrôle de température	51
4.1.3	Microscopie optique	54
4.1.4	Traitement des images	56
4.1.5	Conclusion sur l'observation du système	59
4.2	Image Correlation Velocimetry	60
4.2.1	Introduction	60
4.2.2	Principes et développements de la ICV	61
4.2.3	Méthodes numériques	62
4.2.4	Tests de la méthode ICV	73
4.2.5	Choix de la taille des sous-régions	74

4.1 Conditions d'observation

4.1.1 Préparation du capillaire

Pour procéder à son observation, le système est placé dans un capillaire rectangulaire de 5 cm de long, 2 mm de large et de 200 μm d'épaisseur. Pour faire pénétrer le gel à l'intérieur du capillaire, on place ce dernier dans un microtube contenant un fond de gel. L'ensemble est placé au frigo et le système, alors dans sa phase liquide, monte par capillarité. On scelle ensuite le capillaire à la flamme des deux côtés, et on fait passer le gel d'un seul côté en centrifugant l'ensemble. Nous avons mesuré l'étanchéité de l'ensemble en mesurant la masse juste après sa confection et après 3 jours avec une balance d'une précision de 10 μg . Aucune variation de masse n'a été observée.

Nous regardons l'échantillon par microscopie optique tout en contrôlant la température. Le microscope utilisé est un microscope droit Leika DMR. Le capillaire contenant le système est placé dans un four INSTEC 200.

4.1.2 Contrôle de température

Le capillaire est inséré dans le four et fixé à ce four grâce à du scotch. Le four est configuré grâce à une interface qui permet une régulation de la température par une méthode dite "PID". Cette méthode "PID" (Proportionnal-Integrative-Derivative) consiste en une boucle de régulation par boucle de rétroaction. La puissance électrique injectée au four par le système de régulation est égale à la somme de trois termes qui dépendent de la température mesurée à l'intérieur du four T_{mes} , et celle que l'on veut atteindre T_{cons} . Ces termes sont les suivants :

- un premier terme, proportionnel à l'écart entre ces deux températures, $P_P = a(T_{mes} - T_{cons})$. Ce terme vise à réduire l'écart entre la température de consigne et celle mesurée. Néanmoins, il se peut qu'il y est un décalage au final à cause des pertes de chaleur.
- le deuxième dit intégratif, est proportionnel à l'intégrale de cet écart, $P_I = b \int (T_{mes} - T_{cons}) dt$. Il vise à compenser les pertes de chaleur.
- le troisième, dit dérivatif, est proportionnel à la dérivée temporelle de la température, $P_D = c \frac{d(T_{mes} - T_{cons})}{dt}$. Ce terme sert à limiter les fluctuations trop rapides de la température, sous l'action des deux autres termes.

a , b et c sont des paramètres du réglage de la régulation. La précision (valeur minimale des fluctuations par rapport à la valeur imposée pour la température) de ce four est théoriquement limitée à $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le choix des coefficients PID a été fait pour garantir la meilleure stabilité possible pour une température constante sur une longue période (24 h), ainsi que pour limiter les à coups suite à un saut brutal de température. La température est mesurée par une sonde différente de celle du four, qui est fixée à l'intérieur et maintenue au quasi-contact du capillaire. Sa précision sur la mesure de température est de $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

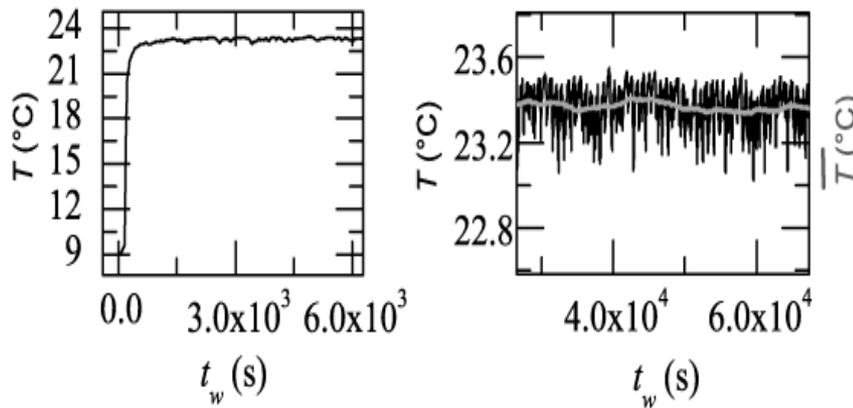


FIG. 4.1 – a) Température en fonction du temps lors d'une trempe inversée brutale température de 4 à 25°C b) En noir, agrandissement de la courbe de température, en gris, moyenne temporelle de la température sur une fenêtre glissante de $7\,500\text{ s}$

Sur la figure 4.1 nous avons tracé la température en fonction du temps lors d'un saut brutal de température de 4 à 25°C . La température ne part pas de 4°C mais de 9°C car l'enregistrement a démarré après le début de la rampe. La moyenne de la température une fois celle-ci stabilisée est de 23.34°C , et l'écart type de 0.11°C sur la durée de l'expérience (ici 24 h). Nous avons mené un certain nombre d'études pour étudier les propriétés temporelles de la température, et nous allons présenter ici ses principales caractéristiques. Nous entrerons plus dans le détail dans la partie ???. Dans la suite nous ne considérons plus que les valeurs pour lesquelles la température a atteint son régime stationnaire (temps supérieurs à $9\,315\text{ s}$). Pour une expérience typique, on mesure la température. Nous avons découpé l'expérience en tranches de $15\,000\text{ s}$ et regardé la valeur moyenne \bar{T} et l'écart type $\sigma(T)$ de la température sur chacune de ces tranches.

$$\bar{T} = \frac{1}{N_T} \sum_{t_w} T(t_t)$$

et

$$\sigma(T) = \sqrt{\frac{1}{N_T} \sum_{t_t} (T(t_t) - \bar{T})^2}$$

où N_T désigne le nombre de points de mesure dans la tranche temporelle considérée, et t_t indice courant sur tous les points de mesure de la tranche. Dans une expérience typique on mesure la température toutes les 15 s et on a $N_T = 1000$ pour des tranches de 15 000 s. Avant de procéder ainsi nous avons renormalisé l'échelle de temps pour avoir $t = 0$ s quand la température a atteint son régime stationnaire. La courbe 4.2 représente les valeurs obtenues pour la moyenne (\bar{T}) et l'écart type $\sigma(T)$ sur chaque tranche en fonction de l'instant médian de la tranche.

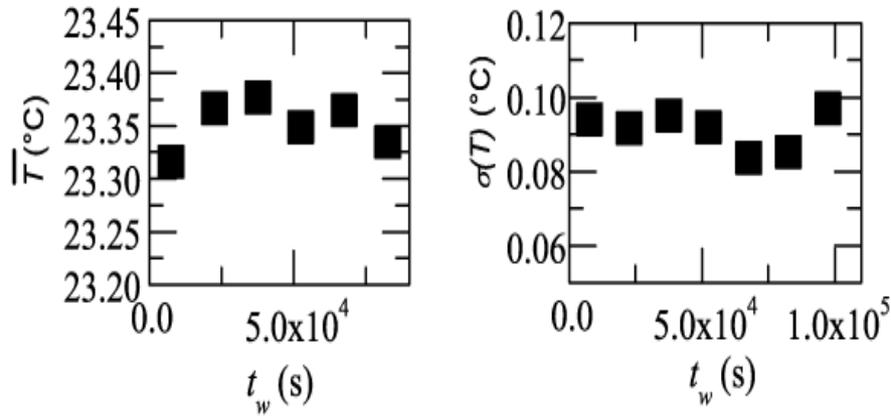


FIG. 4.2 – a) Moyenne temporelle de la température \bar{T} , b) Ecart type de la température $\sigma(T)$. \bar{T} et $\sigma(T)$ sont calculées sur des tranches de 15 000 s, en fonction de l'âge médian de la tranche

Sur la figure 4.2 nous voyons que la valeur moyenne de la température sur chaque tranche d'âge reste comprise entre 23.32 °C et 23.38 °C, et son écart type reste inférieur à 0.092°C. On peut donc dire que la température est stabilisée à 0.15 °C près. La figure 4.2 a montré ici que la température est stationnaire sur la durée de l'expérience (24 h).

Pour affiner la caractérisation des propriétés temporelles de la température nous avons calculé la fonction de corrélation temporelle de celle ci. Pour cela on définit $Corr(A, B)$ la corrélation temporelle de deux signaux $A(t_t)$ et $B(t_t)$ de la manière suivante :

$$Corr(A, B)(t') = \frac{\sum_{t_t} (A(t_t) - \bar{A}) \times (B(t_t + t') - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{t_t} (A(t_t) - \bar{A})^2} \times \sqrt{\sum_{t_t} (B(t_t) - \bar{B})^2}}$$

où $\overline{\quad}$ désigne la moyenne d'une quantité sur la durée de l'expérience avec t_t courant sur l'ensemble discret des âges. Cette fonction de corrélation est normalisée pour prendre des valeurs comprises entre 0 et 1. La figure 4.3 représente la fonction d'autocorrélation temporelle $Corr(T, T)$ de la température en fonction du décalage t' .

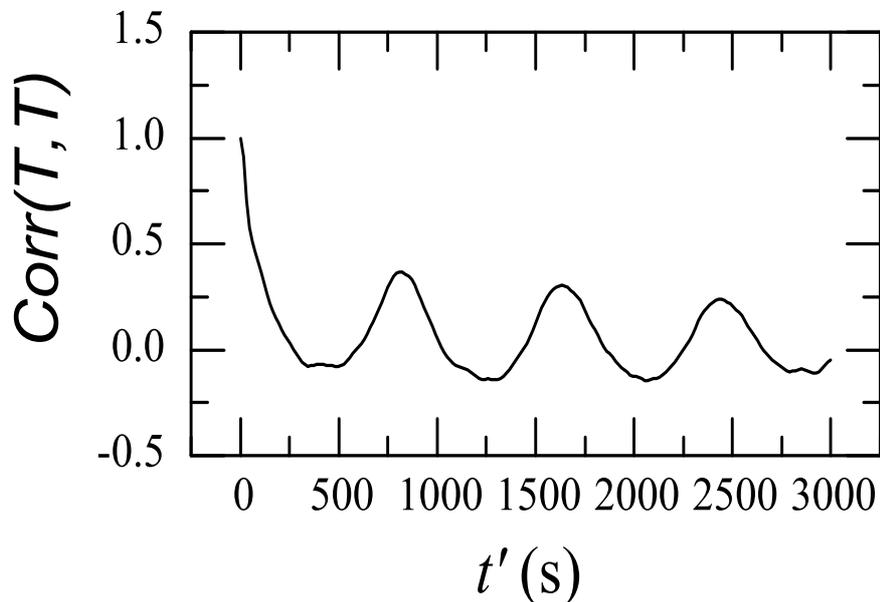


FIG. 4.3 – Fonction d'autocorrélation temporelle $Corr(T, T)$ de la température en fonction du décalage t'

Il apparaît sur la figure 4.3 que la fonction de corrélation présente des pics de corrélation tous les $T_c = 815$ s. Le signal de température a donc une certaine quasi-périodicité de $T_c = 815$ s, qui est vraisemblablement due au système de régulation par PID, celui-ci faisant intervenir différents temps caractéristiques.

4.1.3 Microscopie optique

L'observation se fait par microscopie optique, le four étant spécialement conçu pour cela. Le four est posé sur la platine, de manière à aligner les axes du capillaire

avec ceux de la caméra. La sonde de température externe est glissée au contact du capillaire et coincée dans cette position. La figure 4.4 représente la configuration du montage.

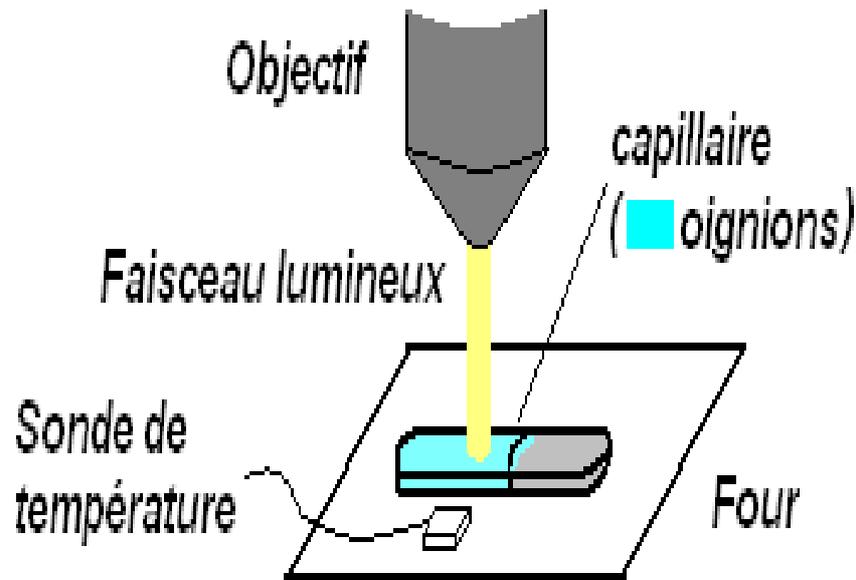


FIG. 4.4 – Schéma de principe du montage expérimental

Nous avons testé différentes méthodes d'observation, fond clair, microscopie à contraste interférentiel et observation entre polariseurs croisés (les oignons étant biréfringents). Les images expérimentales sont destinées à être analysées numériquement, comme nous le verrons dans la partie 4.2 et il est apparu que l'observation entre polariseurs croisés était la plus adaptée pour notre traitement numérique. L'objectif x10 est choisi pour avoir le champ de vue le plus grand qui soit. Le champ de vue est de 1.2 par 0.93 mm. La profondeur de champ est de 2 μm environ, à comparer avec la taille typique d'un oignon qui est de 6 μm . La figure 4.5 montre un exemple d'observation du système.

Le champ de vue est choisi dans une partie de l'échantillon proche de la bulle d'air (2 cm de l'extrémité) et légèrement excentré par rapport à l'axe passant au centre du capillaire par sa longueur.

La stabilité de l'échantillon a été testée en marquant le verre du capillaire, et en regardant la position de la marque au cours du temps. Aucun déplacement n'a été constaté sur des durées typiques de nos expériences (24h).

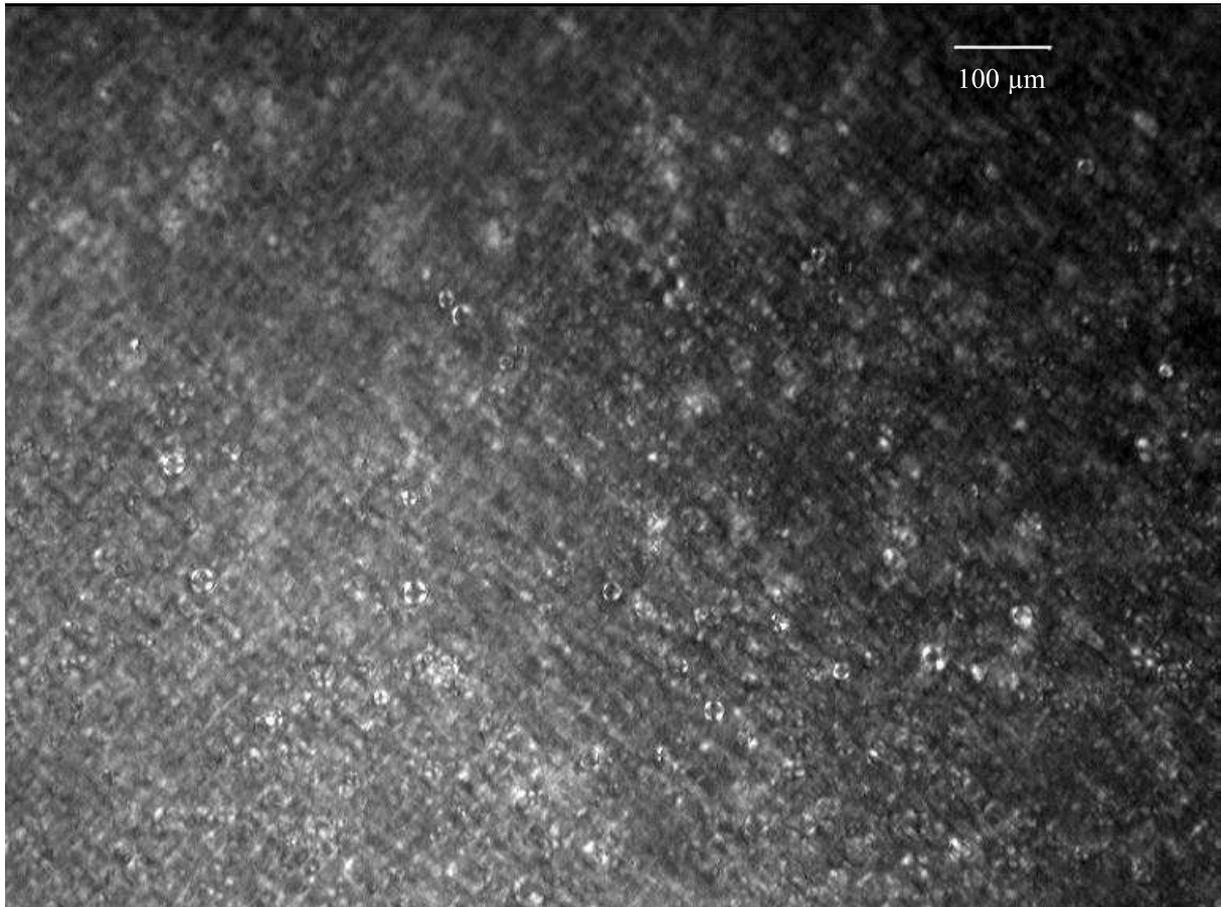


FIG. 4.5 – Exemple d’observation du système expérimental, image typique, observée entre polariseurs croisés

4.1.4 Traitement des images

C’est la dynamique du système que nous souhaitons étudier. Pour cela les prises de vue sont effectuées par une caméra Cohu qui nous permet de prendre des photos de l’échantillon sur des longues durées de manière automatique. La résolution de la caméra est de 768 par 576 pixels, son taux d’acquisition est inférieur à l’image par seconde. La méthode que nous allons employer pour l’estimation de la dynamique est une méthode numérique et l’enregistrement ne se fait pas sans un certain nombre de parasites susceptibles de nuire à la efficacité de la méthode. Nous allons maintenant regarder quels moyens employer pour optimiser les images obtenues en vue d’une analyse numérique.

4.1.4.1 Enregistrement d'images

Les sources de bruit sur la capture d'images peuvent venir d'une part de la caméra, d'autre part du microscope. On observe des fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse de la lampe du microscope. Ces fluctuations ont lieu sur des temps très courts (bruit thermique, temps très inférieurs à la seconde) ainsi que sur des temps très longs (de l'ordre de l'heure), à cause des déplacements infimes des pièces optiques sur la durée de l'expérience, ainsi qu'à l'usure de l'ampoule. En ce qui concerne la caméra, les diverses sources de bruit (bruit de l'électronique, bruit de quantification) ont des temps caractéristiques très courts (très inférieurs à la seconde). En outre comme on le voit sur la figure 4.5, l'éclairage est réparti de manière très inhomogène sur l'ensemble du champ de vue pour certaines expériences. Dans un premier temps, afin de supprimer les bruits sur des temps courts, une moyenne sur 10 images est faite lors de l'acquisition. Nous verrons dans le paragraphe suivant 4.1.4.2 comment nous avons supprimé les effets parasites sur les temps plus longs. La durée d'acquisition d'une expérience est typiquement de la vingtaine d'heures, et une image (moyennée) est prise toutes les 10 ou 15 secondes.

4.1.4.2 Traitements préliminaires

Afin de s'affranchir du bruit sur des temps longs, nous avons procédé à un traitement des images après l'enregistrement. La première opération consiste à normaliser les images vis à vis de l'intensité moyenne. Pour cela l'intensité moyenne des pixels de chaque image est calculée, et on prend ensuite la moyenne sur toutes les images pour avoir une intensité moyenne I_M sur l'expérience. Une fois cette intensité I_M calculée, il est possible de renormaliser toutes les images pour que chacune d'entre elles ait une intensité moyenne égale à I_M . Ces mesures permettent de s'affranchir des fluctuations de luminosité au cours du temps

Pour compenser l'hétérogénéité de l'éclairage, nous avons cherché à créer un filtre qui permette de compenser les variations spatiales de l'intensité lumineuse. En pratique on envisage d'obtenir une image correspondant à l'inhomogénéité de l'éclairage, pour ensuite normaliser spatialement les images expérimentales grâce à cette image-filtre. Pour cela, on réalise d'abord une moyenne sur un grand nombre d'images :

$$I_m(i, j) = \frac{1}{N_{img}} \sum_t I(t, i, j)$$

où $I_m(i, j)$ désigne l'intensité du pixel (i, j) de l'image moyenne, N_{img} le nombre d'images prises pour faire la moyenne, et $I(t, i, j)$ l'intensité du pixel (i, j) de l'image

prise à l'instant t . La figure 4.6 montre un exemple d'image moyenne réalisée à partir de 500 images moyennées.

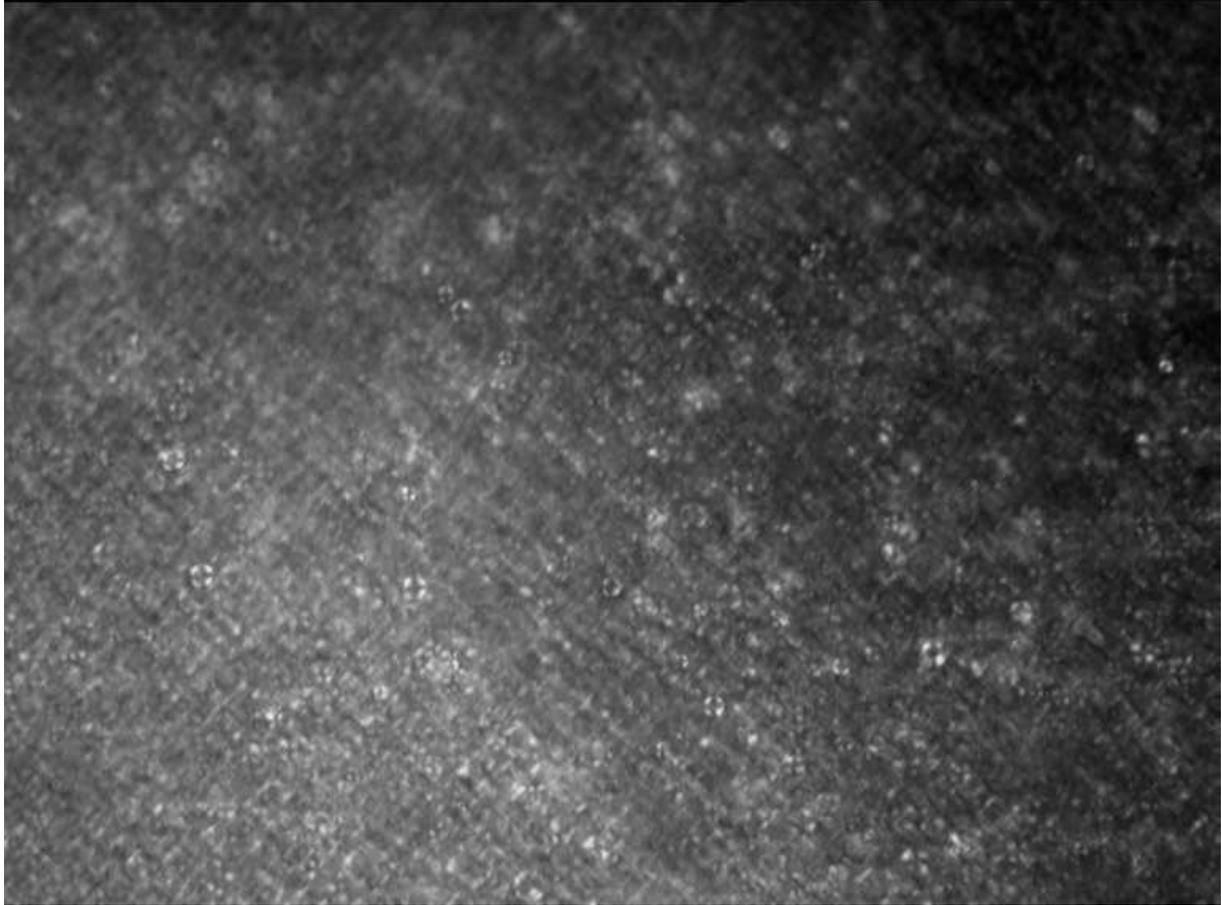


FIG. 4.6 – Image moyenne obtenue à partir de 500 images moyennées

Comme on le voit, cette opération est insuffisante pour obtenir une image qui soit indépendante des images choisies. En effet les détails du système restent encore très apparents parce que la dynamique est très lente comme nous le verrons par la suite. On affine alors le procédé de moyenne en appliquant un filtre numérique de moyenne spatiale à cette image. La taille caractéristique des objets considérés (les oignons) étant de $6 \mu\text{m}$, soit 4 pixels environ, on utilise un filtre réalisant une moyenne sur 50 pixels. Le résultat de cette opération est montré sur la figure 4.7.

Cette image filtrée est beaucoup plus lisse et semble quant à elle complètement indépendante des détails du système observé. Nous pouvons ainsi l'utiliser pour normaliser les images expérimentales en soustrayant sa valeur à celle des images expérimentales :

$$I_{norm}(t, i, j) = I_{exp}(t, i, j) - I_{mf}(i, j)$$

où $I_{norm}(t, i, j)$, $I_{exp}(t, i, j)$ et $I_{mf}(i, j)$ désignent respectivement l'intensité du pixel



FIG. 4.7 – Image moyenne auquel un filtre de moyenne spatiale sur 50 pixels a été appliqué

(i, j) de l'image normalisée à l'instant t , de l'image expérimentale prise à l'instant t et de l'image moyenne filtrée. La figure 4.8 représente un exemple d'image sans traitement et l'image traitée par cette méthode.

L'image normalisée sur la figure 4.8 est beaucoup plus homogène spatialement que l'original et les hétérogénéités due à l'éclairage semble avoir été supprimées. Il sera donc plus facile de la traiter par les méthodes que nous allons voir dans la partie 4.2.

4.1.5 Conclusion sur l'observation du système

Nous venons de voir quelles techniques nous avons utilisé pour l'observation du système. Nous aboutissons pour chaque expérience à un set d'images, régulièrement espacées dans le temps. Ces images sont ensuite éventuellement traitées numériquement si le besoin se fait sentir. En effet les fluctuations spatiales d'intensité lumineuses

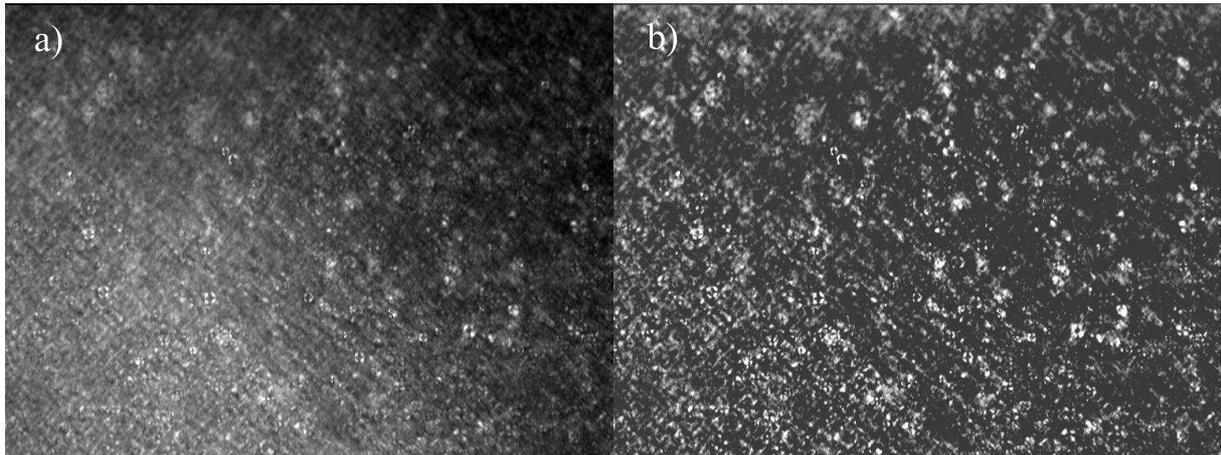


FIG. 4.8 – a) image expérimentale sans traitement numérique b) image traitée et normalisée par la méthode développée dans la partie 4.1.4.2

peuvent varier considérablement d'une expérience à une autre, car elles sont très sensibles aux réglages optiques et pour certaines expérience cette opération de traitement d'image n'était pas nécessaire. Nous allons maintenant aborder un moyen d'analyse ces images pour en extraire des informations sur la dynamique du système.

4.2 Image Correlation Velocimetry

4.2.1 Introduction

Dans ce chapitre je présenterai une technique issue de la mécanique des fluides et permettant d'estimer les déplacements au sein d'un milieu continu. Elle est connue sous le nom de Image Correlation Velocimetry (ICV) [32], et s'avère proche de la technique appelée Particle Imaging Velocimetry [33, 34]. Ce nom fait référence aux techniques numériques basées sur le même principe : le champ de déplacement au sein d'un échantillon est mesuré grâce à la corrélation d'images prises à des instants successifs. Par rapport aux méthodes usuelles de suivi de particules (Particle Tracking, [35]) cette méthode a l'avantage de permettre l'estimation du champ de déplacement même en l'absence de particules bien définies. Nous verrons d'abord les principes mathématiques et les développements existants de l'ICV. Ensuite nous présenterons quelles sont les méthodes numériques que nous avons implémentées pour la réalisation du logiciel susceptible d'étudier la dynamique de notre système expérimental. Une fois les concepts expliqués, nous présenterons un ensemble de tests permettant de valider l'utilisation du logiciel pour l'étude que nous allons faire.

4.2.2 Principes et développements de la ICV

Dans cette partie j'exposerai quels sont les principes numériques de l'Image Correlation Velocimetry.

4.2.2.1 Evaluation du déplacement entre deux images

4.2.2.2 Système en translation uniforme

Imaginons un objet qui se déplace à vitesse constante, par exemple un flotteur qui avance à vitesse constante sur une eau calme. Si on prend deux photos du flotteur à des instants t_1 et t_2 , on va obtenir deux images identiques mais décalées l'une par rapport à l'autre. Le principe de l'ICV est extrêmement simple : il s'agit de mesurer le degré de similitude entre ces deux images, en fonction de la quantité dont on les décale l'une relativement à l'autre pour estimer le déplacement du flotteur. Si on décale l'image prise à t_2 d'une quantité opposée à celle du déplacement, elle va se superposer avec celle prise à t_1 . La similitude sera donc maximale entre les deux images. Mathématiquement, la manière d'évaluer le degré de similitude consiste à calculer la fonction de corrélation croisée entre les deux images, définie par

$$\text{Corr}(I(t_1), I(t_2), \delta x, \delta y) = \frac{\int I(t_1, x, y) \times I(t_2, x + \delta x, y + \delta y) \, dx dy}{\sqrt{\int (I(t_1, x, y))^2 \, dx dy \times \int (I(t_2, x + \delta x, y + \delta y))^2 \, dx dy}}$$

où $I(t_i, x, y)$ désigne l'intensité lumineuse de l'image prise au temps t_i et pour la position repérée par (x, y) . Cette fonction présente un maximum lorsque les deux images sont superposées à l'identique. En résumé, pour calculer le déplacement entre deux instants t_1 et t_2 d'un objet en translation uniforme il suffit de prendre deux photos du système à t_1 et à t_2 . On calcule ensuite la fonction de corrélation spatiale entre les deux images et la position du maximum de cette fonction indique la valeur du déplacement entre les instants t_1 et t_2 .

4.2.2.3 Milieu continu avec champ de déplacement inhomogène

Si on a un milieu continu caractérisé par un champ de déplacement inhomogène il est également possible de déterminer ce champ de déplacement grâce à la méthode développée précédemment. Prenons une situation où un milieu continu s'est déplacé entre les instants t_1 et t_2 d'une quantité égale au déplacement moyen $\Delta \vec{R}$ auquel on ajoute une quantité $\delta \vec{r}(x, y)$ qui dépend, elle, de la position. La fonction de corrélation spatiale croisée présente encore un maximum pour une valeur du décalage égale au déplacement moyen $\Delta \vec{R}$.

Il est possible maintenant de voir comment on peut obtenir une bonne estimation

du champ de déplacement pour un milieu continu. Si l'on considère une portion de l'image prise à t_1 pour laquelle la quantité $\delta\vec{r}(x, y)$ est petite devant $\Delta\vec{R}$, on peut approximer son déplacement par sa valeur moyenne. Il suffit donc de découper les images en sous-régions de taille suffisamment petite pour que le déplacement moyen ainsi calculé soit une bonne approximation du déplacement local. On obtient donc un pavage de l'image pour lequel on connaît le déplacement entre les instants t_1 et t_2 sur chaque sous-région. L'estimation du déplacement moyen sur un pavage en sous-régions de l'image constitue le principe de base de l'Image Correlation Velocimetry. Cette méthode est dite "coarse-grained" (ou à champs nivelés) parce qu'elle ne donne pas accès au déplacement particulaire mais plutôt à un champ de déplacement moyenné sur une certaine zone de l'espace.

4.2.3 Méthodes numériques

Pour un milieu continu, nous venons de voir comment nous pouvons déterminer le champ de déplacement "coarse-grained" sur un maillage spatial de ce milieu grâce à la méthode d'Image Correlation Velocimetry. Les principales opérations mathématiques à réaliser pour chacune des sous-régions sont le calcul des fonctions de corrélation spatiales croisées et la détermination de la position de leur maxima. Nous allons maintenant regarder comment réaliser en pratique ces opérations.

4.2.3.1 Nature des données à traiter

Nous avons vu que nous obtenons grâce à notre système expérimental une série d'images numériques, pixelisée et avec 256 niveaux de gris, prises à des instants régulièrement espacés. Leur quantité est assez élevée (plus de 5000 images faisant chacune 768 par 576 pixels pour chaque expérience menée) et la rapidité de traitement des données est importante. Nous découpons donc chaque image en un ensemble de sous-régions et nous allons par la suite chercher à déterminer le déplacement de chaque sous-région pour une paire d'images prises à deux instants différents. Chaque image est découpée en sous-régions carrées de côté L , constituées de L^2 pixels. Chaque pixel est lui-même caractérisé par son niveau de gris I et sa position dans la sous région, indiquée par (i, j) . On indique par $\langle \dots \rangle_{\delta x, \delta y}$ la moyenne d'une quantité sur la zone de superposition entre une sous-région et la même sous-région décalée de $\delta x, \delta y$. Par exemple,

$$\langle I(t_1, x, y) \rangle_{\delta x, \delta y} = \frac{1}{L-\delta x} \frac{1}{L-\delta y} \sum_{x=1}^{L-\delta x} \sum_{y=1}^{L-\delta y} I(t_1, x + \delta x, y + \delta y)$$

La fonction de corrélation spatiale à calculer est celle définie précédemment :

$$Corr(I(t_1), I(t_2), \delta x, \delta y) = \frac{Cov(t_1, t_2, \delta x, \delta y)}{Norm(I(t_1)) \times Norm(I(t_2))} \quad (4.1)$$

avec

$$\begin{aligned} Cov(I(t_1), I(t_2), \delta x, \delta y) &= \frac{1}{(L-\delta x)(L-\delta y)} \sum_{i,j=1}^{L-\delta x, L-\delta y} (I(t_1, i, j) - \langle I(t_1, i, j) \rangle_{\delta x, \delta y}) \\ &\times (I(t_2, i + \delta x, j + \delta y) - \langle I(t_2, i + \delta x, j + \delta y) \rangle_{\delta x, \delta y}) \end{aligned}$$

et

$$Norm(I(t_1)) = \frac{1}{(L-\delta x)(L-\delta y)} \sum_{i,j=1}^{L-\delta x, L-\delta y} (I(t_1, i, j) - \langle I(t_1, i, j) \rangle_{\delta x, \delta y})^2$$

et

$$Norm(I(t_2)) = \frac{1}{(L-\delta x)(L-\delta y)} \sum_{i,j=1}^{L-\delta x, L-\delta y} (I(t_2, i + \delta x, j + \delta y) - \langle I(t_2, i + \delta x, j + \delta y) \rangle_{\delta x, \delta y})^2$$

dans sa version discrète. Cette fonction fait appel par trois à l'opération mathématique qu'est le produit de convolution de deux fonction : $\int f(X) \times g(X - x)dx$ par exemple pour deux fonctions unidimensionnelles f et g . Le terme au numérateur dans l'équation 4.1 est la convolution des deux images prises aux deux instants différents, aussi appelée covariance, tandis que les termes au dénominateur sont des termes de convolution des deux images avec elles même et correspondent à une normalisation de la fonction de corrélation. La fonction de corrélation prend ainsi la valeur 1 quand les deux images se superposent exactement pour une certaine valeur de $(\delta x, \delta y)$. La normalisation compense d'éventuelles variations d'intensité liées au système expérimental.

Calculer un produit de corrélation revient à calculer une intégrale différente pour tous les décalages δx et δy : c'est une opération couteuse d'un point de vue computationnel qui se réalise de manière beaucoup plus simple dans l'espace de Fourier. En effet, après calcul et multiplication des spectres de Fourier des deux fonctions, on obtient le produit de convolution en prenant la transformée inverse du produit des transformées. D'un point de vue numérique il est clairement beaucoup plus rapide de calculer une fois pour toute deux spectres, de les multiplier et d'en faire la transformée inverse, que d'utiliser un algorithme d'intégration dans l'espace direct et calculer alors une intégrale double pour chaque valeur souhaitée du décalage $(\delta x, \delta y)$. C'est pour cela que nous avons choisi d'implémenter une méthode de calcul des fonctions de corrélation par transformée de Fourier, en accord avec les méthodes classiques de PIV.

4.2.3.2 Calcul des fonctions de corrélation par Transformée de Fourier Rapide

L'algorithme de transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform ou FFT) ainsi que celui du calcul du produit de convolution, que l'on utilise sont des algorithmes standards, issu du Numerical Recipes [36]. Le premier algorithme nécessite un format de donnée particulier : il faut que $L + \delta x_{max} = 2^n$ où L correspond à la

taille de la sous-région et δx_{max} est le décalage maximum entre images sur lequel on veut calculer la fonction de corrélation. En pratique on complète les données au delà des premiers L pixels par des zéros ("zero padding"). Le produit de convolution est calculé seulement entre les parties des sous-régions qui se superposent après le décalage, les autres termes étant identiquement zéro. La figure 4.9 montre le principe de ce calcul.

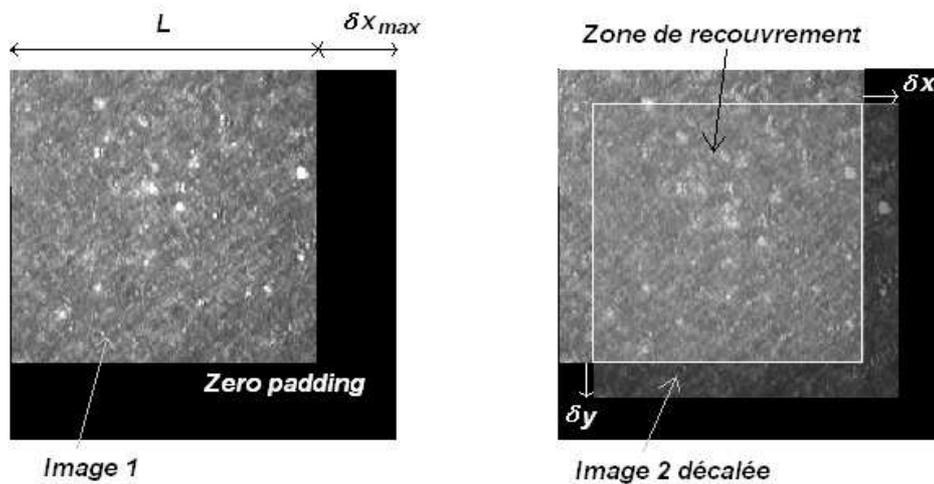


FIG. 4.9 – Principe de la corrélation croisée entre sous-régions correspondantes de deux images 1 et 2

Ce mode de calcul a l'avantage d'être aisé à mettre en pratique car chaque sous-région est traitée séparément. Néanmoins plus le décalage est grand plus la surface de recouvrement prise en compte dans les calculs est faible. Il existe donc un risque de biais quant à la position du maximum lorsque celui-ci se situe à des décalages élevés.

Une méthode alternative aurait été de considérer la sous-région de l'image prise à t_2 comme se déplaçant sur l'image prise à t_1 . Ainsi on n'aurait pas eu d'effets de bord car la surface de recouvrement aurait été la même quelque soit le décalage. D'un point de vue numérique cette méthode n'est pas aussi facilement compatible avec la FFT, car elle demande d'augmenter la surface des images traitées simultanément ou bien de recharger les données pour chaque décalage à calculer. Heureusement, comme nous le verrons par la suite, les déplacements de notre système sont de l'ordre de quelques pixels au plus alors que L est de l'ordre de la centaine de pixels, la première méthode est donc tout à fait adaptée.

Pour chercher à réduire le temps de calcul on a envisagé des approximations pour le calcul de la fonction de corrélation et en particulier dans la manière d'effectuer

la normalisation. Nous allons maintenant comparer les trois façons d'effectuer la normalisation.

On considère deux sous-régions carrées de L pixels de côté, dont on note respectivement $I(t_1, x, y)$ et $I(t_2, x, y)$ l'intensité du pixel en (x, y) . On indique par $\langle \dots \rangle_{\delta x, \delta y}$ la moyenne d'une quantité sur la zone de superposition entre une sous-région et la même sous-région décalée de $\delta x, \delta y$. Par exemple,

$$\langle I(t_1, x, y) \rangle_{\delta x, \delta y} = \frac{1}{L-\delta x} \frac{1}{L-\delta y} \sum_{x=1}^{L-\delta x} \sum_{y=1}^{L-\delta y} I(t_1, x, y)$$

La première méthode que nous avons testée consiste à calculer la fonction de corrélation sans normalisation, on a alors

$$Corr_{sans\ norm}(\delta x, \delta y) = \langle I(t_1, x, y) I(t_2, x + \delta x, y + \delta y) \rangle_{\delta x, \delta y} \quad (4.2)$$

La seconde utilise une normalisation simplifiée

$$Corr_{norm\ simpl}(\delta x, \delta y) = \frac{\langle I(t_1, x, y) I(t_2, x + \delta x, y + \delta y) \rangle_{\delta x, \delta y}}{\langle I(t_1, x, y) \rangle_{\delta x, \delta y} \times \langle I(t_2, x + \delta x, y + \delta y) \rangle_{\delta x, \delta y}} - 1 \quad (4.3)$$

tandis que la troisième correspond à l'expression rigoureuse de la fonction de corrélation, voir équation 4.1. Nous avons essayé pour quelques cas de calculer ces trois fonctions de corrélation. Les figures 4.11, 4.12 et 4.13 montrent un exemple de fonction d'autocorrélation calculée grâce aux trois différentes méthodes pour l'image montrée sur la figure 4.10. La première méthode donne des résultats complètement incompatibles avec nos attentes, à savoir déterminer le déplacement, car les valeurs de la fonction de corrélation non normalisée sont dominées par les valeurs locales d'intensité plutôt que par le degré de ressemblance entre images. Les deux dernières montrent des résultats proches, voire similaires, quant à la position de leur maximum. Etant donné le gain de temps de calcul réalisé par la deuxième méthode par rapport à la troisième, nous l'avons choisie pour la réalisation du programme.

4.2.3.3 Principe de la détermination du déplacement avec une précision inférieure au pixel

Une fois calculée la fonction de corrélation, il s'agit d'en déterminer la position du maximum de la manière la plus précise qui soit pour avoir une bonne estimation du déplacement. Alors qu'il est facile de déterminer cette valeur au pixel près, il convient de développer une méthode particulière si on veut cette valeur à une précision inférieure au pixel. La littérature abonde de méthodes plus ou moins sophistiquées pour cela [37, 38, 39]. La plus communément utilisée et l'une des plus simples consiste à considérer le pic de la fonction de corrélation comme une fonction de forme connue, telle qu'une gaussienne. On détermine le maximum au pixel près

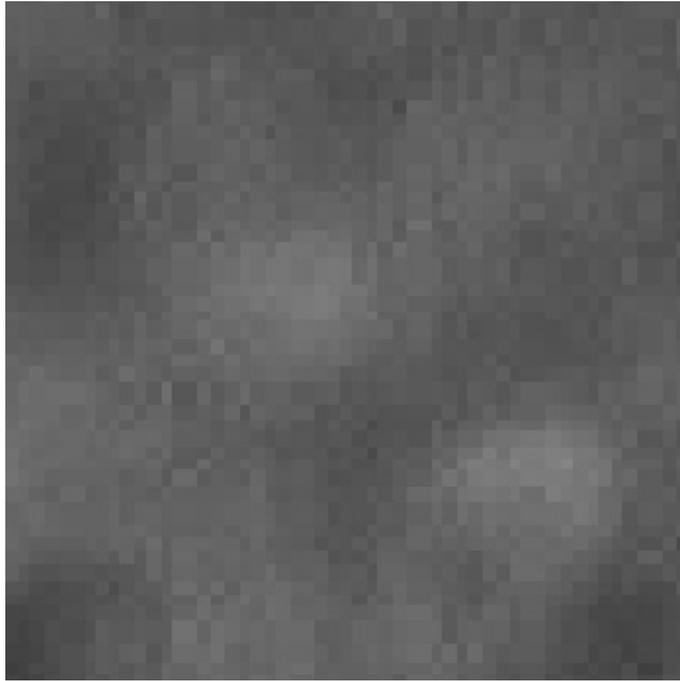


FIG. 4.10 – Image utilisée pour tester les méthodes de corrélation dans la partie 4.2.3.2, cette image représente une petite portion d’une image obtenue expérimentalement

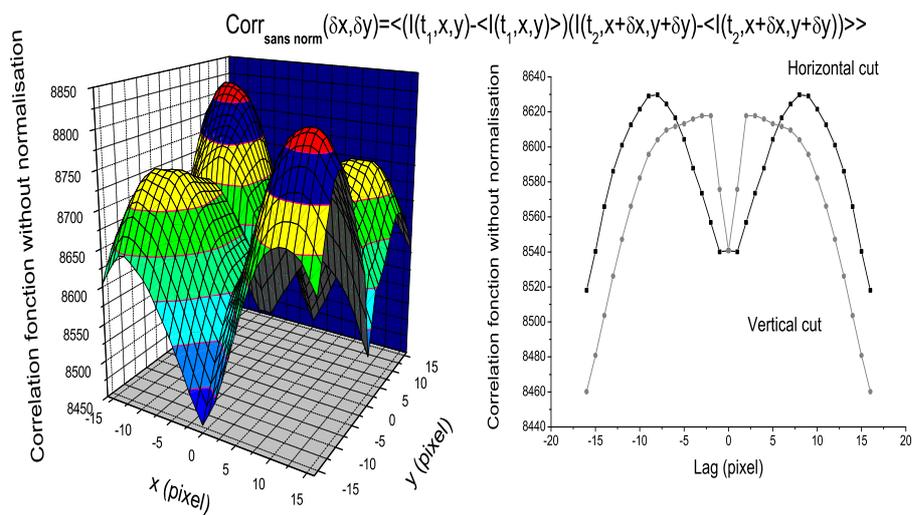


FIG. 4.11 – Fonction de corrélation spatiale calculée sans normalisation

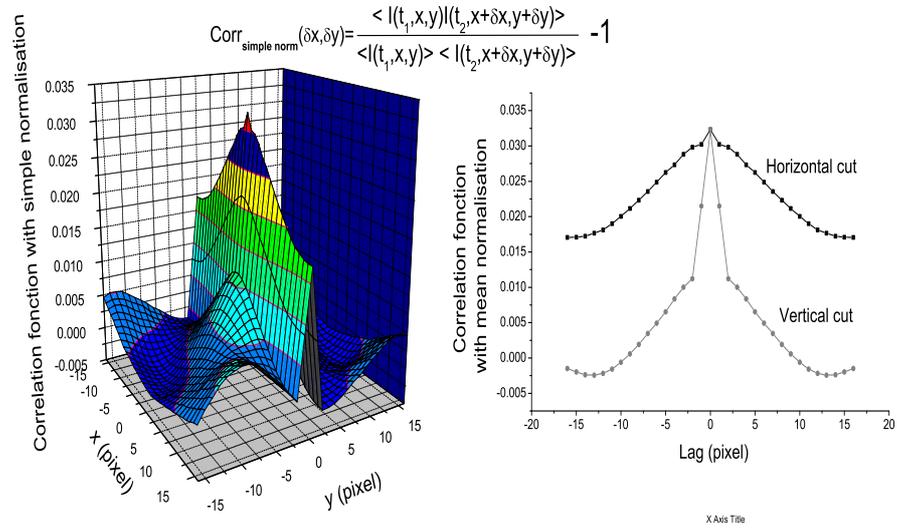


FIG. 4.12 – Fonction de corrélation spatiale normalisée par les valeurs moyennes des deux grandeurs à corréler

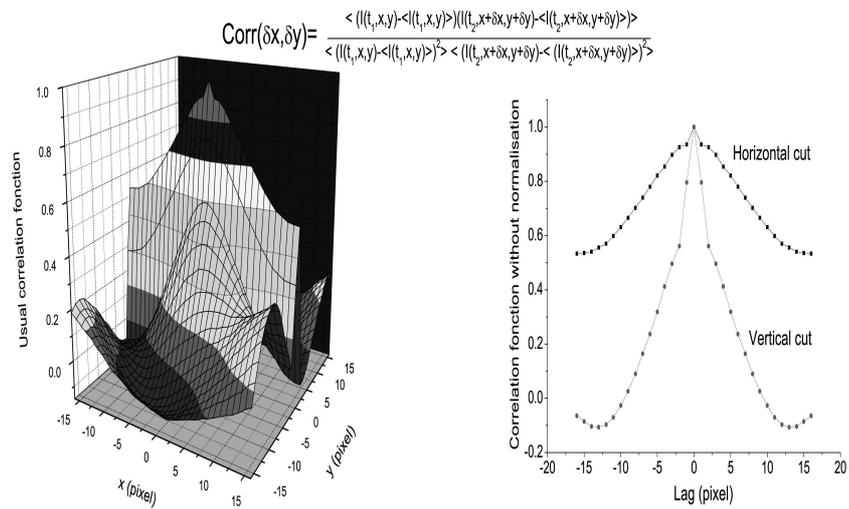


FIG. 4.13 – Fonction de corrélation spatiale normalisée par les normes des deux grandeurs à corréler

et on cherche ensuite à déterminer quelle est la gaussienne passant le mieux par ce maximum et les pixels alentours. Une fois cette gaussienne trouvée on détermine précisément la position du maximum grâce à l'expression analytique que l'on en a. Cette méthode repose néanmoins sur l'hypothèse que la fonction de corrélation est isotrope et que le pic est correctement approximable par une gaussienne. Or ces deux conditions ne sont pas vérifiées en général pour nos échantillons.

Nous avons proposé une méthode différente, à notre connaissance pas reportée dans la littérature. Le principe est le suivant : on calcule l'intensité de l'image à l'instant t_2 après l'avoir décalé de $(\delta x, \delta y)$. On quantifie l'écart entre I_1 et I_2 en fonction de $(\delta x, \delta y)$ et on calcule le déplacement $(\delta x, \delta y)$ qui minimise cet écart dans le sens des moindres carrés. Pour notre approche, il est donc nécessaire de savoir comment déplacer une image d'une quantité inférieure au pixel. Une image pixélisée peut être vue comme une fonction bidimensionnelle continue dont on aurait moyenné l'intensité lumineuse sur des carrés correspondant aux pixels. On peut donc obtenir une estimation de la valeur de la fonction continue en dehors de la grille constituée par le centre des pixels en interpolant linéairement entre les points du maillage. En une dimension, par exemple, si l'intensité lumineuse continue est notée $I(x)$, on peut estimer la valeur de $I(x)$ à partir de celles des pixels dont les centres sont adjacents par :

$$I_{est} = (1 - (x - x_1))I_1 + (1 - (x_2 - x))I_2$$

avec $I_1 = I(x_1)$, $I_2 = I(x_2)$ et $x_1 < x < x_2$. Par conséquent, l'intensité d'une image décalée d'une quantité δx peut être calculée pour tout pixel i selon la formule suivante : $I(i + \delta) = \delta_0 I(i) + \delta_1 I(i + 1)$ avec $\delta_0 = 1 - \delta$ et $\delta_1 = \delta$. Comme nous l'avons anticipé, notre méthode consiste à calculer les coefficients δ_0 , δ_1 (et donc le déplacement δ) grâce à une technique de type moindre carré.

4.2.3.4 Détermination du déplacement avec une précision inférieure au pixel en 2D

Pour comprendre comment déterminer un déplacement inférieur au pixel nous allons d'abord voir comment déplacer une image d'une quantité sub pixel en deux dimensions. Imaginons que nous ayons quatre pixels adjacents d'une image et que l'on cherche à calculer l'intensité du pixel $(0,0)$ sur l'image décalée de $(\delta x, \delta y)$. Pour fixer les idées, on prend $\delta x > 0$ et $\delta y > 0$ (voir figure 4.14). Chaque pixel de l'image peut être vu comme une moyenne sur la surface du pixel d'une fonction 2D continue. Pour la même fonction, l'intensité du pixel dont le coin serait en $(\delta x, \delta y)$ s'exprime comme la combinaison linéaire des intensités de 4 pixels sur le pavage de coordonnées entières. Cela se traduit mathématiquement par $J_{0,0} = \sum_{i=0, j=0}^{1,1} a_{i,j} \times I_{i,j}$ où $J_{0,0}$ représente l'intensité du pixel de l'image décalée J et $I_{i,j}$

celle des pixels de la première image I . Les coefficients $a_{i,j}$ sont reliés au décalage $(\delta x, \delta y)$ par les formules suivantes :

$$a_{0,0} = (1 - \delta x)(1 - \delta y)$$

$$a_{1,0} = \delta x \times (1 - \delta y)$$

$$a_{0,1} = (1 - \delta x) \times \delta y$$

$$a_{1,1} = \delta x \times \delta y$$

Comme la moyenne est une opération linéaire, les coefficients $a_{i,j}$ sont obtenus en prenant la surface de recouvrement par le pixel en $(\delta x, \delta y)$ des pixels de la grille entière. En procédant ainsi pour chaque pixel nous obtiendrons donc l'exacte réplique de l'image I , décalée de $(\delta x, \delta y)$.

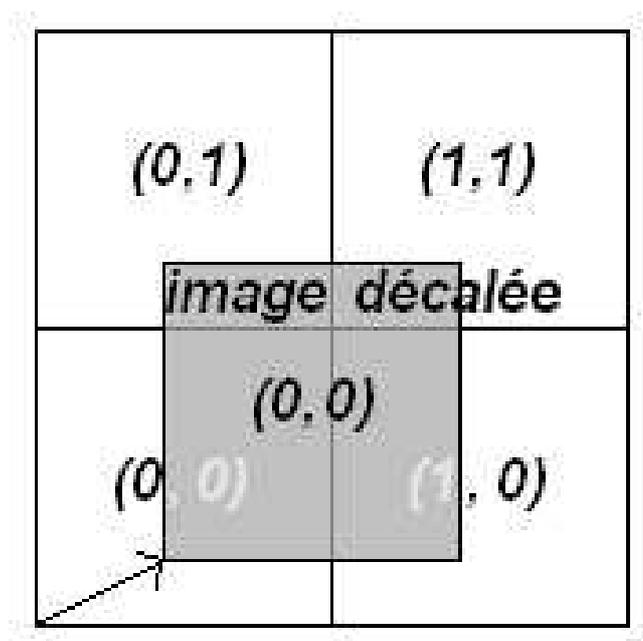


FIG. 4.14 – Calcul de l'intensité d'un pixel d'une image décalée d'une quantité sub-pixel à partir de l'intensité de 4 pixels de l'image originale. La flèche représente le décalage.

Imaginons maintenant que nous ayons eu la situation opposée, nous avons une image J obtenue par décalage de $(\delta x, \delta y)$ d'une image I . Chaque pixel de J s'écrit

donc comme une combinaison linéaire de 4 pixels de I . Pour déterminer la valeur du décalage il s'agit donc d'estimer les coefficients $a_{i,j}$. Pour cela on considère la fonction

$$\Xi^2 = \sum_{r,c} \left(\sum_{i=0,j=0}^{1,1} a_{i,j} \times I_{r+i,c+j} - J_{r,c} \right)^2 \quad (4.4)$$

qui quantifie l'écart quadratique entre l'image I et l'image J qu'on aurait décalée avec un set de coefficients $a_{i,j}$. Ξ^2 est fonction des coefficients $a_{i,j}$ et si I et J sont identiques mais décalées elle vaut 0 lorsque l'image I et l'image J sont superposée par décalage inverse. Dans le cas où I et J sont différentes elle va présenter un minimum pour un set de coefficient pour lesquels le maximum de ressemblance est obtenu. On cherche donc à minimiser cette fonction. L'annulation de sa dérivée donne :

$$\sum_{r,c} (I_{r+k,c+l} \sum_{i=0,j=0}^{1,1} a_{i,j} I_{r+i,c+j} - J_{r,c}) = 0 \quad (4.5)$$

pour k et l prenant les valeurs 0 et 1.

On introduit alors $Conv(I, J)(k, l) = \sum_{r,c} I_{r+k,c+l} J_{r,c}$ et les équations de minimisation deviennent :

$$\sum_{i=0,j=0}^{1,1} a_{i,j} conv(I, I)(k - i, l - j) = conv(I, J)(k, l) \quad (4.6)$$

On a donc un ensemble de 4 équations à 4 inconnues $a_{i,j}$ pour i et j prenant les valeurs 0 et 1 dont les coefficients sont exprimés en fonction de l'autocorrélation de I et de la corrélation croisée entre I et J . Ces équations peuvent être résolues par les méthodes numériques usuelles telles la décomposition en éléments simples. Une fois les coefficients $a_{i,j}$ qui donnent la meilleure superposition des deux images déterminés on accède à la valeur du décalage sub-pixel $(\delta x, \delta y)$ entre les deux images grâce à la relation 4.2.3.4.

Nous venons de détailler la méthode pour des valeurs positives de $(\delta x, \delta y)$, mais *a priori* le décalage peut être dans les 4 directions du plan. On pourrait généraliser la méthode ci dessus en introduisant 9 coefficients $a_{i,j}$, avec $-1 < i < 1$ et $-1 < j < 1$, dont *a priori* seulement 4 seraient significativement différents de zéro. Afin de limiter les calculs et de se restreindre à 4 coefficients on a mis au point une méthode d'estimation préalable de la direction du déplacement sub pixel en calculant la position du centre de masse de la fonction de corrélation entre les deux images, comme décrit dans le paragraphe suivant.

4.2.3.5 Détermination de la direction du déplacement sub-pixel

Cette méthode, qui donne une idée de la position sub-pixel du maximum de la fonction de corrélation, permet ainsi de connaître la direction du déplacement sub-pixel bien qu'elle ne soit pas très précise quant à l'amplitude du déplacement. Pour déterminer la direction du maximum on s'intéresse aux éléments autour du maximum entier de la fonction de corrélation et on cherche à déterminer la position du centre de masse de ces neuf pixels, pondérés par leur degré de corrélation respectif. La figure 4.15 montre les neuf pixels centraux du pic de corrélation, les indices (\bar{k}, \bar{l}) se rapportent au maximum entier.

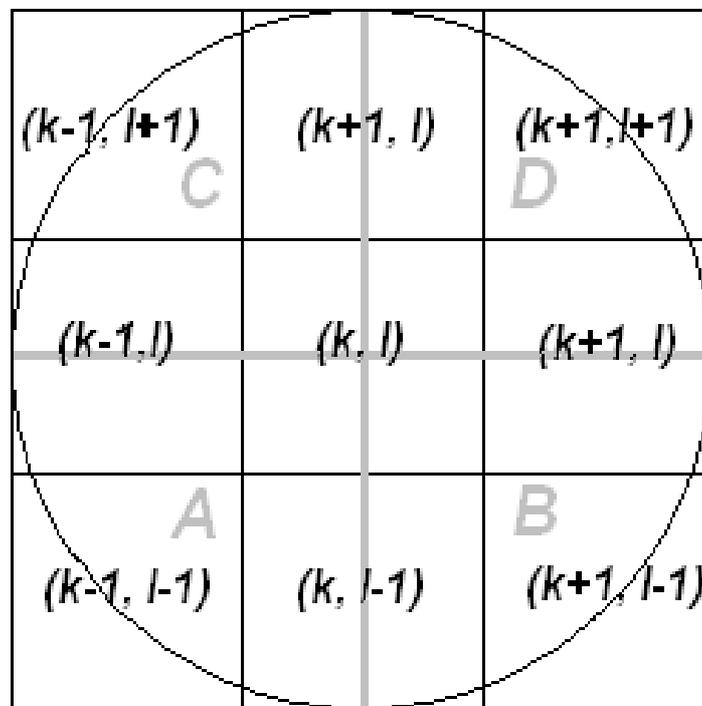


FIG. 4.15 – *Éléments centraux du pic de corrélation et découpage en quatre quadrants A, B, C et D.*

Afin de respecter l'isotropie du plan, nous avons calculé le centre de masse sur un disque centré au milieu du carré constitué par les neuf éléments. Seule une partie de la surface des différents éléments considérés est donc prise en compte pour le calcul, en pesant la contribution de chacun d'entre eux par un coefficient qui correspond à la surface de recouvrement entre le disque et l'élément considéré. Ils sont donnés

par exemple pour le quadrangle supérieur droit (voir figure 4.16) par :

$$\text{Aire zone 1} = 0.485869913 = \delta_1$$

$$\text{Aire zone 2} = 0.545406041 = \delta_2$$

$$\text{Aire zone 3} = 0.25 = \delta_3$$

les indices, 1, 2 et 3 se rapportent aux surfaces de recouvrement entre le cercle et chacun des pixels et correspondent aux zones grises numérotées sur la figure 4.15.

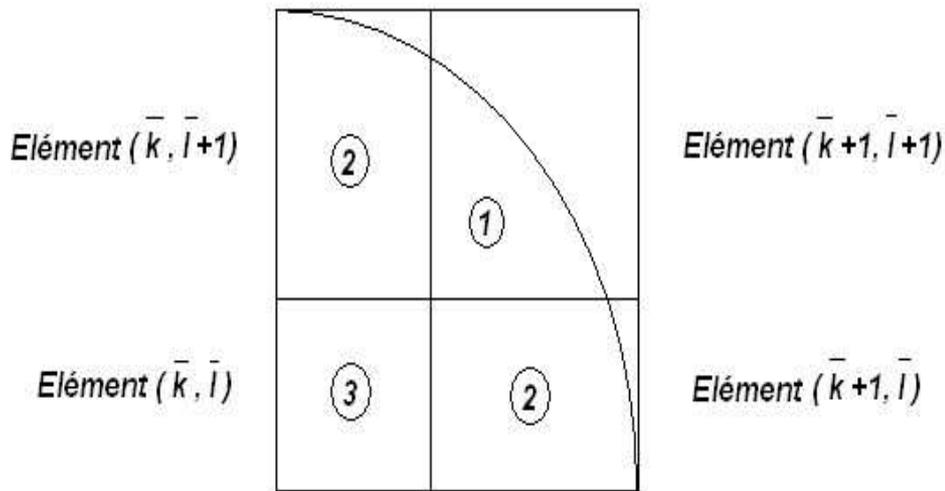


FIG. 4.16 – Représentation du quadrangle supérieur droit du pic de la fonction de corrélation

On peut alors exprimer les valeurs moyennes CC_A , CC_B , CC_C et CC_D de la fonction de corrélation dans chaque quadrangle A, B, C et D (voir figure 4.15) :

$$CC_D = \delta_2 \times Conv(I, J)(\bar{k} + 1, \bar{l} + 1) + \delta_1 \times (Conv(I, J)(\bar{k} + 1, \bar{l}) + Conv(I, J)(\bar{k}, \bar{l} + 1)) + \delta_3 \times Conv(I, J)(\bar{k}, \bar{l})$$

où (\bar{k}, \bar{l}) désigne les coordonnées de l'élément central correspondant au maximum de la fonction de corrélation. On procède de la même façon pour CC_A , CC_B et CC_C .

Les coordonnées (cmc, cmr) du centre de masse du pic de corrélation sont alors

données par les formules suivantes :

$$cmc = \frac{(CC_B + CC_D) - (CC_A + CC_C)}{CC_B + CC_D + CC_A + CC_C}$$

$$cmr = \frac{(CC_C + CC_D) - (CC_A + CC_B)}{CC_B + CC_D + CC_A + CC_C}$$

On obtient ainsi la direction du déplacement sub-pixel, à savoir le signe de δx et de δy . Cette quantité est utilisée pour choisir les valeurs des indices i et j dans les 4 coefficients $a_{i,j}$ intéressants dans la méthode moindre carré détaillée au paragraphe 4.2.3.4

4.2.4 Tests de la méthode ICV

Afin d'évaluer la qualité du programme et la fiabilité des champs de déplacement qu'il fournit nous avons procédé à un certain nombre de tests.

4.2.4.1 Images test

Dans un premier temps nous avons voulu estimer la robustesse du programme lorsqu'on le soumettait à une image artificiellement décalée par interpolation linéaire, comme décrit dans le paragraphe 4.2.3.3. Ainsi nous nous assurons que les incertitudes dues aux erreurs de "round-off" étaient négligables. Le logiciel a retrouvé le déplacement provoqué avec une précision de l'ordre de 10^{-5} pixels. Nous avons de même regardé le champ de déplacement généré par le programme pour un déplacement strictement nul (i.e entre deux images identiques) et celui ci était du même ordre de grandeur (10^{-5} pixels).

4.2.4.2 Images test

Dans un deuxième temps nous avons soumis le programme à une situation plus proches des conditions réelles mais où les champs de déplacement sont connus grâce à des images standards obtenu numériquement (ces images étaient disponibles sur internet dans le cadre d'un concours) et destinées spécialement aux tests des logiciels de ICV [40, 41]. Pour les cas les plus proches de notre situation expérimentale, (forte densité de particules, faibles gradients de déplacement et particules de grande taille) le programme a trouvé les bons résultats pour la valeur moyenne spatiale et la variance du déplacement au centième de pixel près (ces deux grandeurs étant celles qui étaient communiquées avec les images).

4.2.4.3 Déplacements contrôlés par une table piézo à translation électrique

Nous avons fait un test ultérieur grâce à une table piézoélectrique qui permettait de déplacer le capillaire contenant notre échantillon avec une précision de 1 nm. Nous faisons ainsi subir des déplacements contrôlés au gel d'onions étudié confiné dans un capillaire, sur une gamme allant de la dizaine de nanomètres jusqu'au micron. Lors de ces déplacements nous avons eu soin d'effectuer rapidement chaque prise d'image (avec un taux de une image toutes les 4 secondes) afin d'éviter que des réarrangements internes prennent place au sein du système et perturbent ainsi la mesure. Les déplacements ont été effectués dans les deux directions de l'espace, d'abord séparément, puis simultanément.

Pour chaque mesure effectuée nous évaluons le déplacement moyenné sur toutes les sous-régions du champ de déplacement obtenu avec le logiciel. La figure 4.17 correspond à des déplacements imposés de un micron.

En ce qui concerne le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} , il prend des valeurs toutes légèrement supérieures au déplacement imposé. En moyennnant sur 20 essais le déplacement vaut $1.02 \mu m$, avec un écart type de $0.015 \mu m$ et un écart maximum de $0.08 \mu m$. L'écart type spatial Δr_{\parallel} défini par $\Delta r_{\parallel} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i,j} (\Delta R_{\parallel}^{i,j} - \Delta R_{\parallel})^2}$ (pour le terme parallèle à l'axe du capillaire, avec i et j indice courant sur les sous-régions et N nombre de sous-régions) vaut $0.04 \mu m$ en moyenne, avec un écart type de $0.002 \mu m$ et ne dépasse pas $0.05 \mu m$. Pour rappel un pixel représente $1.62 \mu m$. Etant donné le nombre de mesures effectuées on peut estimer que l'écart maximum, $0.08 \mu m$ représente l'incertitude du logiciel sur l'estimation du déplacement à déformation nulle. Comme on pouvait s'y attendre d'autres tests ont montré que ce résultat ne dépend pas de la direction choisie (parallèle ou transverse à la direction longitudinal du capillaire)

4.2.5 Choix de la taille des sous-régions

Lorsque nous procédons à une estimation des champs de déplacement par ICV le but est de trouver le meilleur compromis entre résolution spatiale (la taille de la grille constituée par les sous-régions) et précision (qui dépend de la qualité des fonctions de corrélation calculées et donc, du nombre de pixels dans chaque sous-région utilisés pour les calculer). Afin que la valeur du déplacement obtenue pour une sous-région soit la plus représentative possible du déplacement en tout point de cette sous-région il s'agit que cette région soit la plus petite possible. Par ailleurs, pour que la fonction de corrélation soit de qualité suffisante pour permettre une mesure précise du déplacement il s'agit que la région soit la plus grande possible.

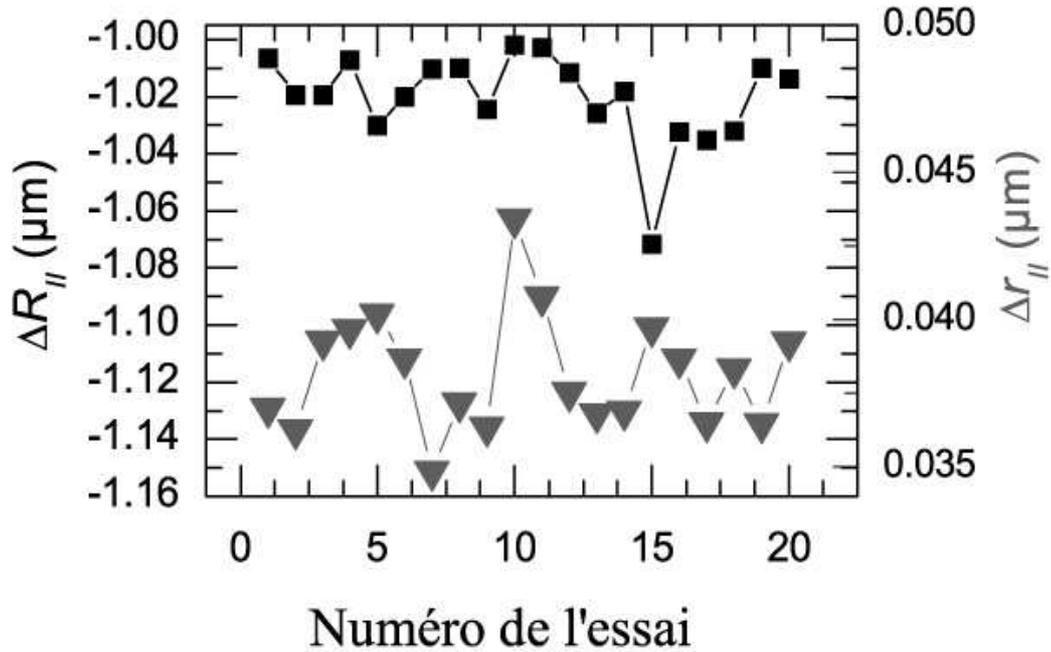


FIG. 4.17 – Carrés noirs : déplacement d'ensemble parallèle $\Delta R_{||}$ pour un série de déplacements imposés de 1 μm selon l'axe du capillaire, Triangles gris : écart type spatial $\Delta r_{||}$ en gris pour la même série de déplacements imposés

4.2.5.1 Calcul du gradient de déplacement

La méthode ICV fonctionne bien quand le déplacement en tout point d'une sous-région est proche du déplacement moyen de la sous-région. Nous avons estimé le gradient de déplacement selon l'axe du capillaire par la formule suivante :

$$\text{Var} R_{i,j}^{\parallel}(t_w, \tau) = \sqrt{(R_{i,j}^{\parallel}(t_w, \tau) - R_{i+1,j}^{\parallel}(t_w, \tau))^2}$$

où $R_{i,j}^{\parallel}(t_w, \tau)$ est le déplacement selon l'axe du capillaire de la sous-région indiquée par i et j . En moyennant sur toutes les sous-régions on obtient le gradient moyen par

sous-région multiplié par la taille d'une sous-region pour le champ de déplacement :

$$VarR^{\parallel}(t_w, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} VarR_{i,j}^{\parallel}(t_w, \tau)$$

où N est le nombre de sous-régions par champ de déplacement. Cette grandeur est à comparer avec la valeur absolue du déplacement moyen par sous-région et parallèle à l'axe du capillaire pour un champ de déplacement donné : $\Delta|R^{\parallel}(t_w, \tau)| = \frac{1}{N} \sum_{i,j} |R_{i,j}^{\parallel}(t_w, \tau)|$. La figure 4.18 montre ces deux grandeurs exprimées en fonction de l'âge pour un retard $\tau = 315$ s, un nombre N de sous-régions égal à 192 et une taille des sous-régions de $76 \mu\text{m}$ (47 pixels).

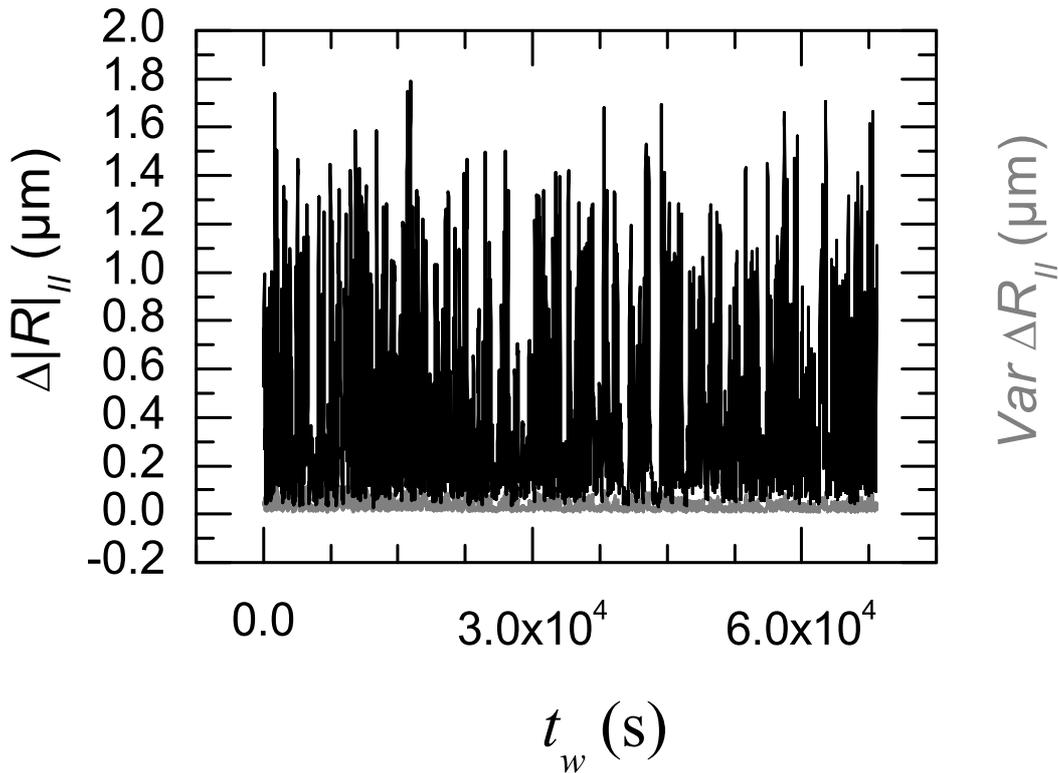


FIG. 4.18 – En noir déplacement moyen par sous-région $\Delta|R^{\parallel}(t_w, \tau)|$ en fonction de l'âge de l'échantillon, en gris gradient moyen par sous-région $VarR^{\parallel}(t_w, \tau)$, pour un retard $\tau = 315$ s et une taille de sous-région de 47 pixels)

On voit que le gradient reste très inférieur au déplacement moyen par sous-région pour la majorité des âges. Les âges pour lesquels ces valeurs sont proches correspondent à des situations où le déplacement moyen par sous-région est voisin de l'incertitude et donc faiblement significatif de toute manière. Sur la figure 4.19 afin de prendre en compte l'incertitude de mesure, on a tracé le rapport entre la valeur absolue du gradient, auquel on retranche la valeur de l'incertitude estimée à $0.08 \mu m$, et le déplacement moyen par sous-région.

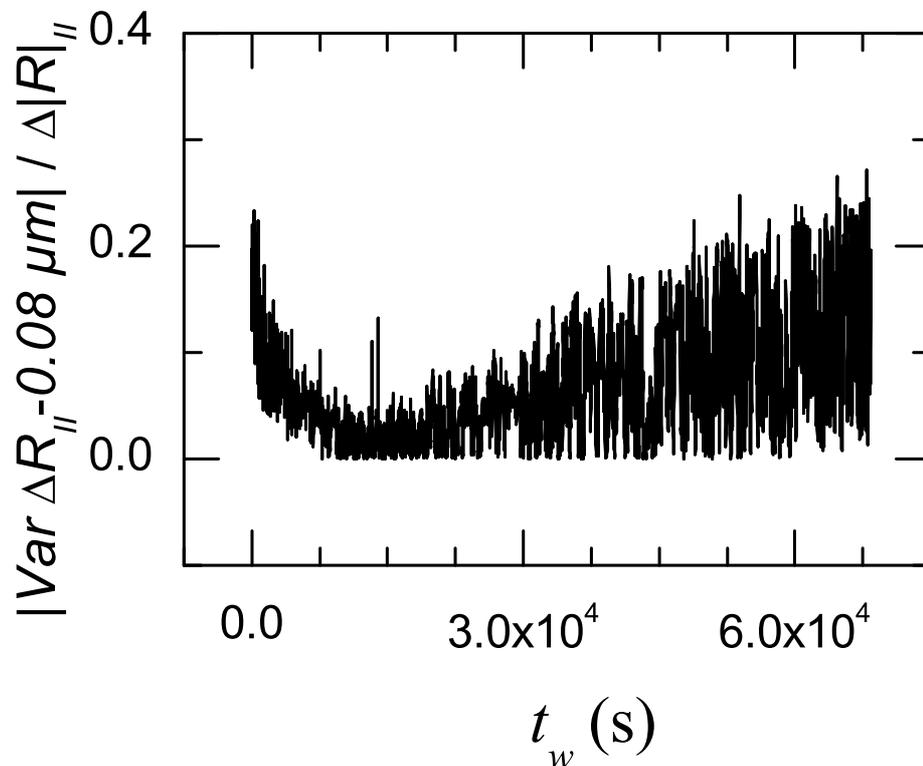


FIG. 4.19 – Rapport entre la valeur absolue du gradient moyen par sous-région, auquel on retranche la valeur de l'incertitude $0.08 \mu m$, et le déplacement moyen par sous-région pour un retard $\tau = 315 s$ et une taille de sous-région de 47 pixels

On voit que ce rapport reste inférieur à 0.2, ce qui confirme que les variations de déplacements sont suffisamment petites pour que l'Image Correlation Velocimetry donne une estimation correcte du déplacement. Des essais ont été effectués sur

des tailles de sous-régions plus petites (23 pixels) et les champs de déplacements trouvés n'étaient pas pertinents, tandis que les tests sur des tailles supérieures (96 pixels) donnaient des résultats tout à fait compatibles mais sans avoir une précision supérieure. On a donc décidé d'utiliser un maillage avec des régions de 47 pixels de côté qui donne le meilleur compromis que l'on puisse avoir entre précision et résolution spatiale pour le gel d'onion étudié avec ce programme.

Chapitre 5

Dynamique d'un gel doignons

Sommaire

5.1	Aspects temporels de la dynamique des oignons	81
5.1.1	Déplacement d'ensemble en fonction de l'âge pour un retard fixé	82
5.1.2	Déplacement relatif en fonction de l'âge pour un retard fixé	85
5.1.3	Déplacement carré moyen	89
5.1.4	Conclusion sur la dépendance avec l'âge du déplacement relatif	92
5.1.5	Hétérogénéités spatiales de la dynamique	93
5.2	Rôle de la température dans la dynamique	96
5.2.1	Observations préliminaires au sujet de la trempe inversée initiale	96
5.2.2	Réponse du système à une série d'oscillations forcées et sinusoïdales de température	97
5.2.3	Mise en évidence du rôle de la température dans une expérience à température fixe imposée	99
5.2.4	Corrélation entre dynamique et fluctuations de température	104
5.2.5	Conclusion sur la réponse du système aux variations de température	106
5.2.6	Fluctuations carré moyennes de la température	107

Nous venons de montrer que le logiciel de ICV permettait de déterminer avec une précision largement inférieure au pixel (0.05 pixel, soit 80 nm) le déplacement des oignons moyenné spatialement sur un carré de $76 \mu\text{m}$ de côté. Pour chaque image prise par la caméra le logiciel détermine ainsi le champ de déplacement avec une maillage de 16 cases par 12, ce qui permet de découper le champ de vue en 192 sous- régions. Nous obtenons alors un ensemble de 6 700 champs de déplacements consécutifs espacés de 15 s dans le temps, pour une expérience durant environ 25 heures au total. Avec cet ensemble de données expérimentales nous avons ainsi une base pour l'étude de la dynamique de notre système, à la fois du point de vue temporel et du point de vue spatial.

En regardant un film de notre système après une trempe nous avons pu observer que le système subit des déplacements dans son ensemble : toute la partie visible de l'échantillon se déplace en masse. Ces déplacements d'ensemble semblent avoir lieu de manière très saccadée et principalement selon l'axe du capillaire. En regardant de plus près le mouvement, il apparaît aussi que les champs de déplacement sont hétérogènes spatialement, bien que ces hétérogénéités semblent corrélées sur des distances de la taille du champ d'observation. Nous allons maintenant chercher à quantifier d'un côté l'évolution temporelle du mouvement d'ensemble et d'un autre les hétérogénéités spatiales. Ainsi on peut espérer dégager une compréhension complète de la dynamique lente du système. Dans la partie 5.1 nous étudierons les aspects temporels de la dynamique de notre système tandis que dans la partie ?? nous en dégagerons les caractéristiques spatiales.

5.1 Aspects temporels de la dynamique des oignons

Dans cette partie nous nous intéresserons plus particulièrement à l'aspect temporel de l'évolution de la dynamique du système. Pour cela nous allons dans un premier temps voir quelles sont les grandeurs temporelles qui seraient susceptibles de nous apporter une information pertinente et claire sur les propriétés temporelles de la dynamique du système, et les analyser. Ensuite nous verrons comment la température joue un rôle primordial dans la dynamique du système et explique une partie de ses caractéristiques temporels. Pour finir nous verrons que le système est soumis à deux types d'évènements dynamiques, réversibles et irréversibles, et que ces derniers sont à l'origine du vieillissement du système.

5.1.1 Déplacement d'ensemble en fonction de l'âge pour un retard fixé

Pour étudier l'évolution temporelle du mouvement d'ensemble, une manière très naturelle est de considérer le déplacement sur toutes les sous-régions d'un champ de déplacement obtenu pour un retard fixé τ indépendant de l'âge, et d'en faire la moyenne spatiale sur tout le champ. On obtient ainsi le déplacement d'ensemble $\Delta\vec{R}$:

$$\Delta\vec{R}(t_w, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \vec{R}_{i,j}(t_w, \tau)$$

où $\vec{R}_{i,j}(t_w, \tau)$ désigne le déplacement entre les instants t_w et $(t_w + \tau)$ de la sous région indexée par i et j , indices courant sur les sous-régions respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe du capillaire, et N le nombre de sous-régions.

Le déplacement d'ensemble $\Delta\vec{R}$ dépend à la fois du retard entre images choisi, τ , et de l'âge de l'échantillon, t_w . Pour un âge t_w et un retard τ donnés, cette grandeur représente donc le déplacement moyen entre l'image prise à l'âge t_w et l'image prise à $(t_w + \tau)$. Si on fixe maintenant un retard τ et que l'on fait varier l'âge t_w , on obtient alors l'évolution du déplacement d'ensemble du système avec l'âge. C'est à cette fonction de l'âge que nous nous intéresserons d'abord. Etant donnée l'anisotropie constatée du déplacement, nous nous intéressons plus particulièrement à ses projections selon l'axe du capillaire, ΔR_{\parallel} , et perpendiculairement à l'axe, ΔR_{\perp} qui sont tracées en fonction de l'âge pour le retard $\tau = 315$ s sur la figure 5.1.

Nous voyons sur cette figure 5.1 que le déplacement d'ensemble parallèle à l'axe long du capillaire est bien supérieure à celui perpendiculaire à l'axe. Plus précisément, les valeurs moyennées sur la durée de l'expérience de ΔR_{\parallel} et de ΔR_{\perp} sont respectivement de $0.012 \mu\text{m}$ et de $0.001 \mu\text{m}$ en l'occurrence toutes deux bien inférieures à la précision sur l'estimation du déplacement qui est de $0.08 \mu\text{m}$. On en conclue donc qu'il n'y a pas de fluage observable sur les échelles de temps considérées, ce quelle que soit la direction. Par contre, leurs déviations standards temporelles sont significativement différentes puisque celle de ΔR_{\parallel} vaut $1.01 \mu\text{m}$ alors que celle de ΔR_{\perp} est très voisine de l'incertitude avec une valeur de $0.09 \mu\text{m}$. Les déplacements perpendiculaires à l'axe long sont donc majoritairement de l'ordre de l'incertitude pour le retard $\tau = 315$ s et peuvent donc être négligés par rapport à la composante du déplacement d'ensemble parallèle à l'axe long du capillaire.

L'étude de cette quantité à des retards plus longs nous montre que nous pouvons limiter notre étude des aspects temporels de la dynamique au déplacement d'ensemble parallèle au capillaire. Nous verrons de même par la suite que le choix

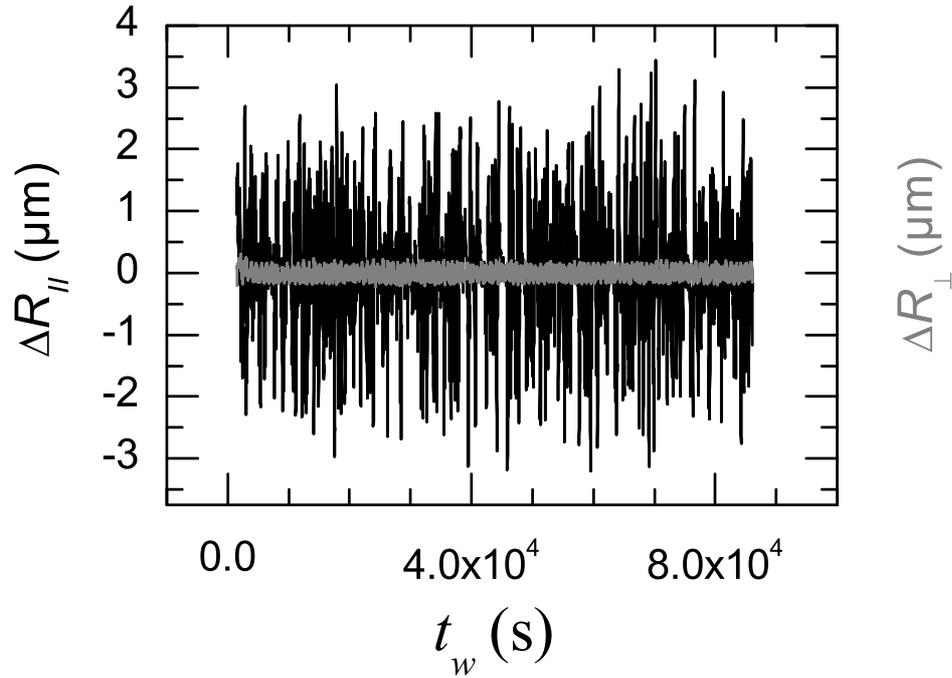


FIG. 5.1 – Déplacement d'ensemble en fonction de l'âge de l'échantillon, la composante parallèle à l'axe du capillaire en noir et celle perpendiculaire en gris, pour un retard $\tau = 315$ s.

du retard n'a pas d'incidence sur les conclusions que nous allons tirer au sujet du déplacement d'ensemble.

En premier lieu on peut remarquer que le déplacement d'ensemble est effectivement très intermittent, ce qui corrobore les observations visuelles. En revanche celui-ci ne semble présenter aucune variation significative avec l'âge. Néanmoins on peut préciser cette observation en traçant sa moyenne temporelle calculée sur une fenêtre de 7 500 s, sur la figure 5.2. La valeur de cette moyenne glissante pour un âge donné t_w est obtenue en prenant la valeur moyenne de $\Delta R_{||}$ pour tous les âges appartenant à l'intervalle de largeur 7 500 s et centrée en t_w .

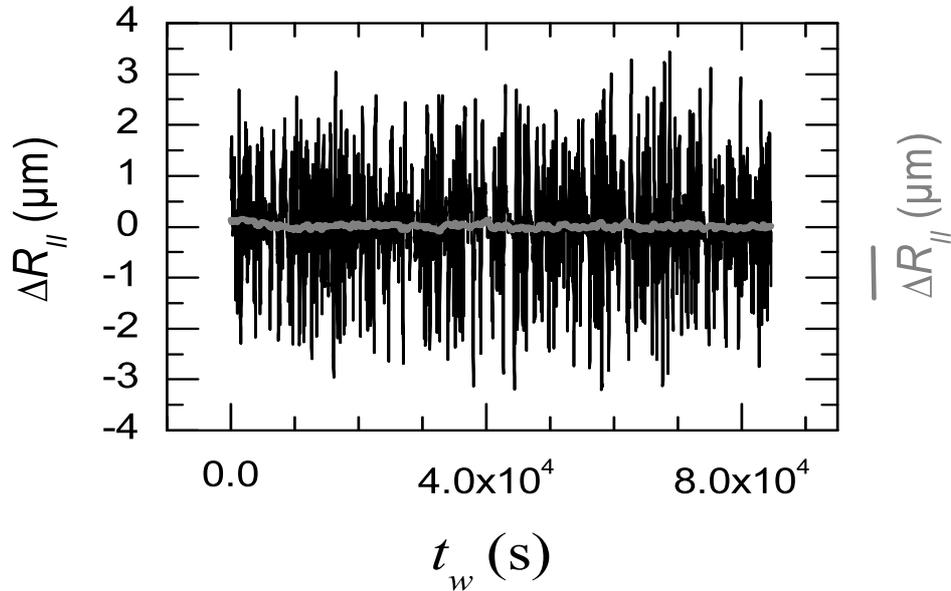


FIG. 5.2 – En noir déplacement d'ensemble parallèle $\Delta R_{||}$ en fonction l'âge de l'échantillon, et en gris sa moyenne temporelle $\Delta R_{||}$ calculée sur une fenêtre de 7 500 s.

Sur ce graphique la valeur moyennée sur une fenêtre glissante du déplacement d'ensemble ne semble pas dépendre non plus de l'âge. Pour affiner l'étude, on a découpé l'expérience en tranches temporelles de 13 500 s, et regardé la fonction densité de probabilité de la distribution de déplacement sur chacune d'entre elle. Nous avons alors constaté que celle-ci ne dépendait pas de la tranche choisie, confirmant ainsi que le déplacement d'ensemble parallèle à l'axe du capillaire est bien stationnaire. L'ensemble de ces résultats confirme donc qu'il n'y a pas de fluage, c'est à dire que de déplacement global de l'échantillon au cours du temps. Nous en verrons la justification dans le paragraphe 5.2.

5.1.2 Déplacement relatif en fonction de l'âge pour un retard fixé

En regardant le film nous avons vu que la dynamique du système semblait comporter des hétérogénéités spatiales, que nous allons maintenant chercher à caractériser.

Nous définissons pour cela ce qui correspond à l'écart type spatial du champ de déplacement par rapport à son déplacement d'ensemble. Par définition cet écart type se calcule de la manière suivante :

$$\Delta r_{\parallel} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i,j} (\Delta R_{\parallel}^{i,j} - \Delta R_{\parallel})^2}$$

pour le terme parallèle à l'axe du capillaire, avec $\Delta R_{\parallel}^{i,j}$ déplacement parallèle de la sous-région indiquée par i et j , N le nombre total de sous-régions, et ΔR_{\parallel} déplacement moyenné sur toutes les sous-régions. Nous appellerons par la suite cette grandeur déplacement relatif. Elle correspond en fait à l'écart moyen entre le déplacement de chaque sous-région et le déplacement d'ensemble du système et quantifie ainsi les hétérogénéités spatiales du déplacement au sein de l'échantillon. Comme le déplacement d'ensemble, le déplacement relatif est dépendant *a priori* de l'âge t_w et du retard τ . Cette quantité, si on la moyenne temporellement et qu'on la représente en fonction du retard τ , correspond à la racine carré du déplacement carré moyen ou Root Mean Square Displacement, communément utilisé pour étudier les mouvements microscopiques tels que le mouvement brownien par exemple.

Comme pour le déplacement d'ensemble nous fixons tout d'abord le retard $\tau = 315$ s pour représenter le déplacement relatif comme une fonction de l'âge, comme on le voit sur la figure 5.3.

Sur cette figure on voit alors clairement une évolution de la dynamique avec l'âge. Δr_{\parallel} au retard $\tau = 315$ s présente des pics intermittents et la hauteur de ceux ci décroît significativement avec l'âge de l'échantillon. L'ordre de grandeur de Δr_{\parallel} est le même que celui de ΔR_{\parallel} . En effet l'écart type sur toute la durée de l'expérience des pics du déplacement relatif est $0.33 \mu\text{m}$ tandis que celle du déplacement d'ensemble est $1.01 \mu\text{m}$. Les hétérogénéités spatiales du déplacement sont donc de grande amplitude. Le point le plus significatif concerne la décroissance de la hauteur des pics les plus élevés avec l'âge de l'échantillon car il s'agit là de la première mise en évidence du vieillissement de notre système.

Afin de préciser cette décroissance des pics nous avons découpé l'expérience en tranches temporelles de 13 500 s, puis sélectionné sur chaque tranche les données correspondant aux pics (les x % plus grandes valeurs). Nous moyennons ensuite temporellement sur chaque tranche et nous reportons le carré de chaque point

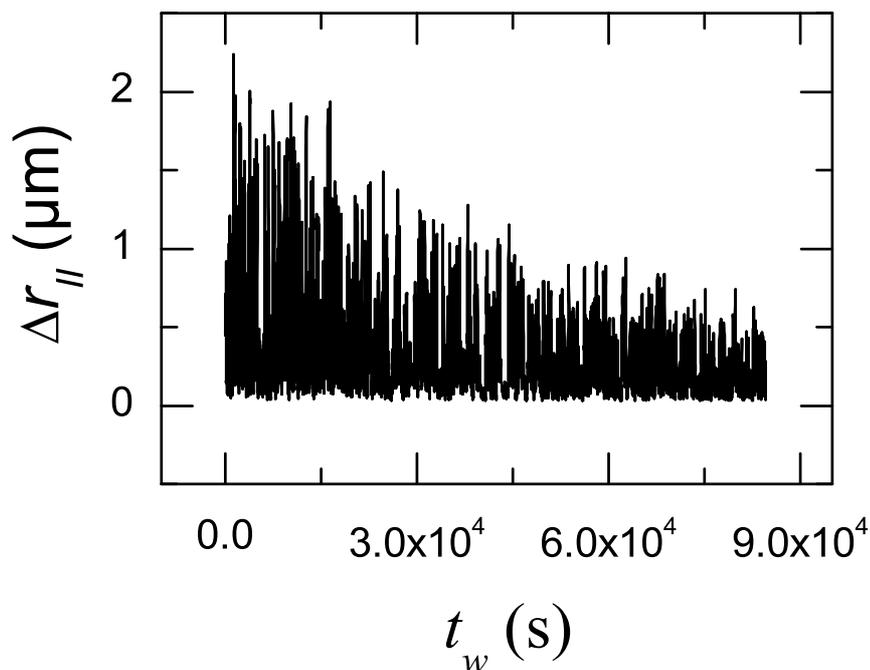


FIG. 5.3 – Evolution avec l'âge du déplacement relatif parallèle comme une fonction de l'âge de l'échantillon pour un retard $\tau = 315$ s.

moyenné $\Delta_{Top}^{x\%} r_{||}$ que nous traçons en fonction de l'âge médian de la tranche. La figure 5.4 représente le résultat obtenu pour les 25 % plus grandes valeurs des pics. La décroissance est exponentielle et l'ajustement donne un temps caractéristique de $(20\,000 \pm 4\,000)$ s. La figure 5.5 permet de comparer les résultats obtenus en prenant les 10 % plus grandes valeurs et les 25 % plus grandes valeurs, avec les deux ajustements par une exponentielle décroissante qui leur correspondent. Les temps caractéristiques obtenus sont respectivement $(21\,000 \pm 4\,000)$ s et $(20\,000 \pm 4\,000)$ s, la méthode est donc peu dépendante du seuil choisi pour la sélection des plus grandes valeurs.

Une autre manière de visualiser l'évolution avec l'âge de $\Delta r_{||}^2$ est de la représenter en diagramme lin - log et d'en tracer la valeur moyennée temporellement sur une

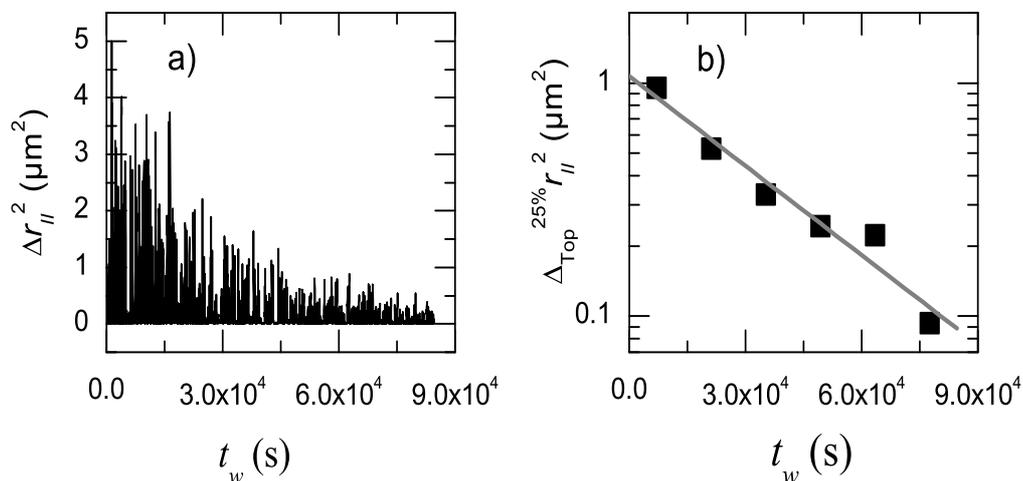


FIG. 5.4 – a) : déplacement relatif parallèle au carré en fonction de l'âge de l'échantillon pour un retard $\tau = 315$ s. b) en noir les moyennes temporelles sur 13 500 s des pics et en gris ajustement en exponentielle décroissante correspondant.

fenêtre glissante de 7 500 s, comme il a été fait sur la figure 5.6.

Là aussi on voit que le vieillissement suit une loi de décroissance exponentielle, pour laquelle le temps caractéristique de décroissance exponentielle obtenu par régression linéaire de la moyenne glissante est de $(30\,000 \pm 4\,000)$ s. La moyenne temporelle calculée sur une fenêtre glissante et son ajustement par une exponentielle décroissante sont représentés la figure 5.7. Le temps caractéristique que nous trouvons est différent du temps de décroissance exponentielle des pics (les x % plus grandes valeurs). Nous n'avons pas d'explication pour cela, néanmoins on peut constater qu'ils sont quand même assez proches.

Sur la figure 5.8 nous avons tracé simultanément sur une fenêtre temporelle réduite le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} et le déplacement relatif Δr_{\parallel} pour le retard $\tau = 315$ s. La comparaison visuelle des deux courbes laisse présager une corrélation entre les deux déplacements malgré le caractère non vieillissant du déplacement d'ensemble. On désigne par $Corr(A, B)$ la corrélation temporelle de deux signaux

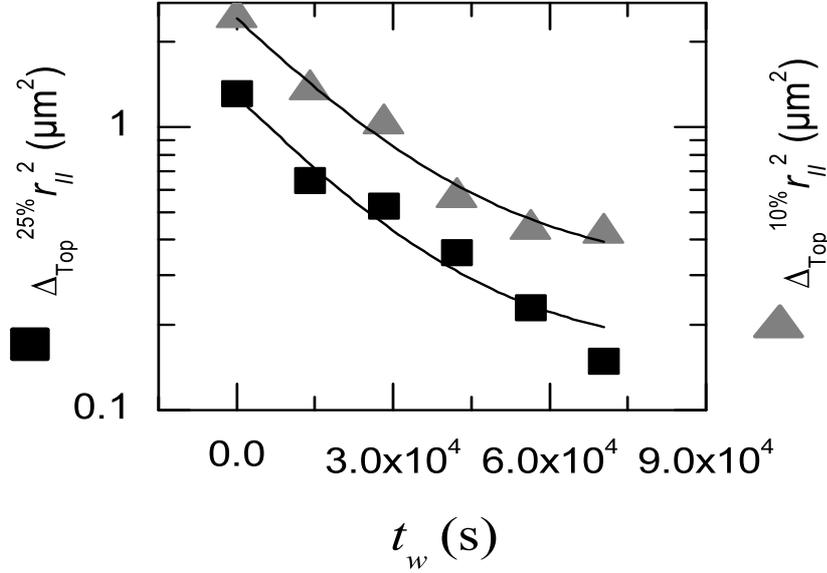


FIG. 5.5 – (Symboles) Moyenne temporelle des pics pour les 25 % plus grandes valeurs en noir, et pour les 10 % plus grandes valeurs en gris en fonction de l'âge t_w de l'échantillon. (ligne) ajustement par une exponentielle décroissante

$A(t_w)$ et $B(t_w)$, définie de la manière suivante :

$$\text{Corr}(A, B)(t') = \frac{\sum_{t_w} (A(t_w) - \bar{A}) \times (B(t_w + t') - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{t_w} (A(t_w) - \bar{A})^2} \times \sqrt{\sum_{t_w} (B(t_w) - \bar{B})^2}}$$

où $\bar{\cdot}$ désigne la moyenne d'une quantité sur la durée de l'expérience avec t_w courant sur l'ensemble discret des âges. Cette fonction de corrélation est normalisée pour prendre des valeurs comprises entre 0 et 1.

Nous avons représenté la corrélation calculée de cette manière entre $|\Delta R_{\parallel}|$ et Δr_{\parallel} , $\text{Corr}(|\Delta R_{\parallel}|, \Delta r_{\parallel})(t')$ en fonction du décalage t' pour $\tau = 315$ s sur la figure 5.9.

On obtient un pic de corrélation bien net ayant pour valeur 0.8 et situé à un retard 0 s. Ces deux signaux sont donc clairement corrélés. Ce résultat est très important car il indique que lorsqu'un déplacement de l'ensemble du système se produit, il est simultanément accompagné de réarrangements internes hétérogènes.

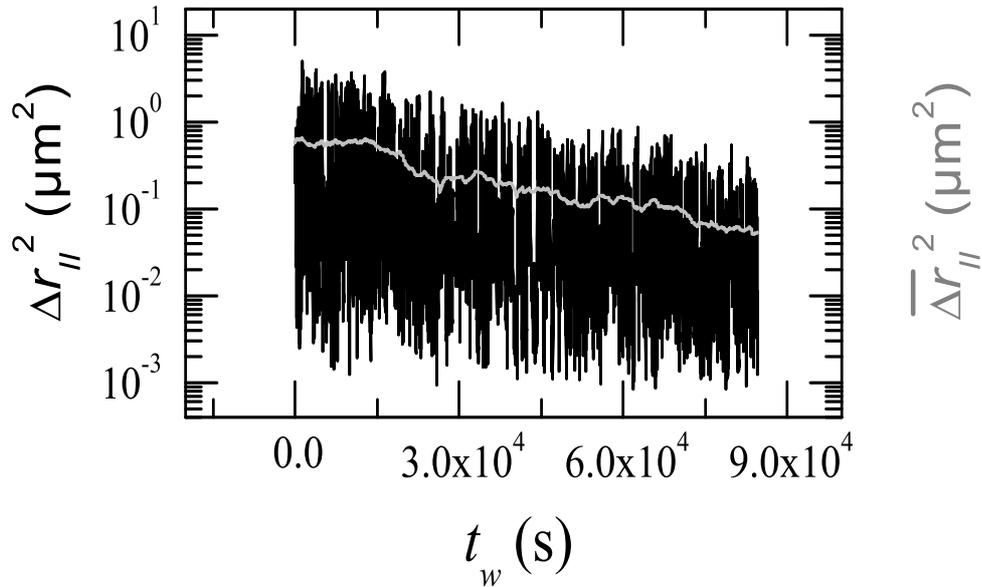


FIG. 5.6 – Déplacement parallèle relatif en fonction de l'âge de l'échantillon et pour un retard $\tau = 315$ s en noir, et en gris sa moyenne temporelle calculée sur une fenêtre glissante de 7 500 s.

Nous clarifierons la nature de ces réarrangements internes dans les parties 5.2 et 5.1.5.

5.1.3 Déplacement carré moyen

Nous venons de mettre en évidence le vieillissement du système en regardant le déplacement relatif des sous-régions par rapport au déplacement d'ensemble de l'échantillon $\Delta r_{||}$, exprimé comme une fonction de l'âge pour un retard entre images, τ , donné. Dans cette partie nous allons nous intéresser au déplacement carré moyen, souvent utilisée pour étudier la dynamique des systèmes en physique des phénomènes microscopiques.

Comme nous venons de le voir, le déplacement d'ensemble ne présente aucun signe de vieillissement, et c'est donc au déplacement carré moyen relatif que nous allons

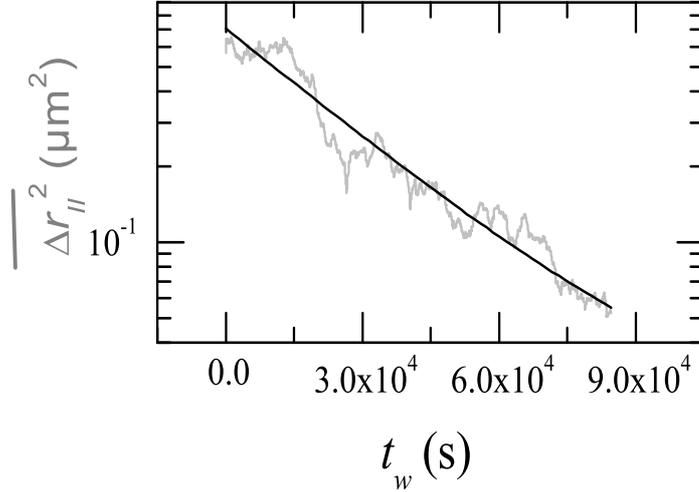


FIG. 5.7 – Déplacement relatif parallèle moyenné temporellement comme une fonction de l'âge de l'échantillon et pour un retard $\tau = 315$ s, et en gris son fit exponentiel.

prêter attention. Pour calculer cette grandeur pour une valeur du retard choisi nous faisons la moyenne sur la durée de l'expérience de la grandeur déplacement relatif au carré pour un retard τ fixé, tel que l'exprime la formule suivante :

$$MSD_{\parallel}(\tau) = \overline{\Delta r_{\parallel}^2(t_w, \tau)} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \overline{(\Delta R_{\parallel}^{i,j}(t_w, \tau) - \Delta R_{\parallel})^2(t_w, \tau)}$$

où $\overline{\quad}$ désigne une moyenne temporelle sur t_w pour la durée de l'expérience et i, j les indices courant sur les sous-régions. Nous exprimons ensuite le déplacement carré moyen comme une fonction du retard, ainsi qu'il est représenté sur la figure 5.10.

On s'aperçoit qu'il existe trois régimes de déplacement : le premier correspond à une croissance du déplacement carré moyen sur des retards allant de 0 s à quelques centaines de secondes, le deuxième est un quasi-plateau où le déplacement carré moyen varie peu jusqu'à des retards de 10 000 s, tandis que le troisième correspond à la reprise d'une croissance élevée du déplacement carré moyen. Les données que nous avons regardées précédemment correspondaient à un retard $\tau = 315$ s et se situaient donc dans le quasi-plateau. Nous verrons par la suite que ces trois régimes peuvent être expliqués par les mécanismes à l'origine du vieillissement dans le système.

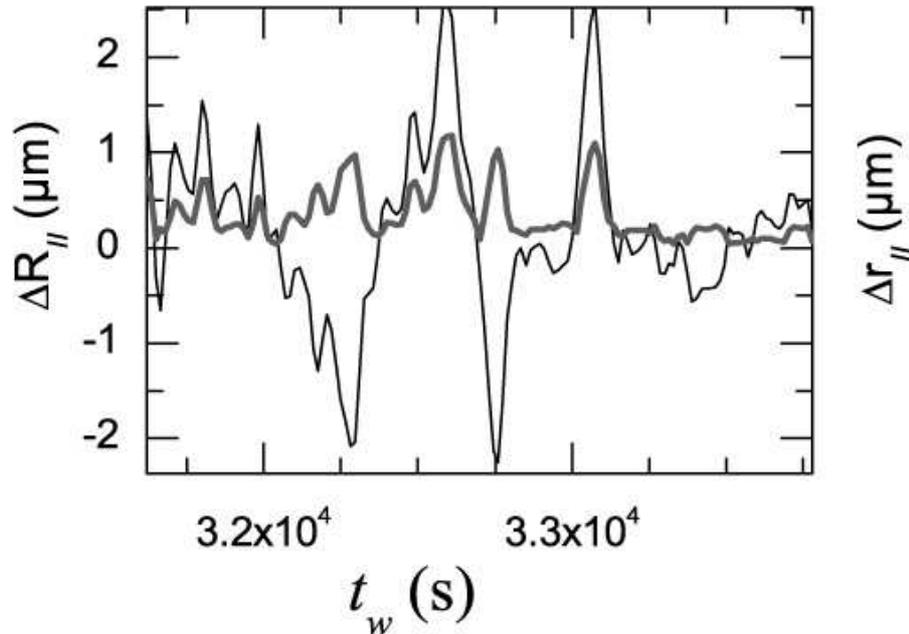


FIG. 5.8 – Déplacement d'ensemble parallèle $\Delta R_{||}$ en fonction l'âge de l'échantillon pour un retard $\tau = 315$ s en noir, et en gris déplacement parallèle relatif pour le même retard.

Regardons maintenant le déplacement carré moyen, non plus moyenné sur toute la durée de l'expérience, mais moyenné sur une fenêtre temporelle de 12 750 s, avec l'âge médian de la fenêtre considéré comme paramètre. Sur la figure 5.11 nous avons donc tracé le déplacement carré moyen moyenné sur des fenêtres restreintes pour trois valeurs de l'âge médian.

On s'aperçoit alors que la courbe du déplacement carré moyen décroît en amplitude lorsque l'âge de l'échantillon augmente et ce, quel que soit le retard τ . On constate aussi que les retards τ qui délimitent les différents régimes ne dépendent pas de l'âge. L'étude du déplacement carré moyen apporte confirmation du vieillissement du système visible pour tout retard entre images. En outre on note que les trois courbes du déplacement carré moyen sont au dessus de la ligne d'incertitude dès les premiers retards considérés.

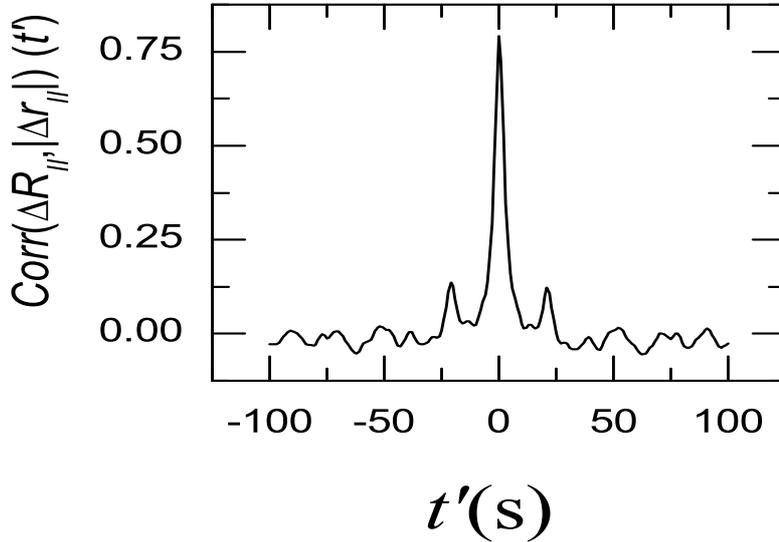


FIG. 5.9 – *Corrélation temporelle entre la valeur absolue du déplacement d'ensemble parallèle $|\Delta R_{||}$ et le déplacement parallèle relatif, tous les deux calculés pour un retard $\tau = 315$ s.*

5.1.4 Conclusion sur la dépendance avec l'âge du déplacement relatif

Nous venons de voir que la dynamique du système pouvait être regardée sous deux points de vue, d'abord avec son déplacement d'ensemble, puis avec son déplacement relatif par rapport au mouvement d'ensemble qui révèle l'hétérogénéité des déformations subies par le système. Les deux présentent un caractère intermittent mais c'est au niveau de l'évolution de la dynamique avec l'âge que la distinction se fait. Alors que le déplacement d'ensemble est stationnaire et ne dépend pas de l'âge, les grandeurs correspondant aux déplacements relatifs des sous-régions par rapport à leur déplacement d'ensemble dépendent de l'âge. C'est le cas de $\Delta r_{||}$ pour un retard fixé exprimé en fonction de l'âge, et du déplacement carré moyen relatif, qui présentent toutes deux une forte variation lorsque l'âge augmente. Le déplacement relatif $\Delta r_{||}$ à retard fixé τ indique que l'on est en présence d'un vieillissement exponentiel avec un temps caractéristique de l'ordre 3×10^4 s. Le déplacement carré moyen relatif indique quant à lui que, quelque soit l'âge où on l'observe, la dynamique présente trois régimes de déplacement selon le retard entre images étudié : une croissance puis un

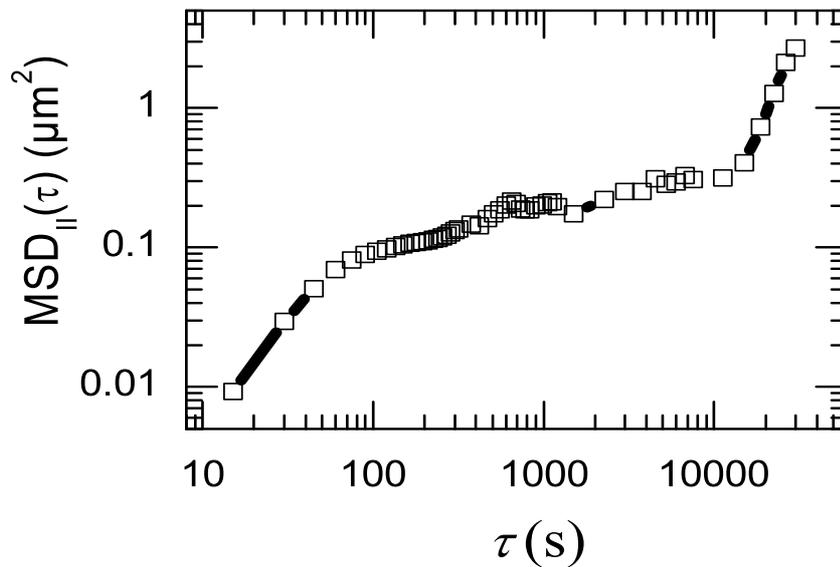


FIG. 5.10 – *Déplacement Carré Moyen (MSD) relatif en fonction du retard τ .*

plateau suivi finalement par un nouveau régime de croissance. De plus quelque soit le régime considéré l'amplitude du déplacement carré moyen relatif décroît avec l'âge.

Par la suite nous verrons quels sont les mécanismes qui prennent place au sein du système et qui sont susceptibles d'être à l'origine du vieillissement.

5.1.5 Hétérogénéités spatiales de la dynamique

Nous venons de voir que le déplacement relatif, *i.e.* l'écart du déplacement local par rapport au déplacement d'ensemble de l'échantillon, était intermittent, non stationnaire et décroissait de manière exponentielle avec l'âge. Nous allons maintenant nous intéresser brièvement à sa structure spatiale. Cette étude sera complétée dans la partie 6.2. Si l'on regarde les différents champs de déplacement relatifs pour l'ensemble des retards τ , on peut distinguer essentiellement trois champs de déplacement types dans la structure du champ de déplacement relatif.

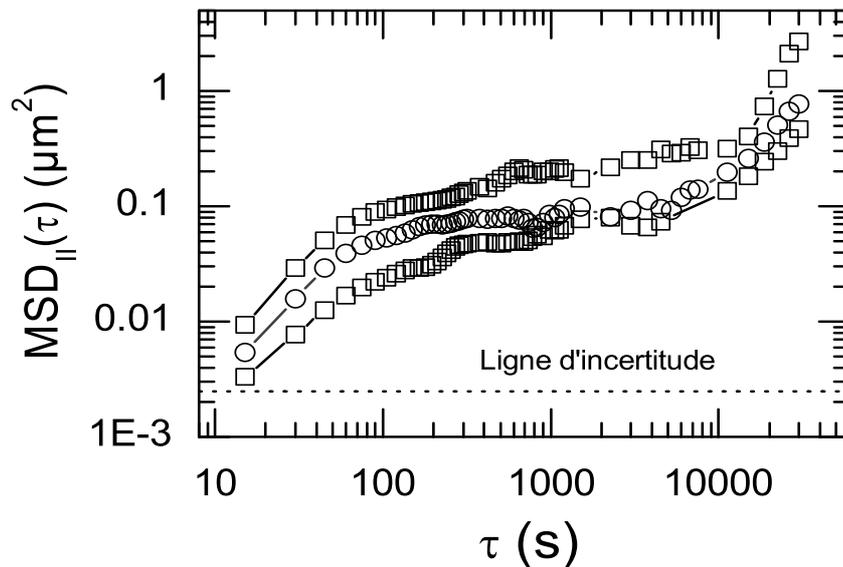


FIG. 5.11 – Déplacement Carré Moyen (MSD) moyenné sur une fenêtre temporelle de 12 750 s, en fonction du retard τ pour trois âges fixés, 7 500 s (carrés), 22 500 s (cercles) et 37 500 s (triangles). La ligne d'incertitude en pointillé représente la barre en dessous de laquelle les valeurs expérimentales ne sont pas significatives, elle correspond à une valeur de $6.4 \times 10^{-3} \mu m^2$.

Le premier correspond à des faibles valeurs du déplacement relatif, proches de l'incertitude. Dans ce cas, illustré sur la figure 5.12, le champ de déplacement est très désordonné et semble sans structure spatiale. Les valeurs du déplacement relatif des sous-régions de l'ordre de grandeur de l'incertitude peuvent expliquer ce désordre apparent.

Le deuxième type est beaucoup plus intéressante. La figure ?? montre un exemple de champ de déplacement caractéristique. On voit que le champ de déplacement est un cisaillement, corrélé sur l'ensemble du champ de vue et orienté selon l'axe long du capillaire.

Le dernier type significativement présente dans les champs de déplacement est représentée sur la figure 5.14. L'anisotropie entre les axes long et court du ca-

pillaire est moins flagrante que dans le cas du cisaillement, et certaines structures locales du champ de déplacement s'apparente à un tourbillon.

En regardant la répartition des trois différentes tendances selon le retard τ choisi, on s'aperçoit qu'ils sont inégalement distribués et que leur proportion est en fait dictée par le régime du déplacement carré moyen que l'on considère. Dans le premier régime on trouve en proportion voisine des structures du type désordonné et des champs de cisaillement, tandis que dans le quasi-plateau les champs de cisaillement sont largement majoritaires. Les champs de déplacement anisotropes par contre, sont presque exclusivement présents dans le troisième régime, où ils représentent la majorité des structures.

D'un point de vue descriptif le premier régime alterne des phases où le déplacement relatif est faible voire très proche de l'incertitude, et des phases où le système est cisailé alternativement dans les deux sens par rapport à son déplacement d'ensemble. Le deuxième régime quant à lui est principalement constitué de cisaillements alternatifs et intermittents tandis que dans le troisième régime les cisaillements se raréfient au profit de structures de déformation plus complexes et anisotropes. Nous étudierons plus en détail la structure spatiale des champs de déplacement dans la partie 6.2.

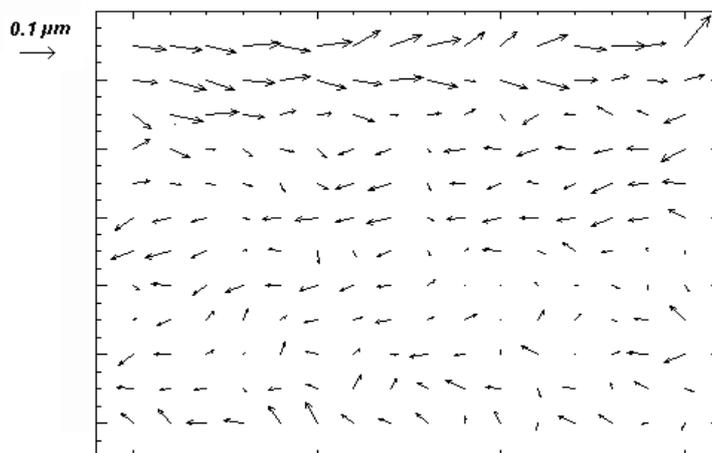


FIG. 5.12 – *Champ de déplacement relatif pour un retard $\tau = 315$ s et un âge $t_w = 415$ s. Les flèches indiquent le déplacement relatif de chaque sous-région.*

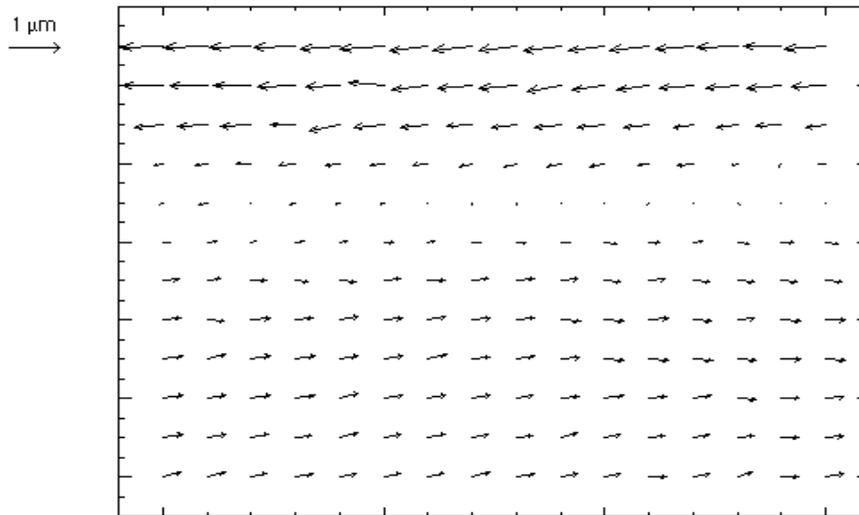


FIG. 5.13 – *Champ de déplacement relatif pour un retard $\tau = 315$ s et un âge $t_w = 2\,280$ s. Les flèches indiquent le déplacement relatif de chaque sous-région.*

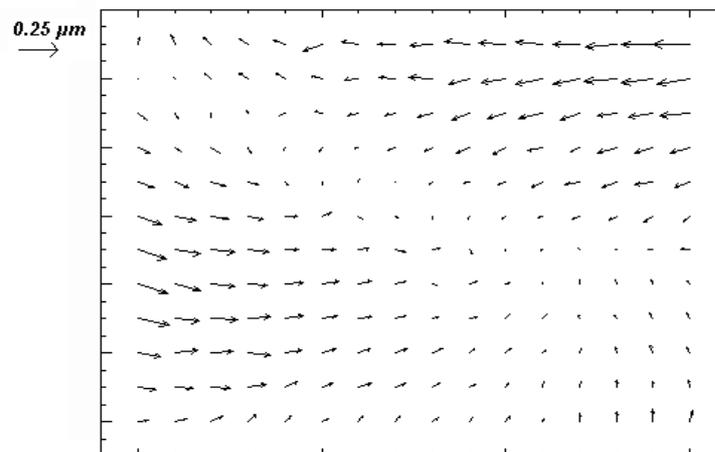


FIG. 5.14 – *Champ de déplacement relatif pour un retard $\tau = 315$ s et un âge $t_w = 23\,820$ s. Les flèches indiquent le déplacement relatif de chaque sous-région.*

5.2 Rôle de la température dans la dynamique

5.2.1 Observations préliminaires au sujet de la trempe inversée initiale

Au début de l'expérience le système est soumis à une trempe inversée le faisant passer d'un état liquide à un état de gel. Cette brusque augmentation de température

d'une quinzaine de degrés sur une durée d'une vingtaine de minutes est alors accompagnée d'une élongation significative du système. Le système réagit donc aux variations de température.

Pour nous assurer de cela nous avons donc réalisé une expérience où le système était amené à une température de 20.8 °C après une première trempe inversée, puis une fois la température stabilisée nous imposons brutalement une température de 28.5 °C.

Nous définissons la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ entre les deux instants t_w et $t_w + \tau$ par $\Delta T(t_w, \tau) = T(t_w + \tau) - T(t_w)$. La figure 5.15 a représente à la fois la température un peu avant et après le saut ainsi que sa variation $\Delta T(t_w, \tau)$ pour un retard $\tau = 15$. La figure 5.15 b représente la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ et le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} en fonction de l'âge, tous deux calculés pour le même retard $\tau = 15$. Sur la figure 5.15 b, ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$ présentent tous les deux un pic au moment du saut de température, et dont les formes sont voisines. Le système semble réagir à peu près proportionnellement à la variation de température par une élongation d'ensemble.

On peut en déduire un coefficient de dilatation thermique à pression constante, α défini de la manière suivante dans le cas d'une élongation uniaxiale, $\alpha = \frac{1}{L_{ech}} \frac{dR_{\parallel}}{dT}$. L_{ech} est la distance entre le bord du capillaire où est confiné l'échantillon et la zone observée, $L_{ech} = 2cm$, dR_{\parallel} est estimée par ΔR_{\parallel} du pic à 2 000 s et dT par ΔT pour le pic correspondant. La valeur du coefficient α trouvée est alors $\alpha = 7.5 \times 10^{-4} K^{-1}$. Cette valeur est comparable avec celle de l'eau qui est tabulée à $\alpha_{eau} = 2.6 \times 10^{-4} K^{-1}$. Notre système étant principalement constitué d'eau (84 %), ces résultats sont tout à fait compatibles.

5.2.2 Réponse du système à une série d'oscillations forcées et sinusoïdales de température

Pour préciser les caractéristiques de l'élongation du système sous l'action de la température, nous avons réalisé une expérience au cours de laquelle on procède après la trempe inversée à une série d'oscillations sinusoïdales d'amplitude 5° C et de période 25 mn. Nous étudions ainsi la réponse en élongation à une variation contrôlée de température.

Sur la figure 5.16 nous avons représenté la température et sa variation sur 15 s en fonction de l'âge. Si cette variation, pratiquement proportionnelle à la dérivée pour le pas de 15 s choisi, n'est pas elle-même une oscillation sinusoïdale c'est dû au bruit de la régulation de température d'une part et à la forme non rigoureusement sinusoïdale

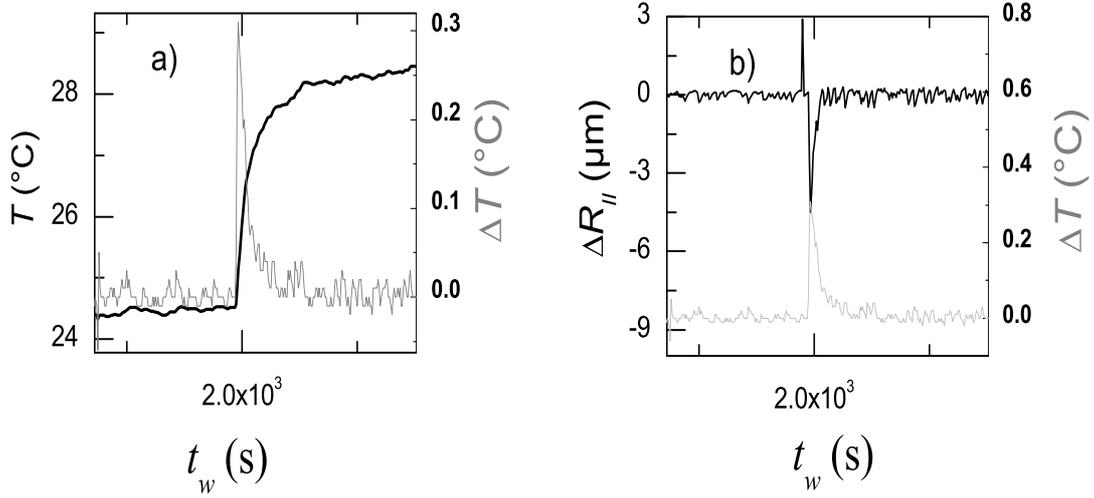


FIG. 5.15 – a) : Température $T(t_w)$ en fonction du temps en noir et sa variation $\Delta T(t_w, \tau)$ pour un retard $\tau = 15$ s en gris. b) : Déplacement d'ensemble parallèle à l'axe du capillaire $\Delta R_{||}$ en noir et variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ pour un retard $\tau = 15$ s en fonction de l'âge en gris.

de l'oscillation de température à cause de l'inertie thermique du système. En effet le four a un temps caractéristique de refroidissement de l'ordre de 25 min, alors que sa réponse est beaucoup plus rapide quand une augmentation de température est imposée.

Sur la figure 5.17 on compare la variation de la température $\Delta T(t_w, \tau)$ ainsi imposée et l'estimation du déplacement d'ensemble parallèle $\Delta R_{||}$ pour un retard de $\tau = 15$ s, représentées en fonction du temps.

Nous voyons clairement une forte ressemblance entre les deux grandeurs ΔT et $\Delta R_{||}$. En manipulant numériquement les grandeurs ΔT et $\Delta R_{||}$ nous constatons qu'elles sont quasisuperposables par homothétie, hormis dans la zone bruitée (le haut des pics de $\Delta T(t_w, \tau)$). On en déduit qu'il existe une relation linéaire entre la variation de la température et le déplacement d'ensemble. Dans le cas d'une elongation uniaxiale comme celle ci on introduit alors à nouveau α , le coefficient de dilatation thermique à pression constante $\alpha = \frac{1}{L_{ech}} \frac{dR_{||}}{dT}$. On trouve $\alpha = (4 \pm 1) \times 10^{-4} K^{-1}$. $\frac{dR_{||}}{dT}$ est obtenu en faisant comme précédemment le rapport moyen

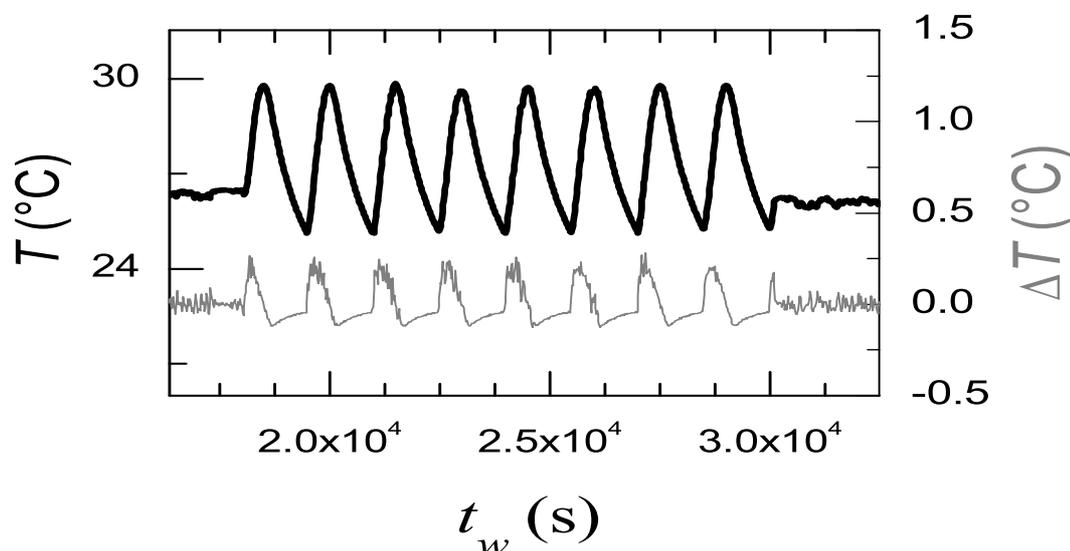


FIG. 5.16 – Température et sa variation entre chaque prise d'image $\Delta T(t_w, \tau)$ en fonction de l'âge avec un retard $\tau = 15$ s pour une série d'oscillations de température imposées par le thermostat.

sur l'expérience entre ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$ (sauf pour les valeurs de t_w pour lesquelles $\Delta T(t_w, \tau)$ vaut 0) Cette valeur est comparable d'une part avec celle qui avait été trouvée avec l'expérience de saut de température et d'autres part avec celle de l'eau.

5.2.3 Mise en évidence du rôle de la température dans une expérience à température fixe imposée

Nous venons de voir qu'une variation de température entraînait un réponse linéaire en élongation du système lorsqu'on considère des variations d'amplitude élevées de la température (de l'ordre du degré). On peut maintenant chercher à voir si cette réponse linéaire se retrouve dans les expériences à température fixée, pour lequel la température connaît des fluctuations plus faibles d'un ordre de grandeur autour de la valeur imposée par le thermostat.

Sur la figure 5.23 nous avons représenté la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$, et les déplacements d'ensemble et relatif, ΔR_{\parallel} et Δr_{\parallel} . Seule une petite fenêtre temporelle a été montrée afin de mettre en évidence le détail des événements pour chaque

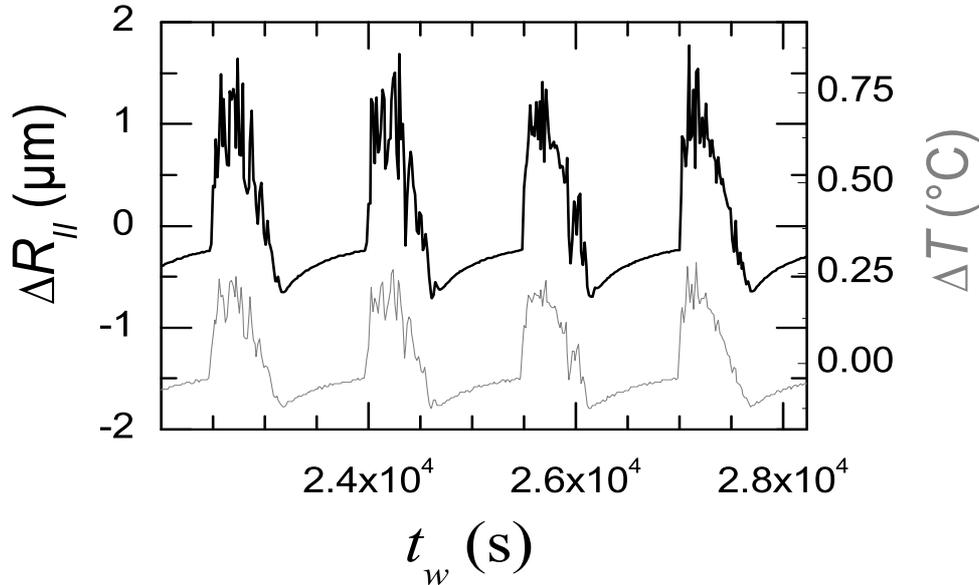


FIG. 5.17 – Variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ pour un retard $\tau = 15$ s en gris et le déplacement d'ensemble pour un retard $\tau = 15$ s en noir, le tout en fonction de l'âge.

grandeur. Au vue de ces trois courbes il semble assez clair que les trois grandeurs sont corrélées les unes aux autres. Chaque pic de $\Delta T(t_w, \tau)$ induit un pic de $\Delta R_{||}$ et chaque chute de $\Delta T(t_w, \tau)$ une chute de $\Delta R_{||}$. Alors que par définition $\Delta r_{||}$ est positif, $\Delta T(t_w, \tau)$ peut prendre des valeurs aussi bien négatives que positives. De fait chaque pic de $\Delta T(t_w, \tau)$ induit un pic de $\Delta r_{||}$ tandis que chaque chute de $\Delta T(t_w, \tau)$ induit alors une hausse de $\Delta r_{||}$. Afin de quantifier cela nous avons représenté sur la figure 5.19 les fonctions de corrélation temporelles entre le déplacement d'ensemble $\Delta R_{||}$ et la variation de température ΔT ainsi qu'entre le déplacement relatif $\Delta r_{||}$ et la valeur absolue de la variation de température $|\Delta T(t_w, \tau)|$.

Comme on le voit sur cette figure la variation de température et le déplacement d'ensemble sont fortement corrélés avec un pic de corrélation de 0.7 pour un retard nul, tandis que déplacement relatif et valeur absolue de la variation de température sont eux aussi corrélés avec un pic à retard nul aussi mais de hauteur plus faible (0.4).

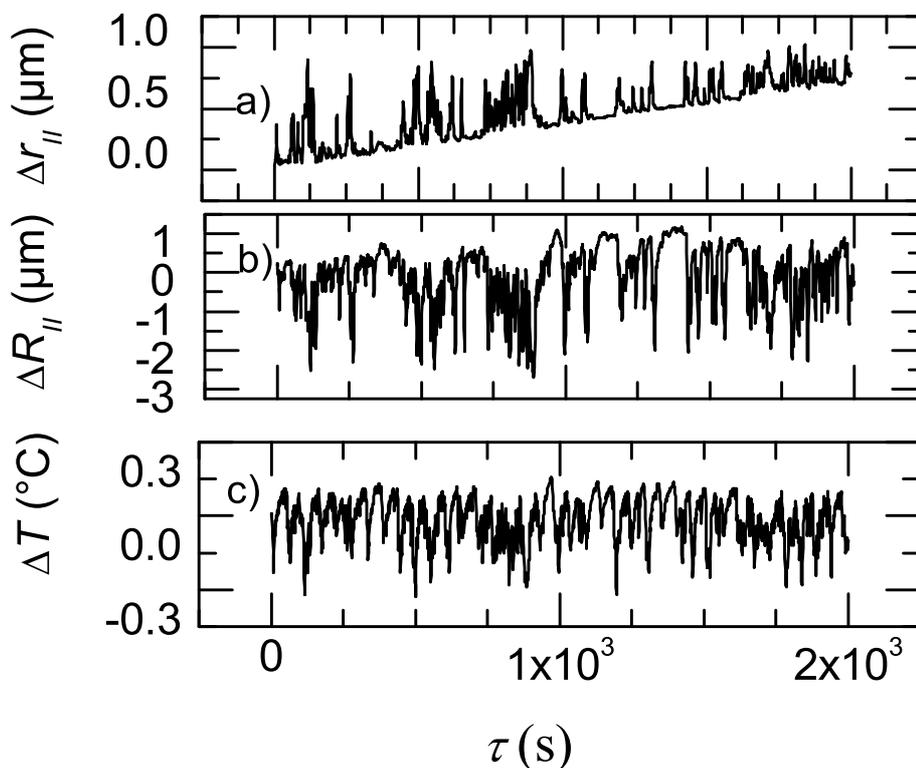


FIG. 5.18 – Déplacement d'ensemble parallèle ΔR_{\parallel} , relatif Δr_{\parallel} et variation de la température $\Delta T(t_w, \tau)$, pour un retard $\tau = 315$ s.

Cette valeur plus petite pour le déplacement relatif est due au terme de normalisation dans la fonction de corrélation. Calculée sur une fenêtre temporelle petite devant le temps de décroissance du déplacement relatif le pic de corrélation entre déplacement relatif et valeur absolue de la variation de température approche alors 0.7 lui aussi. Une telle valeur du coefficient de corrélation vient donc suggérer l'hypothèse selon laquelle que le système réagit effectivement de manière linéaire à une variation de température même pour des petites variations de température. Afin d'estimer le rapport $\frac{dR_{\parallel}}{dT}$ qui intervient dans le coefficient de dilatation thermique isobare α , on considère les déviations standards temporelles des deux quantités ΔR_{\parallel} et ΔT . On

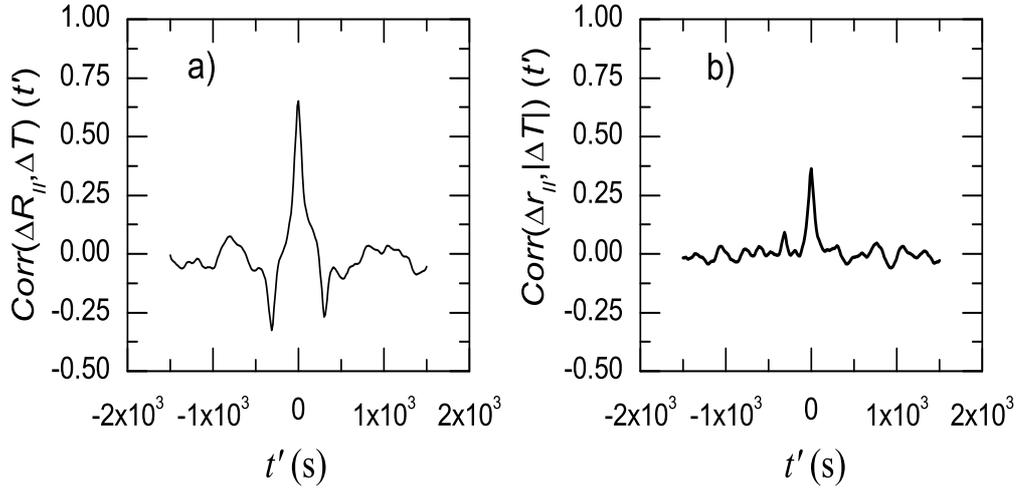


FIG. 5.19 – a) Corrélation entre ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$, et b) corrélation entre Δr_{\parallel} et $|\Delta T(t_w, \tau)|$, toutes calculées à partir des valeurs obtenues pour un retard $\tau = 315$ s.

a ainsi

$$\alpha = \frac{1}{L_{ech}} \frac{\sqrt{\overline{(\Delta R_{\parallel})^2}}}{\sqrt{\overline{\Delta T^2}}}$$

où \bar{A} désigne la valeur moyenne de la grandeur A sur toute l'expérience. On trouve ($\alpha = 4 \pm 1$) $\times 10^{-4} K^{-1}$, en accord total avec le résultat obtenu en imposant des oscillations de température.

Plus précisément, nous avons regardé si les corrélations observées entre ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$ d'une part, et entre Δr_{\parallel} et $|\Delta T(t_w, \tau)|$ d'autre part étaient présentes pour tous les retards τ . Dans tous les cas, pour τ variant entre et , des pics de corrélation sont mesurés. On voit que, comme observé précédemment à $\tau = 315$ s, le pic de corrélation $Corr^*$ est presque toujours plus faible pour la corrélation entre Δr_{\parallel} et $|\Delta T(t_w, \tau)|$ que pour la corrélation entre ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$. En revanche, on ne décèle pas de tendance nette entre pour la variation de $Corr^*$ avec τ . Si on fait uen moyenne temporelle sur l'ensemble des τ on trouve pour le pic de corrélation de ΔR_{\parallel} avec $\Delta T(t_w, \tau)$, et pour celui de On a tracé sur la figure 5.20 la valeur des pics de corrélation $Corr^*(\Delta R_{\parallel}, \Delta T(t_w, \tau))$ et $Corr^*(\Delta r_{\parallel}, |\Delta T(t_w, \tau)|)$ en fonction du retard.

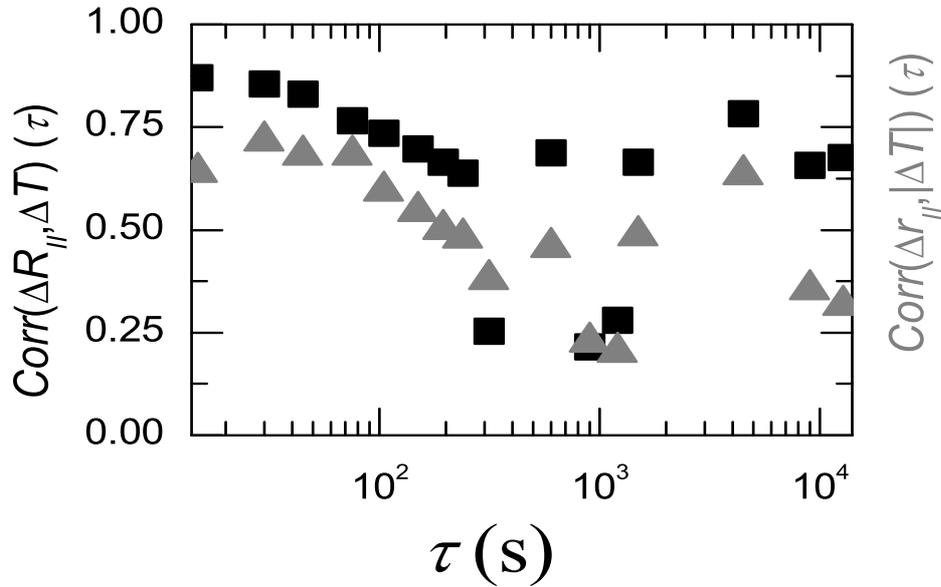


FIG. 5.20 – Valeur du pic de corrélation entre le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} et la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ en fonction du retard τ (Carrés), entre le déplacement relatif Δr_{\parallel} et la valeur absolue de la variation de température $|\Delta T(t_w, \tau)|$ (Triangles)

De même on a voulu regarder si cette corrélation dépendait de l'âge de l'échantillon. Pour cela, on a calculé les corrélation sur des tranches d'âges de 15 000 s à différents âges et pour différents retards. La figure 5.21 montre les valeurs du pic de corrélation en fonction de l'âge médian de la tranche pour trois retards τ . Les résultats ne montrent aucune tendance nette avec l'âge de l'échantillon.

La corrélation entre le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} et la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ est donc présente à tout âge et ce pour les trois retards présentés. Nous avons montré de fait que le degré de corrélation ne dépend ni du retard entre images ni de l'âge de l'échantillon. Il en est de même pour la corrélation entre le déplacement relatif Δr_{\parallel} et la valeur absolue de la variation de température $|\Delta T(t_w, \tau)|$.

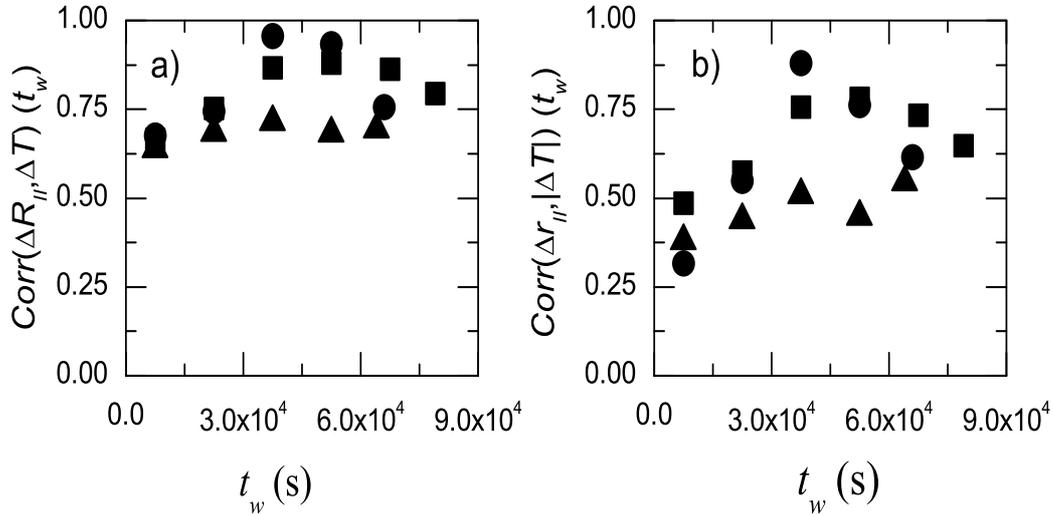


FIG. 5.21 – a) Valeur du pic de corrélation entre (a) ΔR_{\parallel} et $\Delta T(t_w, \tau)$ et (b) Δr_{\parallel} et $|\Delta T(t_w, \tau)|$, en fonction de l'âge t_w pour les retards 315 s (Triangles), 1 500 s (Carrés) et 12 750 s (Ronds), .

5.2.4 Corrélation entre dynamique et fluctuations de température

Sur la figure 5.22 nous avons représenté le déplacement d'ensemble, exprimé en fonction du retard τ pour un âge $t_w = 23\ 310$, ainsi que la variation de température, pour ces mêmes retards et âge. Nous voyons que lorsque la température varie beaucoup, on observe un pic de déplacement d'ensemble. ce comportement rappelle celui que nous avons observé pour les mêmes quantités mais exprimées à un retard fixé, en faisant varier l'âge. On peut noter ici que l'âge que nous avons choisi ici correspond à une situation où la valeur moyenne sur l'ensemble des retards parcourus est presque négligeable.

Nous avons ensuite mesuré la corrélation temporelle entre la variation de la température et le déplacement d'ensemble, tous deux exprimés en fonction du retard, pour un âge $t_w = 23\ 310$ s (figure 5.23). Nous voyons qu'il y a un pic de corrélation fort de 0.75. Cette étude avec les quantités exprimées en fonction du retard à âge fixé confirme que ce sont donc bien les variations de température qui induisent des pics du déplacement d'ensemble.

Nous nous sommes intéressés aussi au comportement du déplacement relatif à

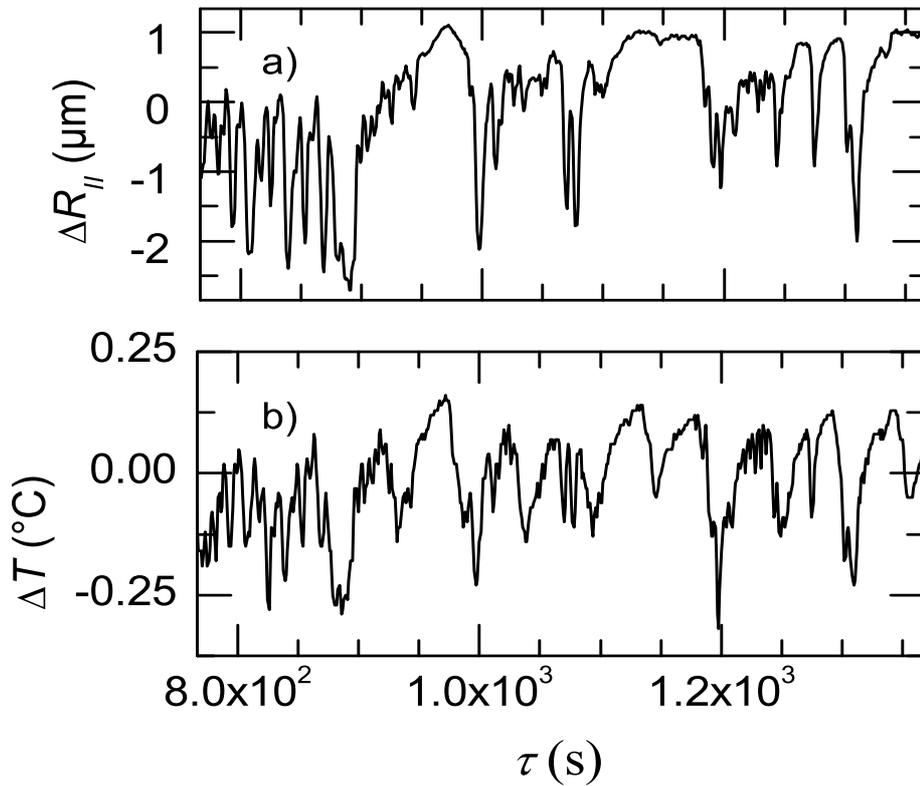


FIG. 5.22 – (Lignes noires) a) Déplacement d'ensemble $\Delta R_{||}$ et b) variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$ en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

âge fixé pour différents retards. Pour cela nous avons représenté sur la figure 5.24 le déplacement relatif $\Delta r_{||}$ et la dérivée du déplacement d'ensemble $\Delta R_{||}$ en fonction du retard pour l'âge $t_w = 23\,310$ s. On voit que ces deux grandeurs semblent être corrélées dans le temps. Pour le vérifier nous avons calculé cette corrélation entre $\frac{\Delta R_{||}}{dt}$ et $\Delta r_{||}$, et nous l'avons représentée sur la figure 5.25 pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

Les deux quantités sont bien corrélées, et le pic de corrélation a une valeur de 0.5. Cette valeur plus faible de la corrélation peut s'expliquer par le fait que le déplacement relatif a une ligne de base non nulle.

Cette dernière étude confirme que ce sont bien les fluctuations de température

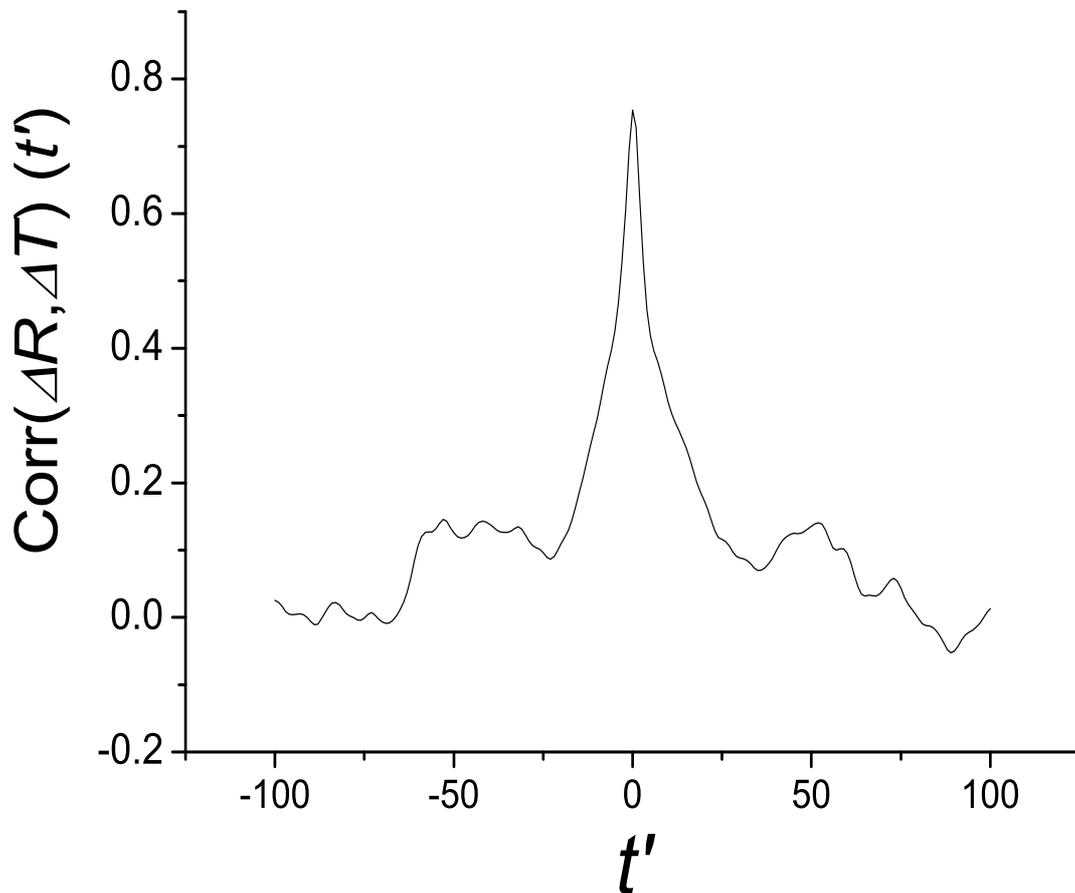


FIG. 5.23 – Corrélation entre le déplacement d'ensemble Δr_{\parallel} et la variation de température $\Delta T(t_w, \tau)$, exprimés tous deux en fonction du retard τ pour un âge $t_w = 23\,310$ s

qui sont à l'origine des élongations/contractions d'ensemble du système. Quand ces déplacements d'ensemble se font de manière rapide (leur dérivée devient élevée), ils sont accompagnés de réarrangements hétérogènes de grande amplitude que nous avons vu correspondre à des cisaillements dans la partie 5.1.5.

5.2.5 Conclusion sur la réponse du système aux variations de température

Comme nous le venons de le voir, le système répond de manière linéaire à une variation de température par une élongation d'ensemble parallèle à l'axe du capil-

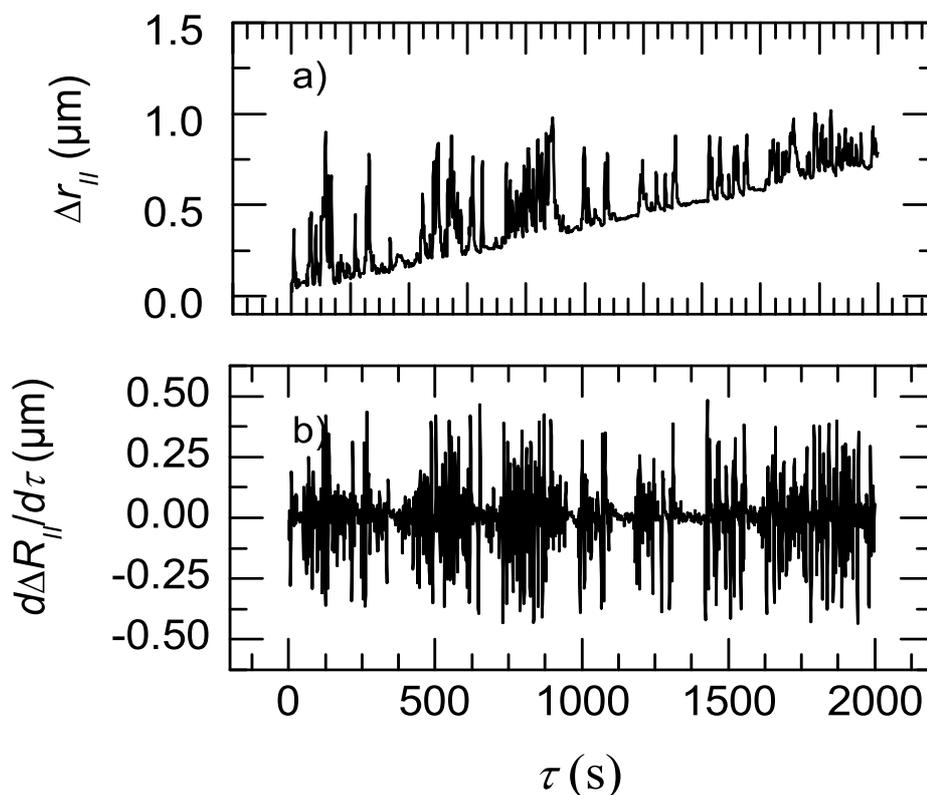


FIG. 5.24 – a) Déplacement relatif $\Delta r_{||}$, b) Dérivée du déplacement d'ensemble $\Delta R_{||}$, en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

laire. Le système est donc soumis au cours du temps à un ensemble de dilatations - compressions alternatives induites par les fluctuations de température. Ces dilatations - compression d'ensemble se font de manière très hétérogène et correspondent essentiellement à des cisaillements du système selon l'axe du capillaire.

5.2.6 Fluctuations carré moyennes de la température

De même que nous avons défini le déplacement carré moyen pour le déplacement d'ensemble, nous allons définir ici une grandeur analogue pour la température, qu'on appelle par la suite fluctuations carré moyennes de température. Cette fonction $\overline{\Delta T^2}$

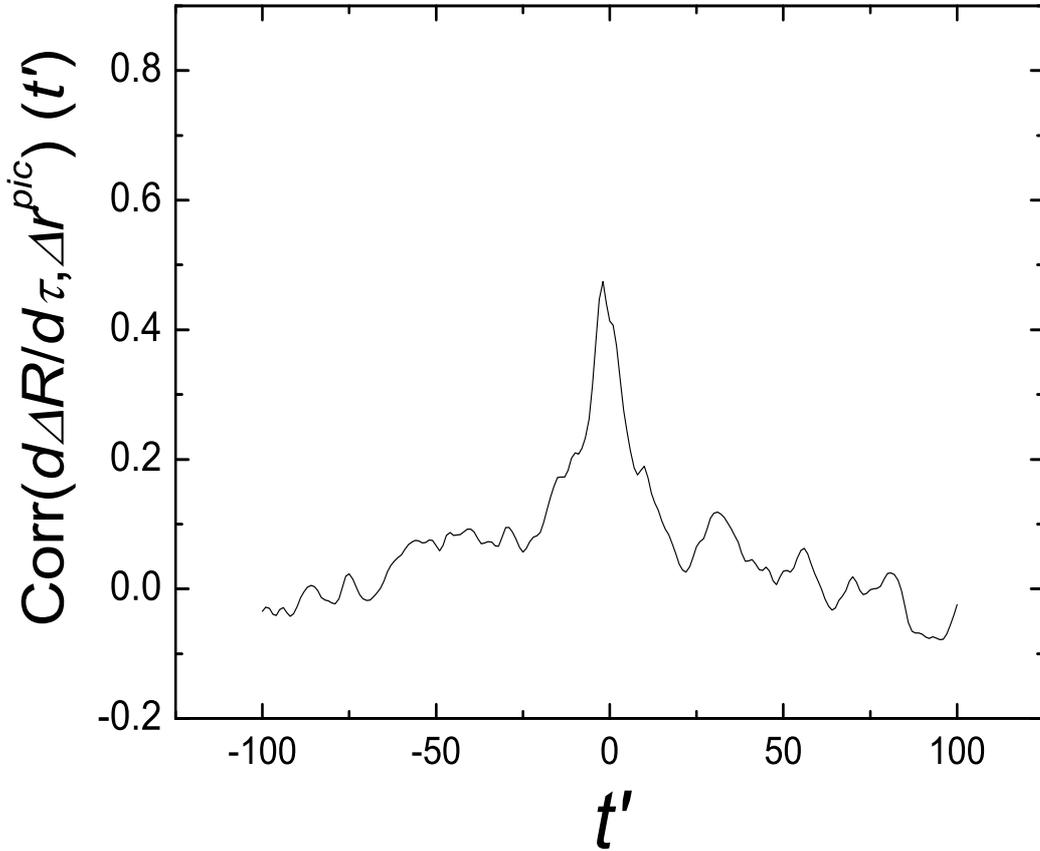


FIG. 5.25 – Corrélation entre le déplacement relatif Δr_{\parallel} et la dérivée du déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} , tout deux exprimés en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

dépend à la fois du retard τ et de l'âge t_w et se calcule de la manière suivante :

$$\overline{\Delta T^2} = \overline{(T(t_w + \tau) - T(t_w))^2}$$

où \overline{A} désigne la moyenne temporelle de A sur une fenêtre de 12 750 s centrée sur (t_w) . Sur la figure 5.26 nous avons tracé cette grandeur en fonction du retard pour différents âges.

On constate que les courbes représentant $\overline{\Delta T^2}$ en fonction du retard pour différents âges sont stationnaires et donc qu'il n'y a pas de variation avec l'âge dans le comportement des fluctuations de température. Dans la mesure où cela dépend du contrôle de température, c'est ce qui était attendu. La courbe connaît une croissance suivie

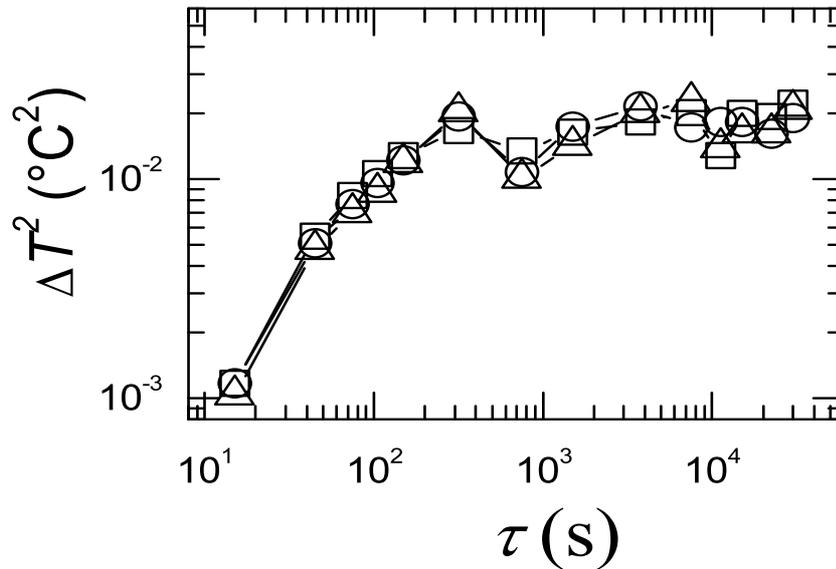


FIG. 5.26 – Fluctuations carré moyenne de la température moyennées sur une fenêtre de 12 750 s, en fonction du retard τ pour trois âges fixés, 7 500 s (carrés), 22 500 s (cercles) et 37 500 s (triangles).

d'un plateau. Ce dernier s'explique par le fait que les fluctuations de température ont un temps caractéristique (à cause de la régulation par PID du thermostat). En effet pour des retards inférieurs à la quasi-période ($T_c = 750$ s) des fluctuations, la moyenne temporelle de ΔT^2 croît car en moyenne l'écart de température entre deux instants séparés par un retard τ croît avec τ , tandis que pour des retards plus longs que la quasi-période T_c celle-ci devient constante du fait de la moyenne temporelle. Sa forme rappelle fortement celle du déplacement carré moyen relatif, exceptée pour la croissance aux grands retards. Nous avons donc tracé les deux courbes sur un même graphe 5.27.

La figure 5.27 confirme que le déplacement carré moyen relatif et les fluctuations carré moyennes de température ont un comportement similaire aux retards inférieurs à 10 000 s, présentant l'une et l'autre une croissance suivie d'un plateau pour des retards de l'ordre de la centaine de secondes. Néanmoins à partir de 10 000 s seul le

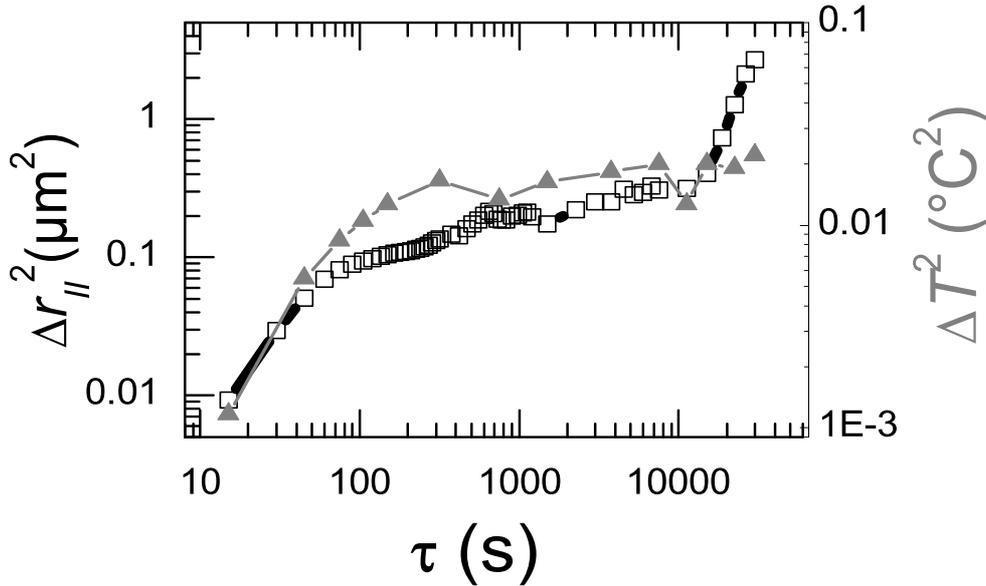


FIG. 5.27 – Fluctuations carré moyenne de la température en gris et le déplacement carré moyen en noir, le tout en fonction du retard τ .

déplacement carré moyen relatif croit avec le retard tandis que les fluctuations carré moyennes de température restent constantes.

Les observations précédentes permettent facilement d'interpréter ce résultat. Nous avons vu en effet que les fluctuations de température induisaient des dilatation - compressions d'ensemble du système et qu'à leur tour ces élongations étaient responsables de réarrangements locaux au sein du système. En moyenne, pour des retards entre images inférieurs à T_c , le temps caractéristique des fluctuations de température, la température varie de manière monotone en moyenne. Ainsi le matériau, en moyenne, se déforme toujours dans la même direction, d'où une augmentation monotone de Δr_{\parallel} . En revanche pour $\tau \gg T_c$, la température a fluctué un grand nombre de fois, induisant un grand nombre de déformations dans les deux directions. Comme on a vu dans la partie 5.1.5 ces déformations sont majoritairement des cisaillements. En moyenne sur les deux directions de l'espace ces cisaillements ne conduisent pas à un déplacement net de l'échantillon, d'où l'existence d'un plateau pour $\overline{\Delta r_{\parallel}^2(t_w, \tau)}$.

Les deux premiers régimes de croissance et quasi plateau dans le déplacement carré moyen relatif correspondent donc à des cisaillements induits par les fluctuations de température tandis que la forte croissance de $\overline{\Delta r_{\parallel}^2(t_w, \tau)}$ à partir de 10 000 s a une autre origine que les fluctuations de température, car celle ci n'est pas observée pour les fluctuations de température : $\overline{\Delta T^2}$ est plat jusqu'aux plus grandes valeurs de τ explorées.

Chapitre 6

Nature des réarrangements

Sommaire

6.1	Caractéristiques temporelles des réarrangements	115
6.1.1	Réarrangements réversibles et irréversibles	115
6.1.2	Nature des réarrangements irréversibles	116
6.1.3	Déplacement relatif en fonction du retard	120
6.1.4	Déplacements irréversibles	120
6.1.5	Evènements balistiques	123
6.1.6	Evolution de la dynamique avec l'âge	124
6.1.7	Déplacement relatif perpendiculaire	128
6.2	Caractéristiques spatiales des réarrangements	132
6.2.1	Trajectoires	132
6.2.2	Structure spatiale des champs de déplacement	135
6.2.3	Fonctions de corrélation spatiale de la dynamique, définition	137
6.2.4	Comparaison des évènements balistiques et irréversibles .	140
6.2.5	Evolution avec l'âge des fonctions de corrélation spatiale .	145
6.2.6	Synthèse sur la structure spatiale de dynamique	149

6.1 Caractéristiques temporelles des réarrangements

6.1.1 Réarrangements réversibles et irréversibles

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que les deux régimes de déplacement relatif pour les retards inférieurs à 10 000 s (croissance du MSD, suivi d'un quasi plateau, voir figure 5.10) dans la partie 5.1 étaient dus à une réponse linéaire du système aux variations de température imposées par le thermostat. La croissance du déplacement carré moyen relatif pour les retards supérieurs à 10 000 s n'a pas d'équivalent dans les fluctuations carré moyennes de température et a donc nécessairement une autre origine. Pour essayer de comprendre son origine nous allons maintenant porter notre attention sur le déplacement relatif Δr_{\parallel}^2 pour des retards τ supérieurs à 10 000 s. Sur la figure 6.1 nous avons tracé la grandeur Δr_{\parallel}^2 pour les retards $\tau = 315$ s et $\tau = 15\,000$ s. Le retard $\tau = 315$ s correspond au quasi-plateau du déplacement carré moyen relatif tandis que le retard $\tau = 15\,000$ s correspond à la croissance finale.

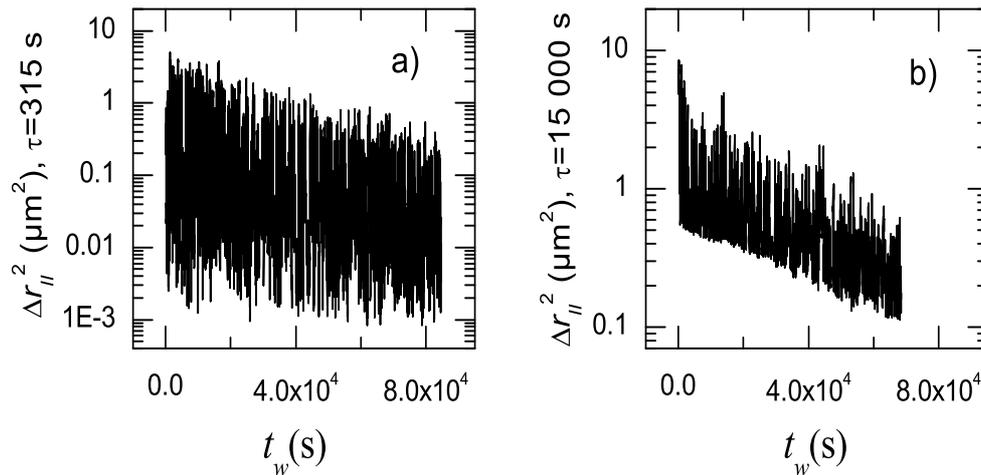


FIG. 6.1 – Déplacement relatif parallèle au carré en fonction de l'âge de l'échantillon pour un retard a) $\tau = 315$ s et b) $\tau = 15\,000$ s.

Alors que le déplacement relatif présente un caractère intermittent et vieillissant pour les deux retards, on peut observer sur la figure a) que la ligne de base du déplacement relatif au retard $\tau = 315$ s vaut 0 aux incertitudes expérimentales près. Cela signifie qu'il existe des âges pour lequel le système revient exactement à une configuration antérieure après un retard $\tau = 315$ s. En revanche pour un retard $\tau = 15\,000$ s le déplacement relatif Δr_{\parallel}^2 présente une ligne de base non nulle, qui semble même décroître de manière exponentielle avec l'âge. Cela indique qu'en regardant le déplacement relatif sur un retard $\tau = 15\,000$ s celui-ci n'est jamais nul : le système ne revient donc jamais à une configuration antérieure. Des réarrangements que l'on peut qualifier d'irréversibles ont donc eu lieu au sein de l'échantillon sur cette échelle de temps.

On détermine la ligne de base du déplacement relatif en procédant comme au paragraphe 5.1.2 de la partie ?? : on découpe l'expérience en tranches d'âges de 7500 s et on considère les 5 % plus petites valeurs sur chaque tranche. On prend ensuite la moyenne sur chaque tranche de ces 5 % plus petites valeurs et on attribue la valeur moyenne trouvée au point médian de la tranche. Ces points ont été tracés sur la figure 6.2. Sur cette figure on montre aussi l'ajustement linéaire passant par ces points en représentation lin - log qui correspond à une décroissance exponentielle. On trouve un temps caractéristique de décroissance exponentielle de $(40\,000 \pm 5\,000)$ s.

Nous pouvons donc décomposer le déplacement carré moyen relatif en deux termes. Le premier, prépondérant pour des retards courts, correspond à une succession d'évènements réversibles. Ceux-ci sont dus aux élongations thermiques sous l'effet des petites fluctuations de température. Le deuxième correspond à des évènements irréversibles dans le temps. De fait ils sont les seuls à pouvoir expliquer un vieillissement de notre système. Si l'on s'intéresse à l'évolution temporelle des évènements irréversibles à retard τ fixé, ils présentent une décroissance exponentielle de temps caractéristique $(40\,000 \pm 5\,000)$ s comme le montre la figure 6.2. Ce temps caractéristique est proche de celui trouvé précédemment pour la décroissance exponentielle des pics de plus haute intensité, qui était de $(30\,000 \pm 4\,000)$ s. Ces évènements irréversibles deviennent bien évidents pour des retards suffisamment grands de l'ordre de 10 000 s comme on le voit sur la figure 6.2.

6.1.2 Nature des réarrangements irréversibles

La contribution des évènements irréversibles peut être évaluée aussi pour des retards inférieurs à 10 000 s en regardant quelle est la valeur de la ligne de base pour un âge donné sur la courbe du déplacement relatif au carré Δr_{\parallel}^2 . Le temps de

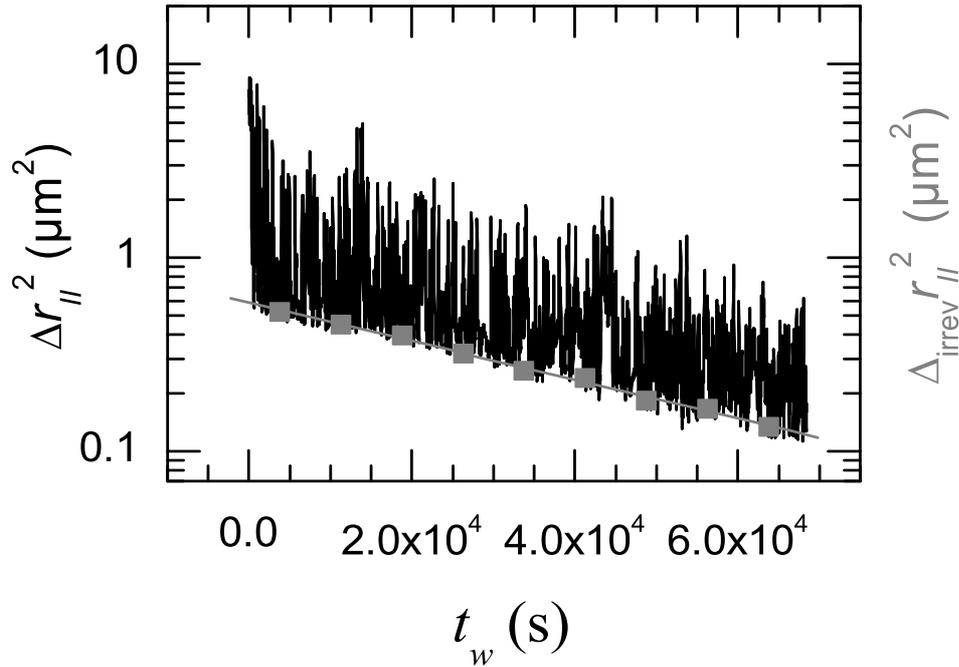


FIG. 6.2 – En noir déplacement relatif parallèle au carré en fonction de l'âge de l'échantillon pour un retard $\tau = 15\,000$ s, en représentation Lin -Log. En gris (symboles) moyenne des 5 % plus petites valeurs représentant la ligne de base de Δr_{\parallel}^2 et (ligne) ajustement linéaire passant par ces points

décroissance exponentielle étant relativement grand par rapport à 12 750 s, la ligne de base peut être approximée par un morceau de droite sur une fenêtre de 12 750 s pour le calcul de sa valeur moyenne. On prend donc une fenêtre correspondant à celle qui a été utilisée pour le calcul du déplacement carré moyen dans la partie 5.1.3, et pour chaque retard τ on regarde quelle est la valeur de la ligne de base de Δr_{\parallel}^2 pour l'âge médian de la fenêtre en prenant les 5% plus petites valeurs comme décrit précédemment. La valeur de la ligne de base en ce point donne une estimation correcte de la contribution moyenne des évènements irréversibles au déplacement

carré moyen pour la fenêtre et le retard considéré. On la note $\Delta_{irrev} r_{\parallel}^2$. En traçant ainsi la valeur de la ligne de base de Δr_{\parallel}^2 pour une âge donné et pour tous les retards on obtient alors la contribution des évènements irréversibles au déplacement carré moyen. Sur la figure 6.3 nous avons tracé simultanément le déplacement carré moyen relatif et la contribution des évènements irréversibles $\Delta_{irrev} r_{\parallel}^2$. Par ailleurs la contribution des évènements irréversibles devient très proche du déplacement carré moyen pour les retards supérieurs à 10 000 s.

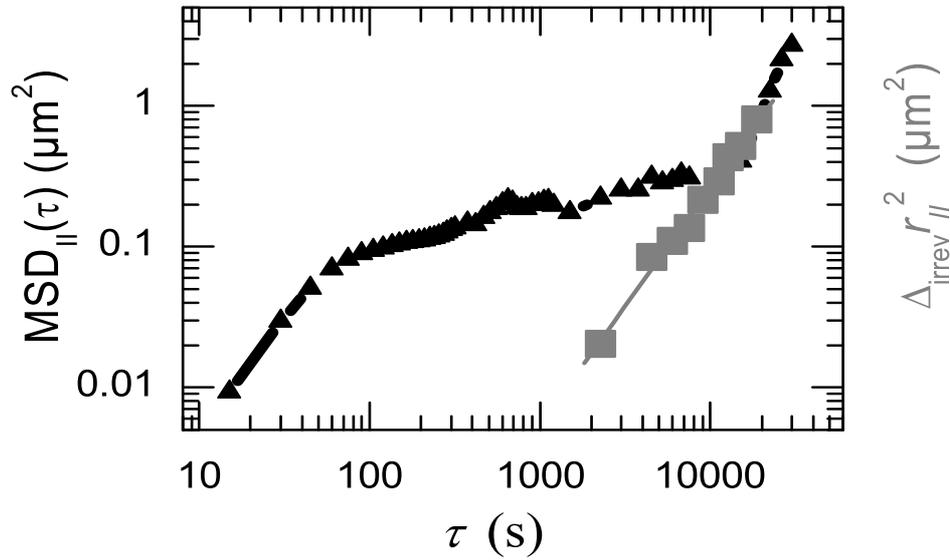


FIG. 6.3 – En noir déplacement carré moyen relatif parallèle moyenné sur l'ensemble de l'expérience en fonction du retard τ , en gris (symboles) courbe correspondant à la contribution moyennée sur la durée de l'expérience des évènements irréversibles au déplacement carré moyen relatif. La ligne grise est un ajustement en loi de puissance.

On s'aperçoit que pour une fenêtre autour d'un âge donné, la contribution au déplacement carré moyen relatif des évènements irréversibles responsables du vieillissement augmente linéairement avec le retard dans une représentation log - log. La pente mesurée est de 1.68 ± 0.1 .

Cette loi de puissance indique que le déplacement carré moyen relatif des évènements irréversibles est presque proportionnel au carré du retard temporel, ce qui est caractéristique d'un comportement dit balistique. Intéressons nous à la reproductibilité de ce résultat et regardons ce qu'il en est pour plusieurs âges. La figure 6.4 montre la contribution des évènements irréversibles pour trois âges : 7 500 s, 22 500 s et 37 500 s.

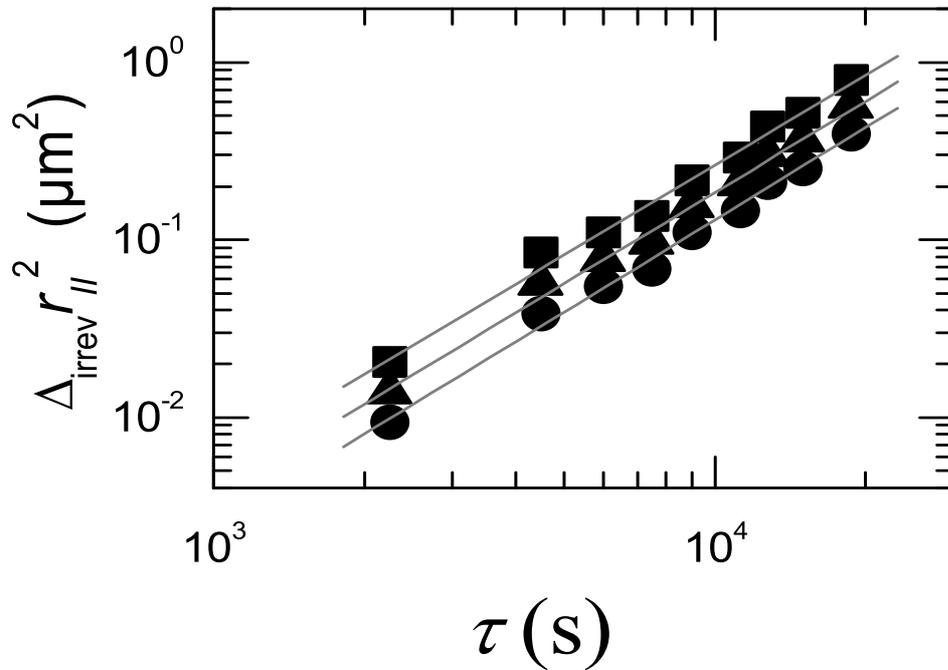


FIG. 6.4 – Contribution des évènements irréversibles au déplacement carré moyen relatif en fonction du retard τ pour trois âges fixés, 7 500 s (carrés), 22 500 s (triangles) et 37 500 s (cercles).

Nous mesurons que les courbes correspondant à la contribution des réarrangements irréversibles sont des droites de pentes respectives 1.69 ± 0.1 , 1.71 ± 0.1 et 1.73 ± 0.1 pour les âges 7 500 s, 22 500 s et 37 500 s respectivement.

Le comportement quasi-balistique du déplacement carré moyen irréversible est donc présent à tous les âges et semble donc bien caractéristique des réarrangements irréversibles qui ont lieu au sein du système. Ce résultat est très significatif car le comportement balistique est en accord avec les résultats obtenus au cours d'études précédentes en diffusion de lumière sur le même système et vient confirmer leur validité [42, 13].

6.1.3 Déplacement relatif en fonction du retard

Après nous être intéressés à une vision 'moyennée' dans le temps de la dynamique nous allons maintenant regarder plus en détail quel est le comportement du déplacement relatif Δr_{\parallel} exprimé en fonction du retard et pour un âge donné. Nous avons analysé les données pour tous les retards compris entre 15 s (durée entre deux images successives) et 30 000 s.

Sur la figure 6.5 nous avons donc représenté ensemble le déplacement relatif Δr_{\parallel} exprimé en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s. Nous voyons que le déplacement relatif Δr_{\parallel} croît avec le retard et comporte des pics intermittents. On peut noter que la valeur maximale des pics intermittents est à peu près constante quelque soit le retard. Du fait de la croissance de la ligne de base avec τ , ceci explique une décroissance de l'amplitude de ces pics. Ceci est cohérent avec ce que l'on a vu dans le chapitre précédent : pour un retard fixé, la hauteur des pics décroissait exponentiellement avec l'âge. En fait, il semble que la valeur maximale constante des pics avec τ , comme observé figure ?? soit fortuite. En effet, cette caractéristique n'est pas préservée pour d'autres âges (cf figure 6.9). Par ailleurs on observe que la ligne de base du déplacement relatif croît de manière linéaire. On retrouve ainsi le comportement balistique vu dans la partie précédente pour les événements irréversibles et on va s'intéresser plus particulièrement à cette caractéristique. Pour cela nous allons maintenant chercher à caractériser de manière plus précise la ligne de base du déplacement relatif Δr_{\parallel} en fonction du retard et à âge fixé.

6.1.4 Déplacements irréversibles

Nous avons vu précédemment que des événements irréversibles avaient lieu au sein du système. Si l'on souhaite étudier ces événements irréversibles, il s'agit de pouvoir les identifier clairement. Par définition, on dira que pour un âge donné t_w , un événement irréversible a eu lieu pour un retard τ lorsque le déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} entre les temps t_w et $t_w + \tau$ vaut 0 à l'incertitude de mesure près. Ici, le temps initial t_w est fixé et on recherche les retards qui satisferont cette condition. Ainsi, pour de tels retards, le système est revenu à sa position d'origine, et si le déplacement

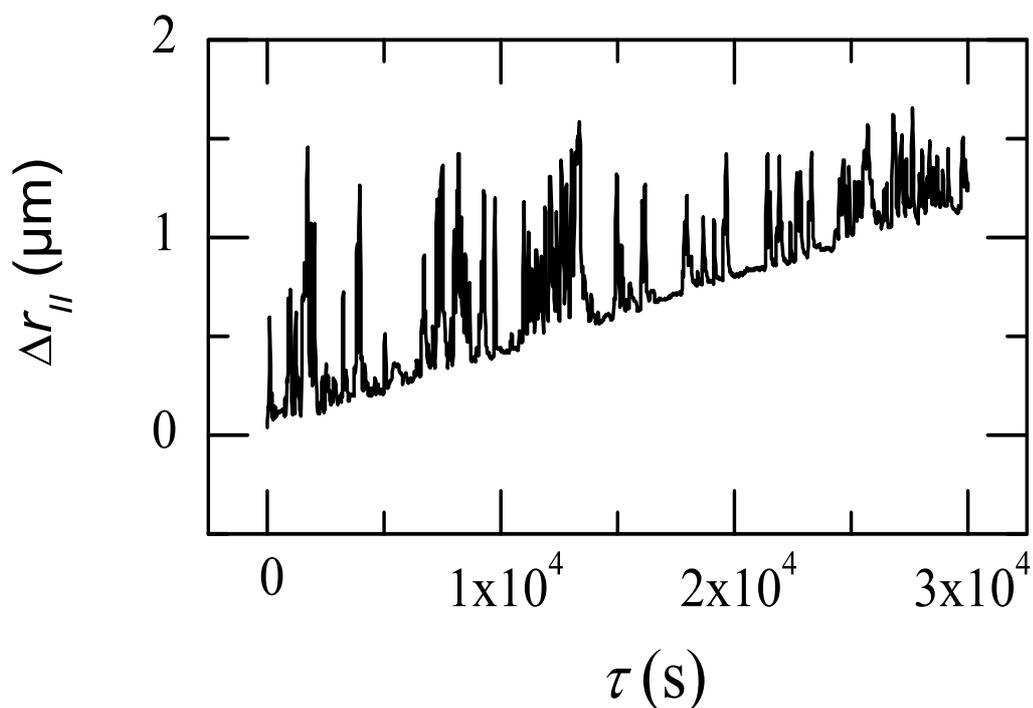


FIG. 6.5 – Déplacement relatif $\Delta r_{||}$ en fonction du retard τ pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

relatif observé est non nul, il correspond sans ambiguïté possible à une déformation irréversible du système (le système n'est pas revenu à une configuration initiale malgré un déplacement d'ensemble nul). Sur la figure 6.6 nous avons représenté le déplacement d'ensemble $\Delta R_{||}$ et le déplacement relatif $\Delta r_{||}$ en fonction du retard pour un âge $t_w = 23\,310$ s, et les retards pour lesquels le déplacement d'ensemble est nul à l'incertitude près. En pratique on prend tous les retards pour lesquels $|\Delta R_{||}|$ est égal au 5 % plus petites valeurs de $|\Delta R_{||}|$.

Sur la figure 6.6 on voit que les retards correspondant à des déformations purement irréversibles sont le long de la ligne de base de $\Delta r_{||}$ et encadrent certains pics. Sur la figure 6.7 nous avons représenté le déplacement relatif $\Delta r_{||}$ et les événements purement irréversibles comme sur la figure 6.5, avec en plus l'ajustement linéaire de

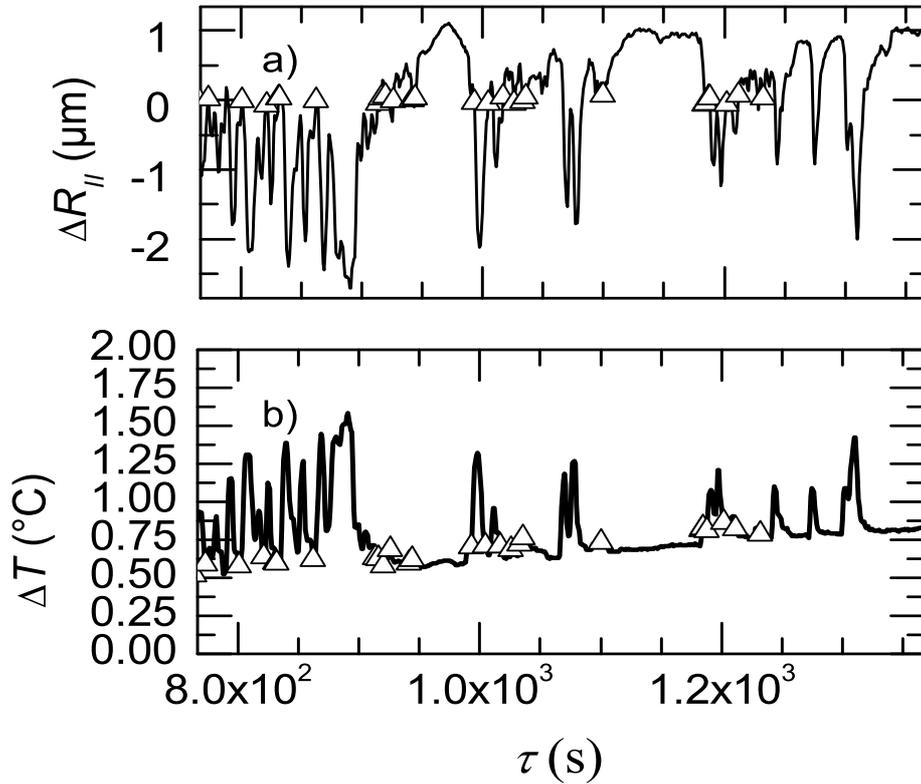


FIG. 6.6 – (Lignes noires) a) Déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} et b) déplacement relatif Δr_{\parallel} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s. (Triangles) retards pour lesquels le déplacement d'ensemble appartient aux 5 % valeurs les plus petites en valeur absolue du déplacement d'ensemble (événements irréversibles).

ces événements irréversibles. Une droite ajuste remarquablement bien nos données expérimentales. On trouve une pente de $3.81 \cdot 10^{-5} \mu\text{m/s}$ et une ordonnée à l'origine de $0.06 \mu\text{m}$, soit de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale (estimée à $0.08 \mu\text{m}$). Ainsi, à l'incertitude près, nous mesurons que le déplacement des événements irréversibles varie linéairement avec le retard : ceci montre sans ambiguïté le caractère balistique des événements irréversibles.

Nous pouvons ainsi définir une vitesse de déplacement balistique, $v_{balis}(t_w) = \frac{d\Delta r_{\parallel}^{balis}}{d\tau}$, correspondant à la pente de l'ajustement linéaire des événements irréversibles. Nous avons trouvé $v_{balis}(t_w = 23\,310 \text{ s}) = 3.81 \cdot 10^{-5} \mu\text{m/s}$. On retrouve bien le comporte-

ment balistique trouvé dans la partie 6.1.2, à la grande différence que nous n'avons pas moyenné ici la dynamique sur plusieurs âges.

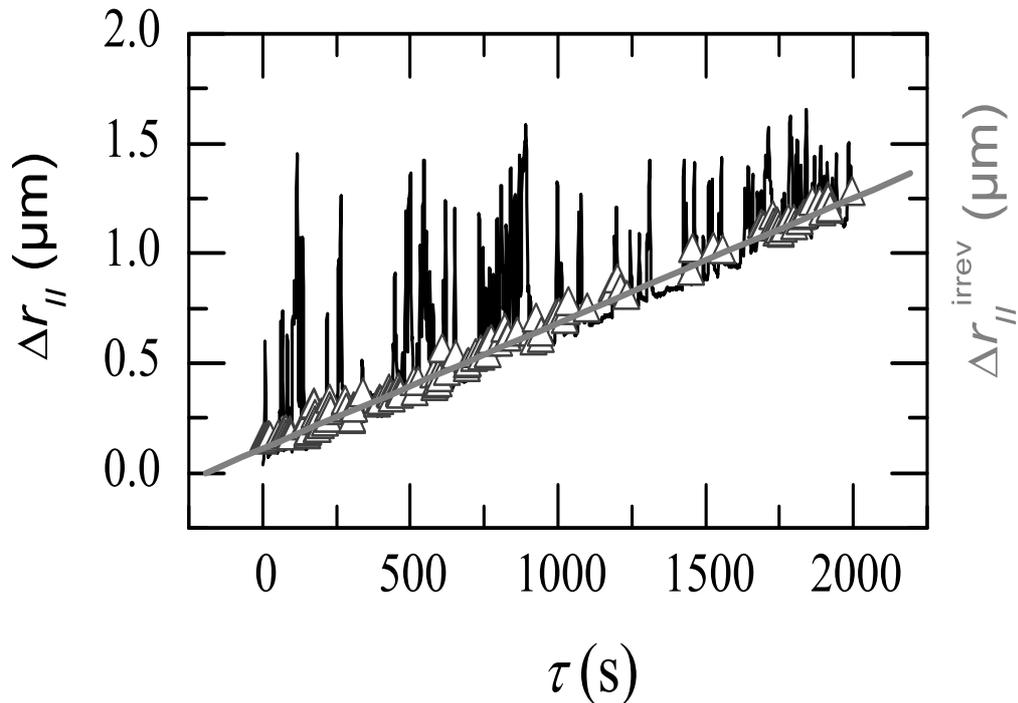


FIG. 6.7 – (Ligne) Déplacement relatif parallèle $\Delta r_{||}$ en noir (Symboles) Déplacement relatif parallèle $\Delta r_{||}$ des événements irréversibles en gris avec l'ajustement linéaire correspondant, en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

6.1.5 Evènements balistiques

En regardant attentivement les variations avec le retard des déplacements d'ensembles et relatif (figure 6.6) on voit qu'il y a des plages de temps pour lesquels le déplacement d'ensemble varie peu. Ces plages de temps correspondent aux instants pour lesquels la variation de température est négligeable. Pour ces plages de retards, on voit que le déplacement relatif appartient à la ligne de base, sans pour autant que

les retards associés correspondent à un évènement irréversible. Nous allons appeler par la suite les évènements sur la ligne de base, évènements balistiques.

On peut maintenant décomposer le déplacement d'ensemble en deux types de déplacement.

Le premier correspond à des pics de déplacements intermittents, répartis de manière hétérogène dans le temps. On a vu dans la partie ?? que l'origine de ces pics étaient les variations de température, entraînant des variations du déplacement d'ensemble ΔR_{\parallel} .

Le deuxième type de déplacement correspond à un déplacement balistique (croissance linéaire du déplacement relatif Δr_{\parallel} avec le retard τ), qui a lieu pour des retards pour lesquels la variation de température est négligable.

Pour choisir ces évènements balistiques, nous considérons tous les évènements dont le déplacement relatif Δr_{\parallel} est inférieur à l'ajustement linéaire des évènements irréversibles précédemment réalisés (voir figure 6.7). Ce sont ces valeurs du retard τ que nous désignerons par évènements balistiques par la suite. L'étude des fonctions d'autocorrélation spatiale des champs de déplacement que nous menerons dans la partie 6.2 montrera que les évènements que nous désignons par évènements balistiques et par évènements irréversibles sont de même nature. La figure 6.8 montre le déplacement relatif $\Delta r_{\parallel}^{balis}$ pour les retards ainsi sélectionnés.

6.1.6 Evolution de la dynamique avec l'âge

Nous allons maintenant étudier le comportement du déplacement relatif pour d'autres âges. Nous avons tracé sur la figure 6.9 le déplacement relatif en fonction du retard pour différents âges $t_w = 23\ 310$ s, $t_w = 38\ 160$ s et $t_w = 53\ 235$ s. Notons que les âges sont choisis tels que la température mesurée à cet âge est proche de la température moyenne et ne correspond pas à une température extrême (auquel cas, on s'attendrait à ne détecter que très peu d'évènements irréversibles).

Nous constatons que le comportement balistique est bien présent pour tous les âges et qu'il est donc caractéristique de la dynamique de notre système. Pour en quantifier l'évolution temporelle, il est possible de déterminer une vitesse (la pente de l'ajustement linéaire des évènements irréversibles tracés en fonction du retard) pour chaque âge. On a reporté sur la figure v_{balis} en fonction de l'âge de l'échantillon.

Nous voyons que la vitesse $v_{balis}(t_w)$ décroît avec l'âge en suivant une loi de décroissance exponentielle, montrant ainsi un autre signe du vieillissement du système. Le temps caractéristique de décroissance est de $\tau_v = (45\ 000 \pm 4000)$ s (en retirant le premier point dont le comportement est un peu particulier sans que nous ayons une explication à cela). Ce temps est tout à fait compatible avec celui que nous avons obtenu précédemment pour le temps de décroissance de la contribution des

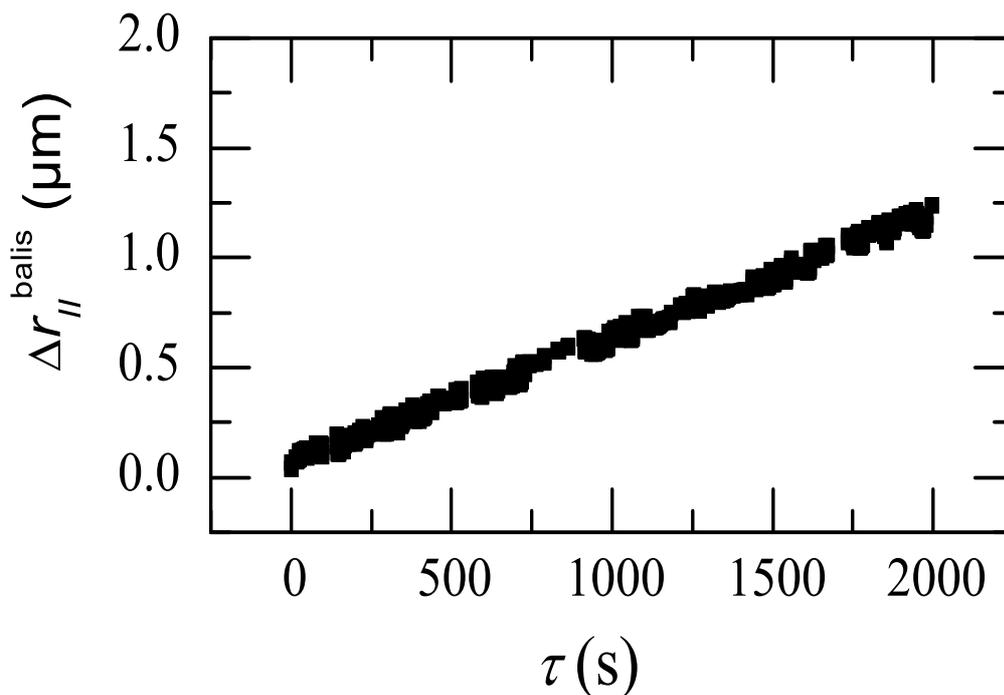


FIG. 6.8 – Déplacement relatif $\Delta r_{||}^{\text{balis}}$ en fonction du retard pour des retards τ correspondant aux évènements balistiques

évènements irréversibles dans la partie 6.1.1. Nous avons vu dans la partie 2.2 que les études menées en diffusion de lumière dynamique par Ramos *et al.* avaient montré que la vitesse v_{DLS} (égale à l'inverse du produit τq où τ est le temps de relaxation caractéristique du facteur de structure dynamique et q le vecteur de diffusion) qu'ils avaient trouvé pour ce système, évoluait de manière inversement proportionnelle à l'âge t_w de l'échantillon [13]. Nous avons tracé sur la figure 6.11 l'ajustement linéaire obtenu par Ramos *et al.* en représentation Log-Log de v_{DLS} exprimée en fonction de l'âge. Si on compare les valeurs prises par $v_{\text{balis}}(t_w)$ et celles de v_{DLS} trouvées par Ramos *et al.*, on constate qu'il y a environ un ordre de grandeur de différence pour des âges comparables.

Malgré cette différence, cette proximité des valeurs trouvées est remarquable dans

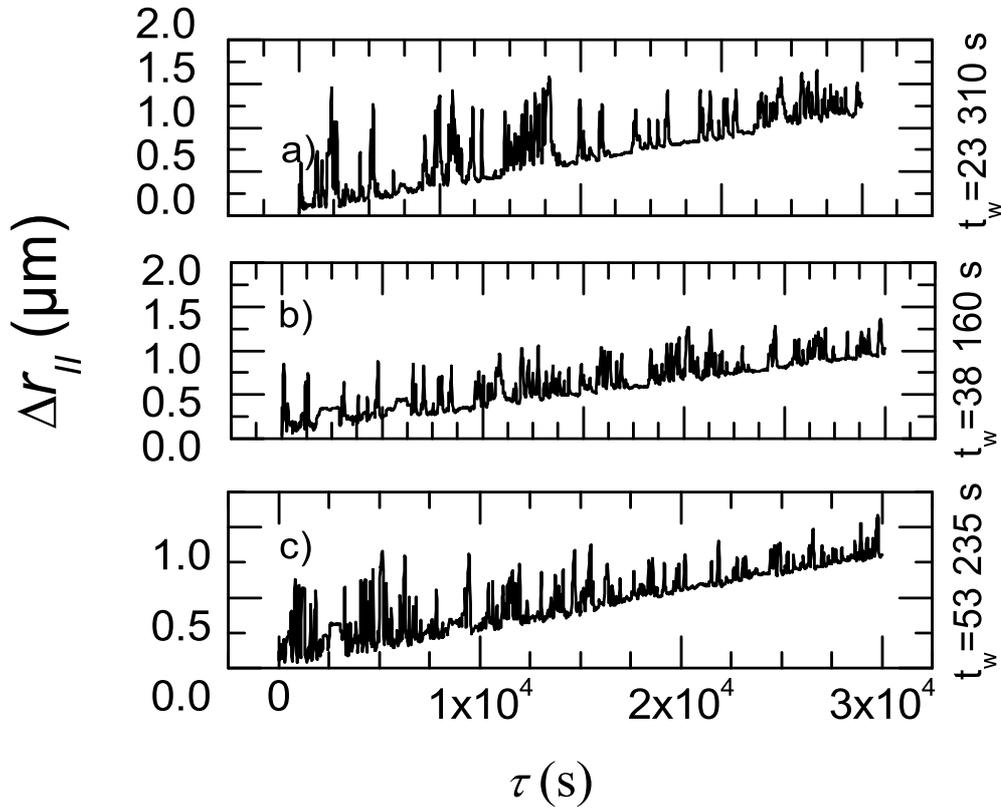


FIG. 6.9 – Déplacement relatif $\Delta r_{||}$ en fonction du retard τ pour un âge a) $t_w = 23\,310\text{ s}$, b) $t_w = 38\,160\text{ s}$ et c) $t_w = 53\,235\text{ s}$.

la mesure où les deux techniques utilisées pour obtenir une vitesse de déplacement balistique mesurent des choses très différentes. En diffusion de lumière la décorrélation de la fonction de corrélation caractéristique de la dynamique n'a lieu effectivement que lorsque toutes les particules de la zone diffusante se sont déplacées d'une distance au moins égale à l'inverse du vecteur de diffusion q . Dans notre cas nous mesurons une vitesse balistique moyennée sur l'ensemble des sous-régions quelque soit la situation de chacune.

En résumé nous avons trouvé trois temps caractéristiques pour la dynamique du système qui sont les suivants :

- Tout d'abord $(30\,000 \pm 4\,000)\text{ s}$ qui est le temps de décroissance des pics de $\Delta r_{||}(t_w, \tau)$ lorsqu'on le regarde en fonction de t_w

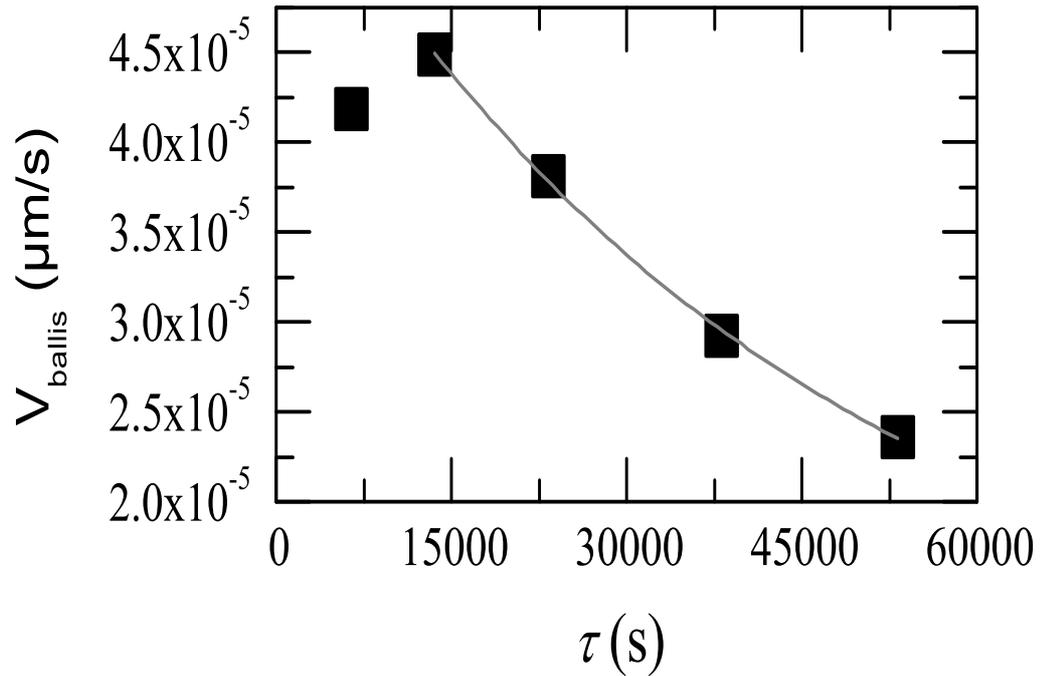


FIG. 6.10 – (Points) Vitesse de déplacement balistique, (Ligne) Ajustement exponentiel correspondant, en fonction de l'âge t_w .

- le temps de décroissance des événements balistiques $\Delta r_{\parallel}(t_w, \tau)$ exprimés en fonction t_w , déterminé grâce à la méthode vue dans la partie 6.1.1 ($40\,000 \pm 5\,000$) s
- Le temps de décroissance exponentielle de la vitesse de déplacement balistique en fonction de l'âge, $\tau_v = (45\,000 \pm 4000)$ s

On constate que les deux derniers temps caractéristiques qui ont trait tous deux aux événements balistiques sont tout à fait compatibles.

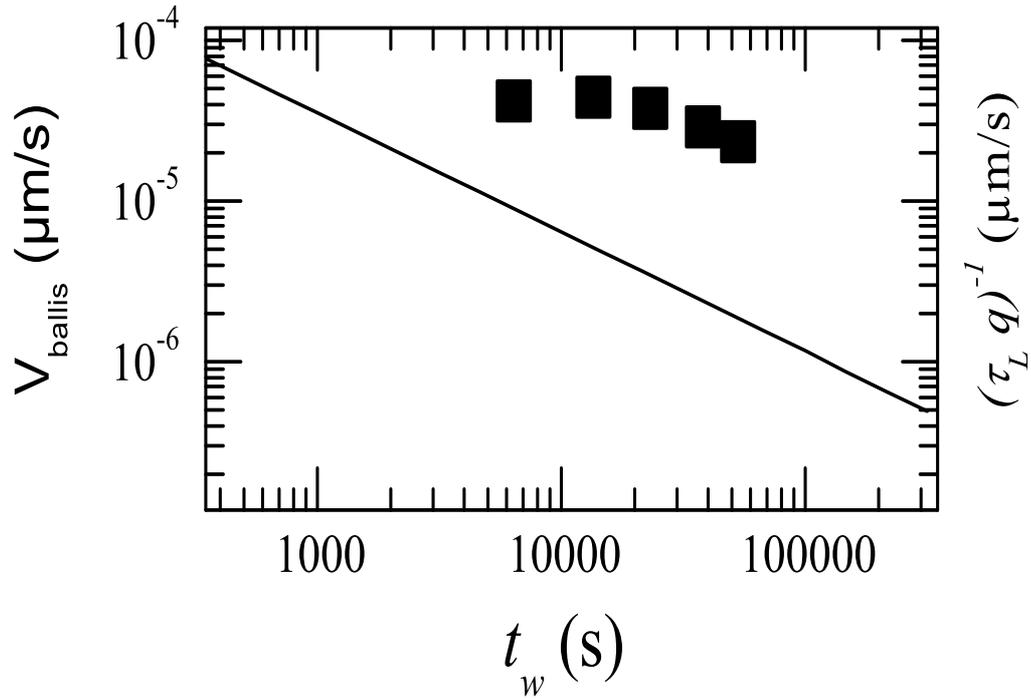


FIG. 6.11 – (Ligne) Ajustement linéaire de l'inverse du produit τq en fonction de l'âge t_w mesuré en Diffusion de lumière dynamique par Ramos et al. (Symboles) Vitesse de déplacement balistique $v_{balis}(t_w)$, en représentation Log-Log.

6.1.7 Déplacement relatif perpendiculaire

Nous allons maintenant regarder la dynamique instantanée selon l'axe transverse du capillaire. Pour cela nous avons tracé sur la figure 6.12 Δr_{\perp} en fonction du retard pour le même âge que précédemment ($t_w = 23\,310$ s).

Nous voyons que le déplacement relatif transverse Δr_{\perp} croit lui aussi, mais de manière non linéaire. Nous avons tracé sur la même figure 6.13 le déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} et transverse Δr_{\perp} pour permettre la comparaison. Δr_{\perp} est plus faible en intensité que le déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} , et il ne semble pas y avoir de pics intermittents significatifs.

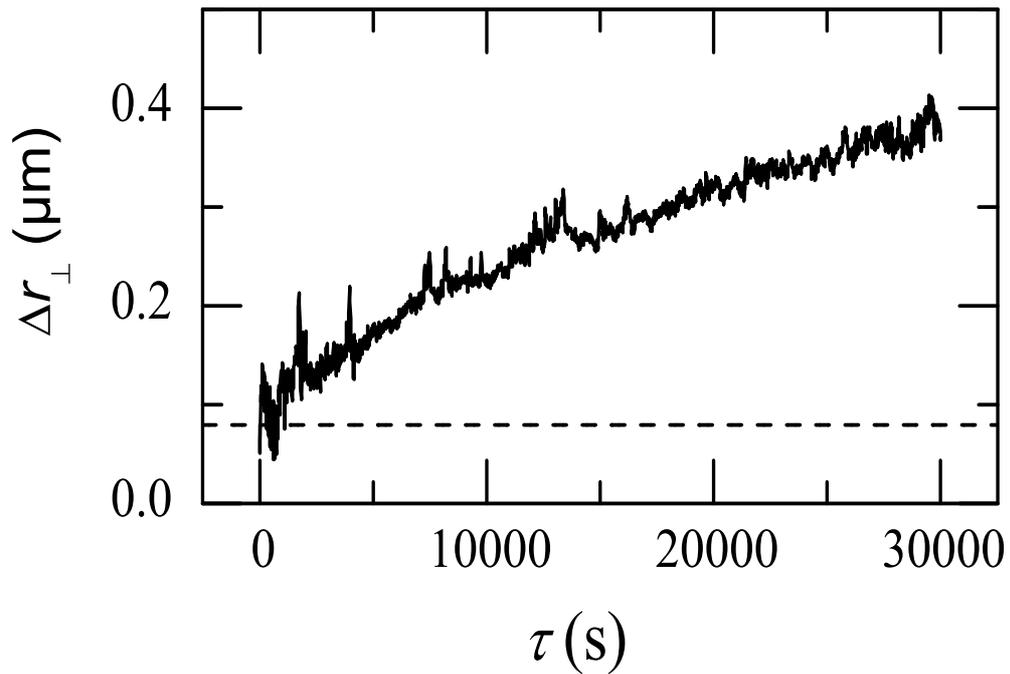


FIG. 6.12 – Déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s. En pointillé ligne d'incertitude.

Nous avons tracé ce déplacement relatif transverse Δr_{\perp} en diagramme Log-Log sur la figure 6.14. Nous voyons qu'à partir d'un certain retard en représentation Log-Log le déplacement relatif transverse Δr_{\perp} adopte un comportement linéaire, indiquant ainsi une variation en loi de puissance de Δr_{\perp} avec τ . Nous avons procédé à un ajustement linéaire qui donne une pente de 0.43 ± 0.01 . Il semblerait donc que perpendiculairement à l'axe du capillaire la dynamique soit diffusive. Néanmoins, étant donné les valeurs faibles du déplacement relatif comparées à l'incertitude logiciel ce résultat est à prendre avec circonspection. Pour tenter d'affiner cette mesure, nous avons estimé que les erreurs logiciels s'ajoutaient et donc qu'un fond moyen de bruit était présent. Pour cela, nous avons procédé à un ajustement en loi de puissance plus une ligne de base comme paramètre ajustable et permettant ainsi de

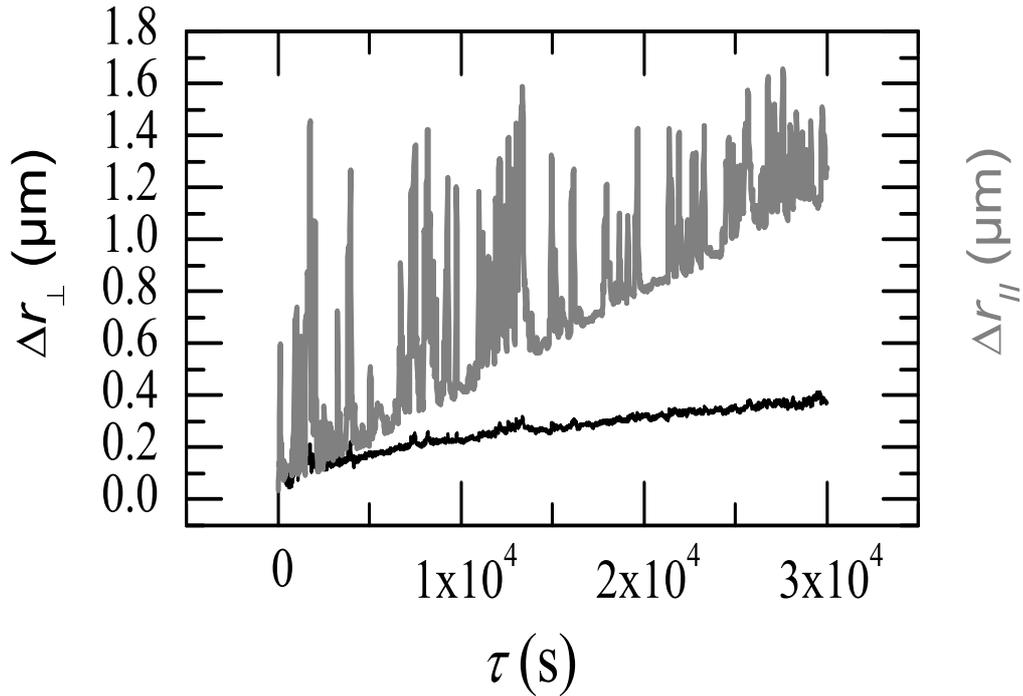


FIG. 6.13 – En noir déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} , en gris déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

prendre en compte la présence de ce fond moyen de bruit. Nous avons représenté cet ajustement en loi de puissance sur la figure 6.15 pour l'âge $t_w = 23\,310$ s. Cet ajustement donne une ligne de base de $0.07\ \mu\text{m}$ du même ordre de grandeur que l'imprécision..

L'exposant trouvé est de 0.58 ± 0.01 , compatible avec une dynamique de type diffusif. A partir de l'ajustement on peut aussi calculer un coefficient de diffusion ., On trouve $D_{\perp} = 2.3 \times 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$.

Nous avons regardé ce déplacement relatif transverse à plusieurs âges et nous l'avons tracé sur la figure 6.16 pour les âges $t_w = 23\,310$ s, $t_w = 38\,160$ s et $t_w = 53\,235$ s.

Le déplacement relatif transverse pour les âges $t_w = 38\,160$ s et $t_w = 53\,235$

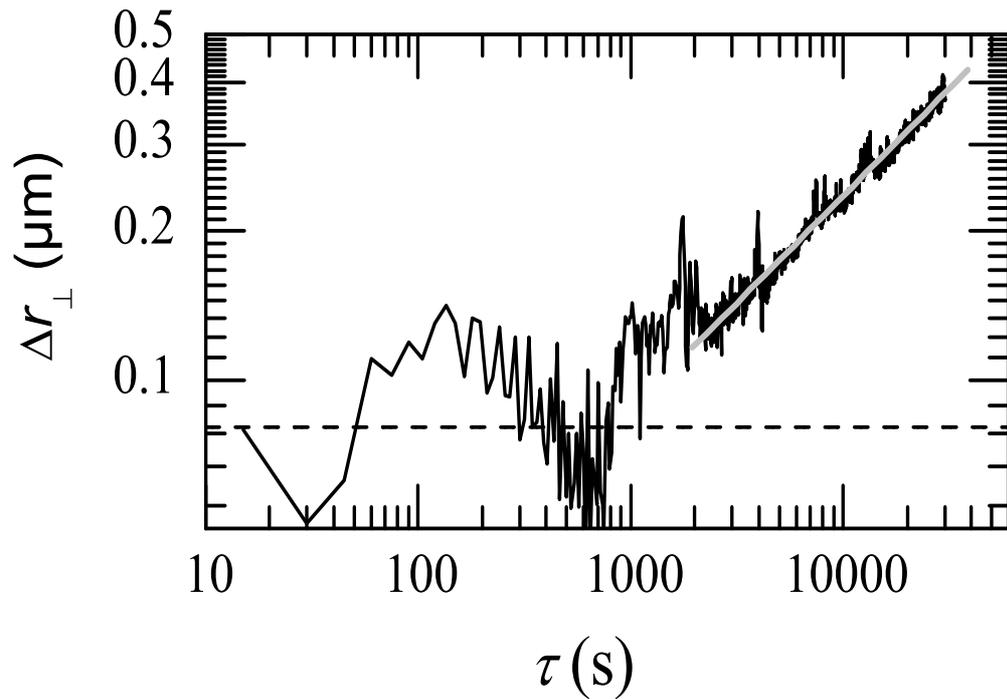


FIG. 6.14 – En noir déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s, en gris ajustement linéaire correspondant, en représentation Log-Log. En pointillé ligne d'incertitude.

s semble avoir un comportement différent de celui obtenu pour l'âge $t_w = 23\,310$ s. Nous avons procédé à un ajustement en loi de puissance avec une ligne de base ajustable pour ces 3 âges et l'ajustement se fait bien. La figure 6.17 montre le déplacement relatif transverse à l'âge $t_w = 53\,235$ s et l'ajustement en loi de puissance correspondant.

Les exposants trouvés sont 0.95 ± 0.02 , et 1.07 ± 0.01 pour les âges $t_w = 38\,160$ s, et $t_w = 53\,235$ s respectivement. Ces exposants suggèrent un comportement proche d'un comportement balistique. Ainsi selon l'axe transverse du capillaire la dynamique du système passe d'un comportement de type diffusif à un comportement de type balistique aux grands âges.

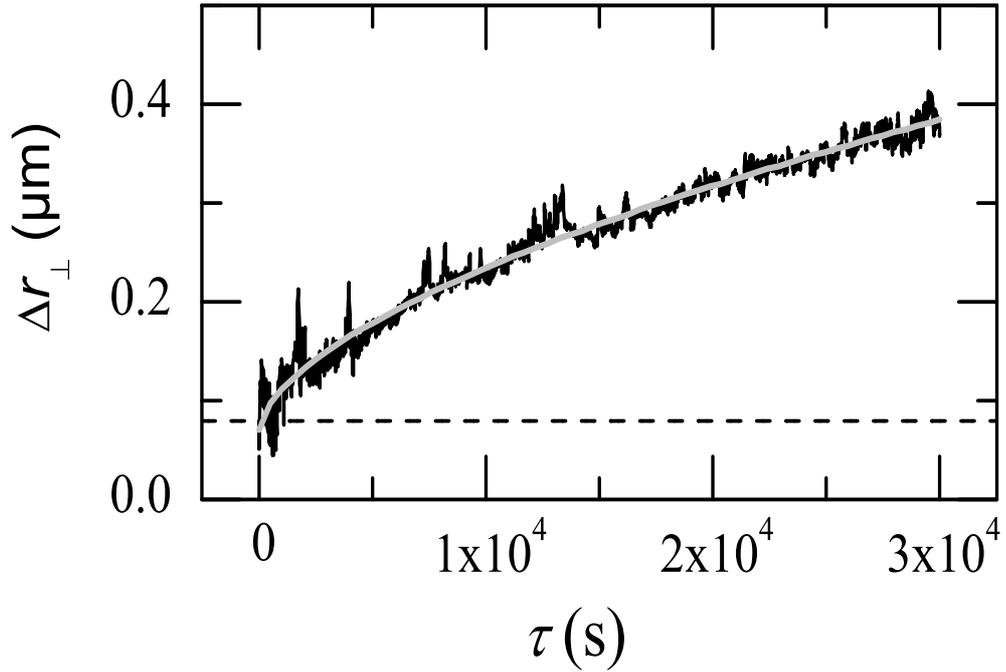


FIG. 6.15 – En noir déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s, en gris ajustement en loi de puissance correspondant.

6.2 Caractéristiques spatiales des réarrangements

6.2.1 Trajectoires

Pour représenter le déplacement des sous-régions, nous avons tracé leurs trajectoires. Chaque ligne continue correspond à une sous-région, et chaque point de cette ligne à la position pour un certain retard. Pour des raisons de visibilité l'échelle des déplacements n'a pas été respectée et a été grandement augmentée. Sur la figure 6.18 nous avons représenté la trajectoire des sous-régions pour les retards correspondant à des évènements balistiques.

Nous voyons que le champ de trajectoires présente une forte anisotropie ainsi

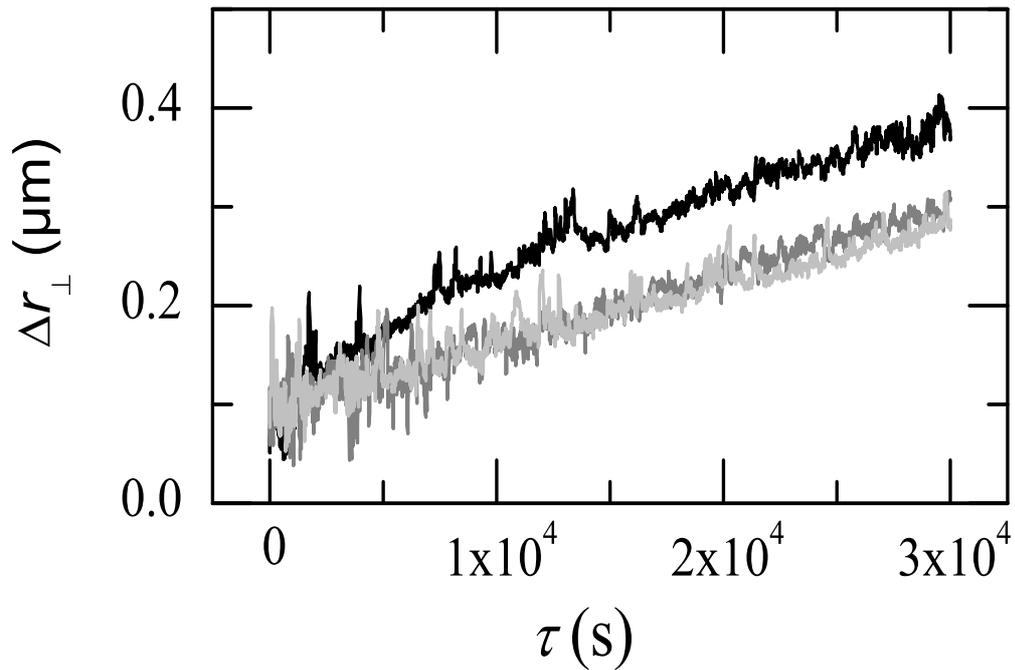


FIG. 6.16 – déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 23\,310$ s en noir, $t_w = 38\,160$ s en gris foncé, c) $t_w = 53\,235$ s en gris clair.

qu'un caractère très hétérogène. Certaines sous-régions se déplacent peu, tandis que d'autres sont beaucoup plus mobiles. Nous avons tracé sur la figure 6.19 deux exemples de trajectoire de sous-région présentant un comportement caractéristique, à un âge $t_w = 23\,310$ s.

Nous voyons sur la figure 6.19 a) que la sous-région a une trajectoire rectiligne en moyenne, tandis que pour la sous-région dont la trajectoire est représentée sur la figure 6.19 b) la trajectoire est plus erratique. Dans le premier cas (figure a) la dispersion des positions de la sous-région est bien plus grande que dans le deuxième (Figure b) : l'écart-type par rapport à une position moyenne est de $0.80\ \mu\text{m}$ pour la trajectoire allongée de la figure a), et de $0.14\ \mu\text{m}$ pour la trajectoire de la figure b).

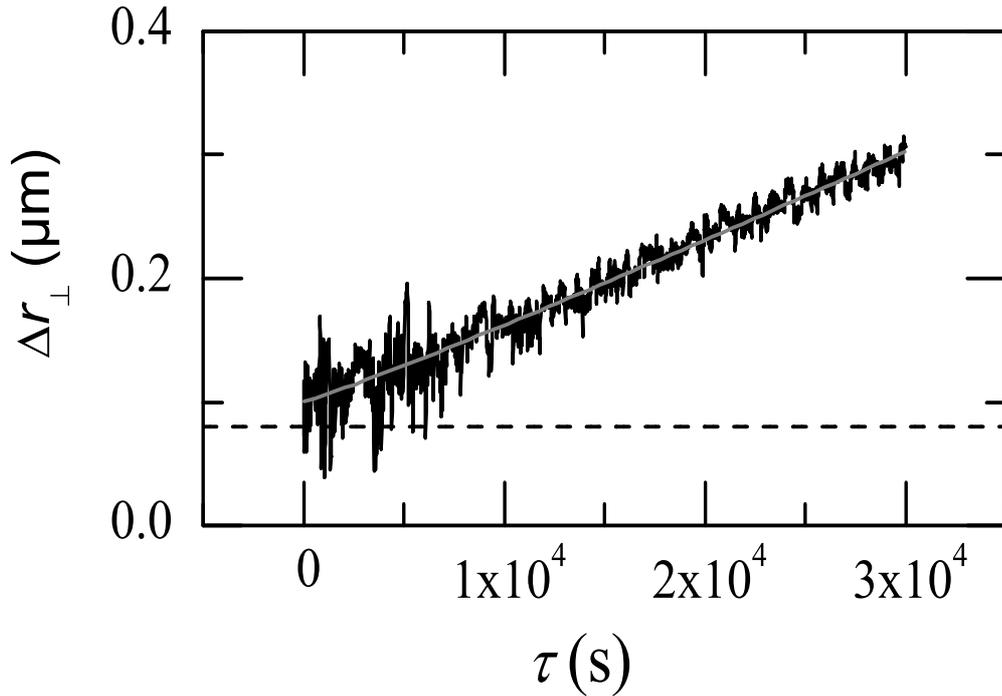


FIG. 6.17 – En noir déplacement relatif perpendiculaire Δr_{\perp} en fonction du retard τ et pour un âge $t_w = 53\,235$ s, en gris ajustement en loi de puissance avec une ligne de base correspondant.

Le caractère allongé de la première trajectoire semble tout à fait compatible avec un comportement balistique. Cette caractéristique est présente pour un grand nombre de sous-régions, comme on le voit sur la figure 6.18. Le comportement balistique que nous avons obtenu dans la partie 6.1.2 en moyennant sur toutes les sous-régions n'est donc pas seulement le résultat de cette moyenne spatiale car on a bien un mouvement local qui est de nature balistique.

Nous avons aussi regardé la trajectoire des sous-régions pour des retards correspondant aux événements balistiques à des âges différents, et celles-ci ont des caractéristiques similaires.

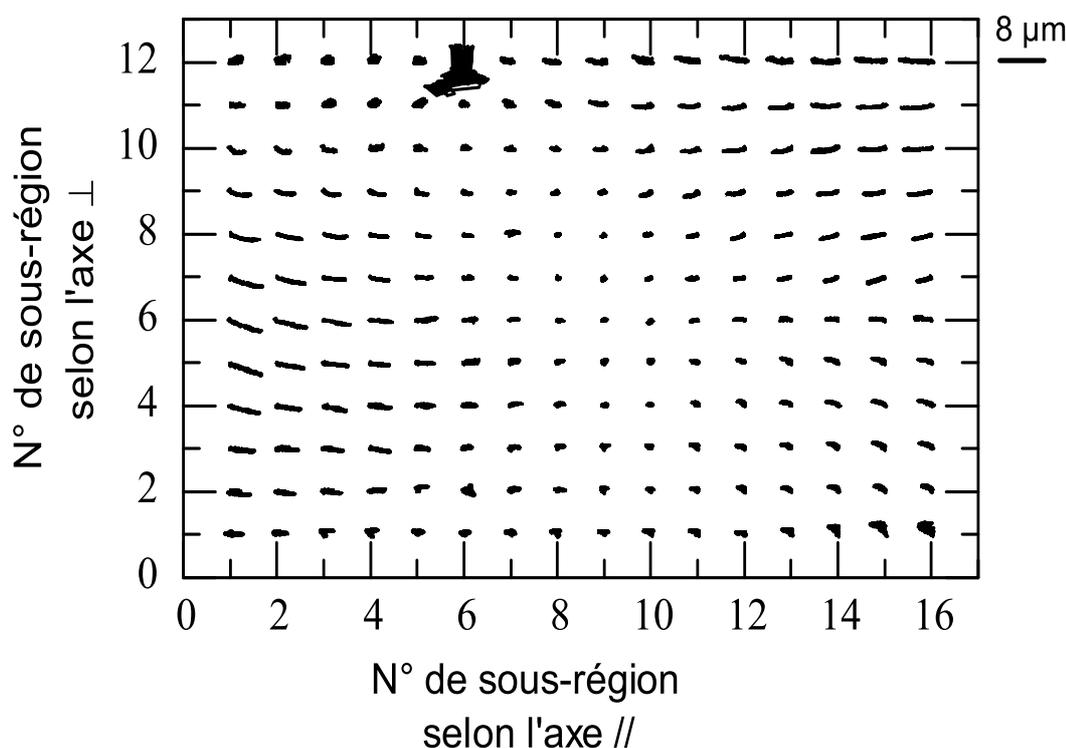


FIG. 6.18 – Trajectoires des différentes sous-régions pour des retards correspondant aux évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

6.2.2 Structure spatiale des champs de déplacement

Afin de comprendre les mécanismes en jeu au sein du système nous allons maintenant nous intéresser à la structure spatiale des champs de déplacement pour les différents types d'évènements considérés. Nous avons représenté sur la figure 6.20 un champ de déplacement typique associé à l'un des pics de déplacement relatif Δr_{\parallel} , observable par exemple en figure 6.5 .

Comme nous l'avons discuté dans la partie 5.2 il s'agit d'un cisaillement réversible du système, ayant lieu lors d'une elongation-contraction d'ensemble du système et induit par une variation brutale de la température. Sur la figure 6.21 et 6.22 nous avons représenté un champ de déplacement typique pris parmi les retards correspon-

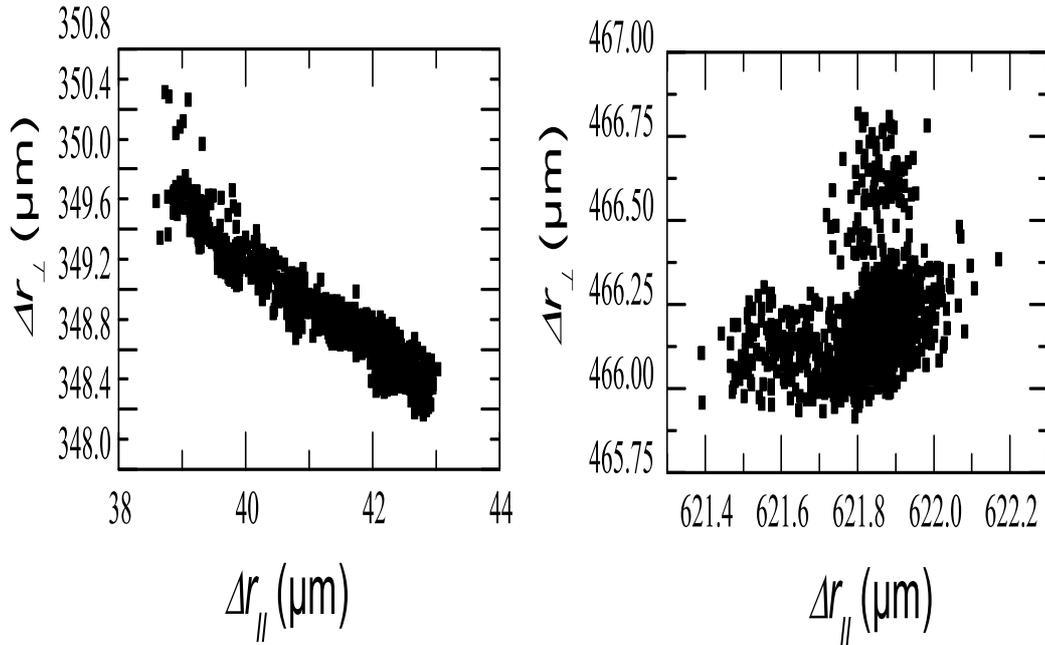


FIG. 6.19 – Trajectoires de deux sous-régions, pour des retards correspondant aux évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\,310$ s.

dant aux évènements purement irréversibles, et à un déplacement balistique mais non purement irréversible respectivement.

Les champs de déplacement montrés dans les figures 6.21 et 6.22 ont des structures en "tourbillon" bien différentes de la structure de type "cisaillement" associée aux déformations réversibles. Il est intéressant de remarquer qu'une structure en tourbillon similaire a été observée dans des simulations de sphères dures encombrées []. De plus la taille typique des tourbillons est de l'ordre de quelques centaines de μm , beaucoup plus grand que celle des oignons. Le résultat suggère que la portée des corrélations spatiales des réarrangements dans notre système est beaucoup plus grande que dans d'autres systèmes à dynamique lente et hétérogène, tels que les suspension colloïdales en dessous de la transition vitreuse, où la taille typique des

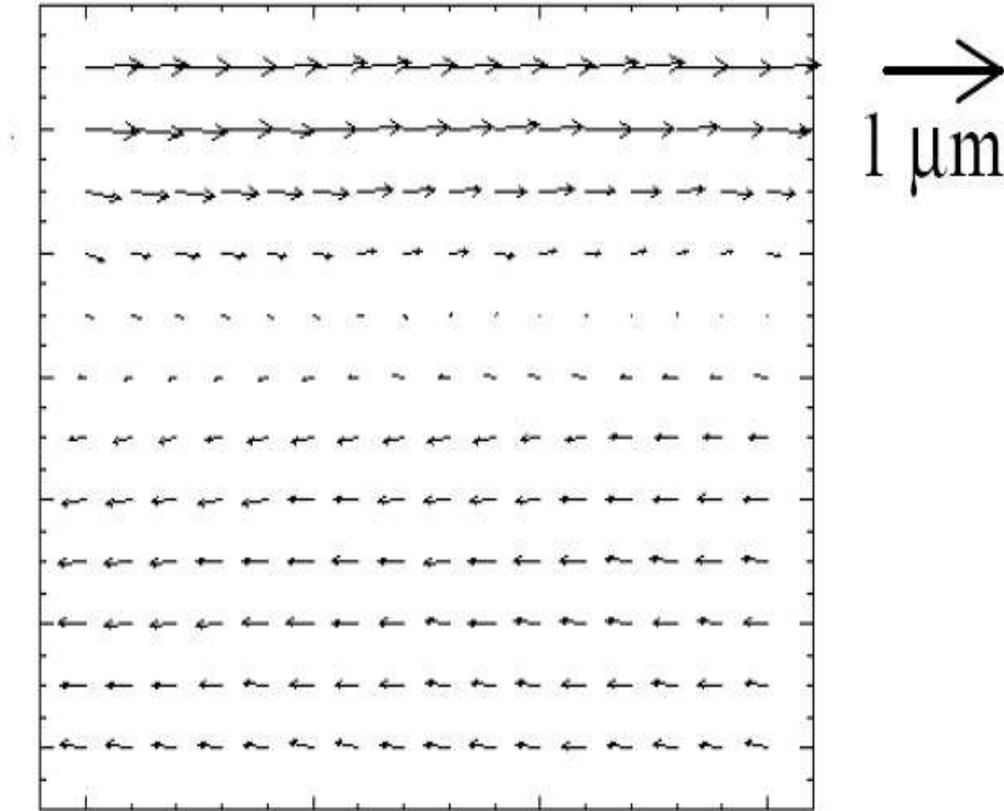


FIG. 6.20 – *Champ de déplacement relatif pour un âge $t_w = 23\,310\text{ s}$ et un retard $\tau =$ correspondant à un déplacement relatif non balistique (cisaillement réversible)*

hétérogénéités dynamiques ne dépasse pas quelques particules [24].

Nous voyons qu'en apparence les deux champs de déplacement des figures 6.21 et 6.22 semblent avoir la même structure spatiale. Pour confirmer cette hypothèse nous allons nous intéresser dans la partie suivante à la fonction de corrélation spatiale des champs de déplacement.

6.2.3 Fonctions de corrélation spatiale de la dynamique, définition

Dans cette partie nous allons calculer les fonctions de corrélation spatiale des différents champs de déplacement qui vont nous permettre d'étudier de manière

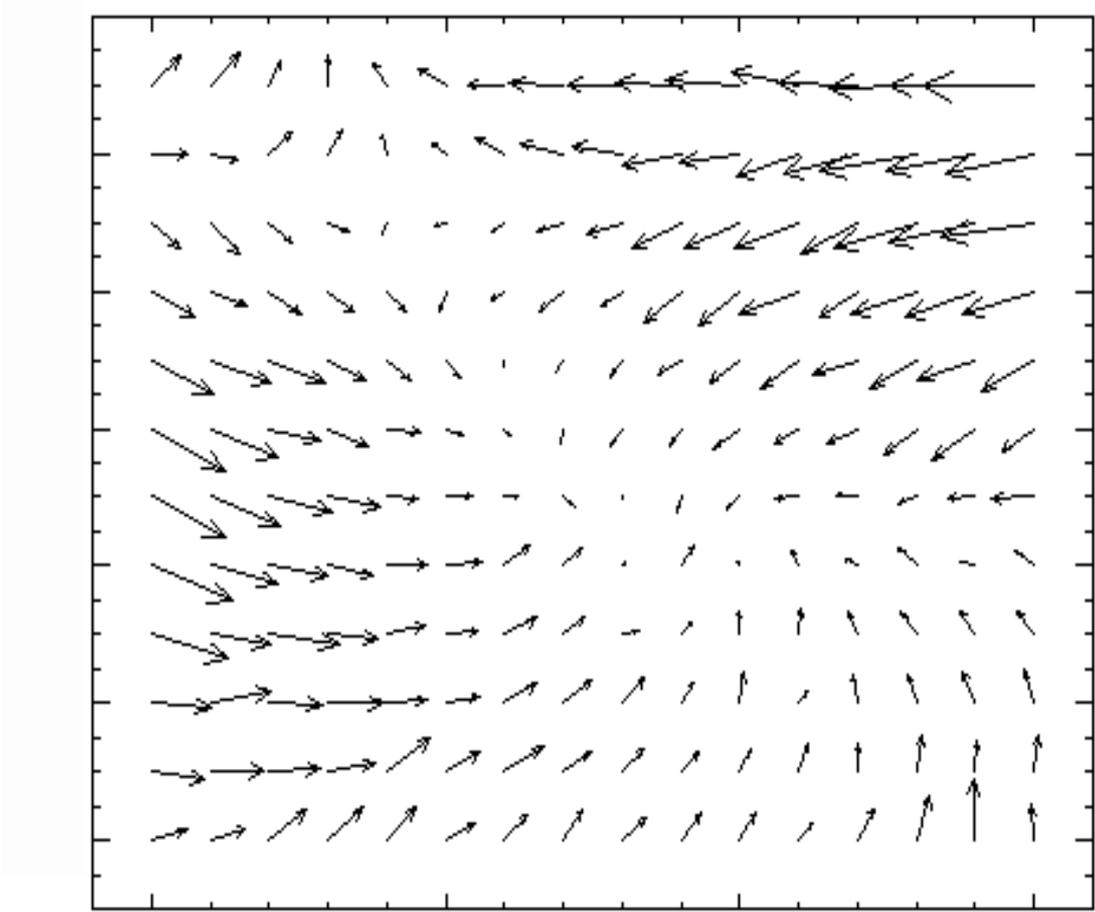


FIG. 6.21 – Champ de déplacement relatif pour un âge $t_w = 23\ 310\ s$ et pour un retard $\tau = 12\ 315\ s$ correspondant à un évènement irréversible

plus quantitative la nature des champs de déplacement. Pour cela nous définissons $Corr_{space}(t_w, \tau)(\Delta x, \Delta y)$ par :

$$Corr_{space}(t_w, \tau)(\Delta x, \Delta y) = \frac{\langle \Delta r_{\parallel}^{i,j} \Delta r_{\parallel}^{i+\Delta x, j+\Delta y} \rangle}{\sqrt{\langle \Delta r_{\parallel}^{i,j} \Delta r_{\parallel}^{i,j} \rangle} \sqrt{\langle \Delta r_{\parallel}^{i+\Delta x, j+\Delta y} \Delta r_{\parallel}^{i+\Delta x, j+\Delta y} \rangle}}$$

où les grandeurs sont prises à un temps $t_w + \tau$ et $\langle A^{i,j} B^{i+k, j+l} \rangle$ tel que :

$$\frac{1}{(K-k)(L-l)} \sum_{i,j} A^{i,j} \times B^{i+k, j+l}$$

Dans cette expression K et L sont respectivement le nombre de sous-régions selon l'axe longitudinal et transverse du capillaire respectivement, i et j les indices courants sur les sous-régions, $(\Delta x, \Delta y)$ le décalage spatial en nombre de sous-régions, t_w

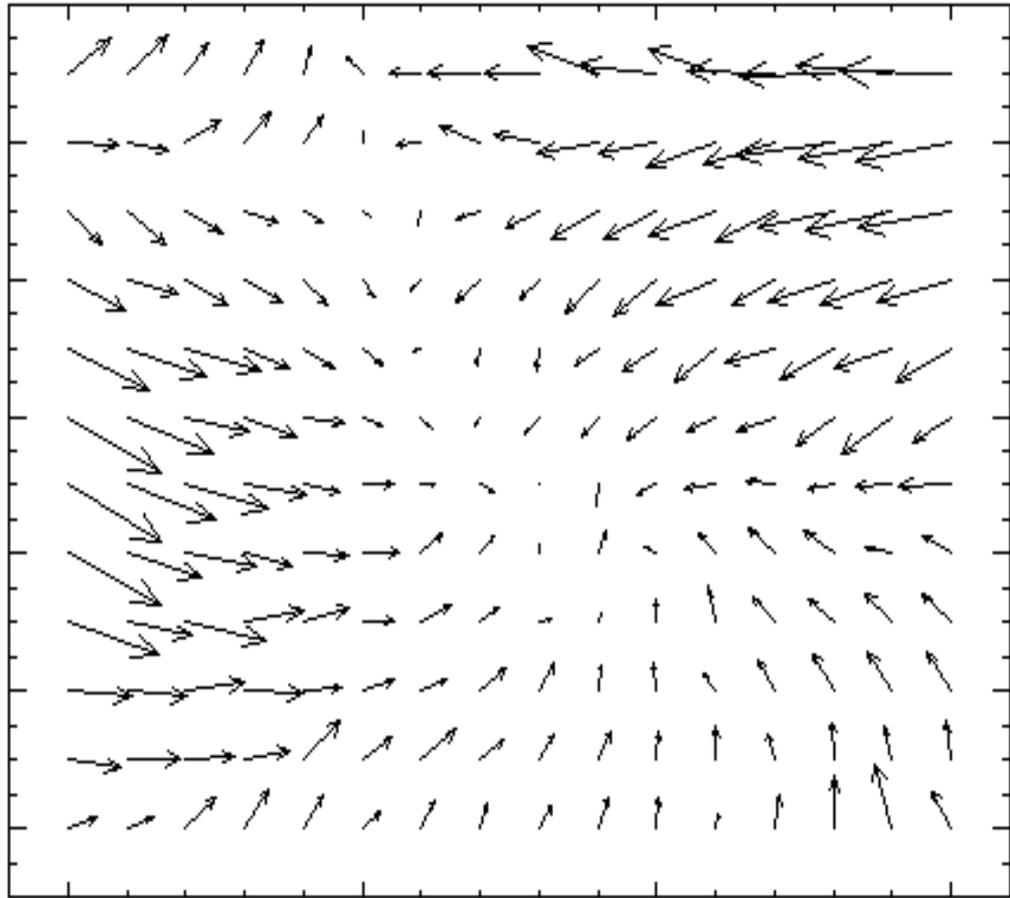


FIG. 6.22 – *Champ de déplacement relatif pour un âge $t_w = 23\,310$ s et pour un retard $\tau = 12\,495$ s correspondant à un évènement balistique.*

et τ l'âge et le retard du champ de déplacement considéré. Cette fonction quantifie la corrélation moyennée sur le champ, entre le déplacement relatif parallèle de deux sous-régions séparées de $(\Delta x, \Delta y)$. On notera que dans la formule précédente nous aurions pu calculer cette corrélation pour le déplacement relatif transverse de deux sous-régions séparées de $(\Delta x, \Delta y)$, ou même le déplacement relatif parallèle de la première sous-région et le déplacement relatif transverse de la deuxième sous-région. Néanmoins dans la suite de notre étude par souci de simplicité nous ne nous intéresserons qu'à la fonction d'autocorrélation spatiale de Δr_{\parallel} , $Autocorr(\Delta r_{\parallel})(\Delta x, \Delta y)$.

6.2.4 Comparaison des évènements balistiques et irréversibles

Pour comparer la structure des champs de déplacement des évènements irréversibles avec celles des évènements balistiques nous avons fait une moyenne des fonctions de corrélation spatiales sur chacun des ensembles : la moyenne des fonctions de corrélation des évènements irréversibles d'une part et la moyenne des fonctions de corrélation des évènements balistiques d'autre part. Nous avons tracé cette fonction de corrélation moyenne sur la figure 6.23 pour les évènements irréversibles et sur la figure 6.24 pour les évènements balistiques.

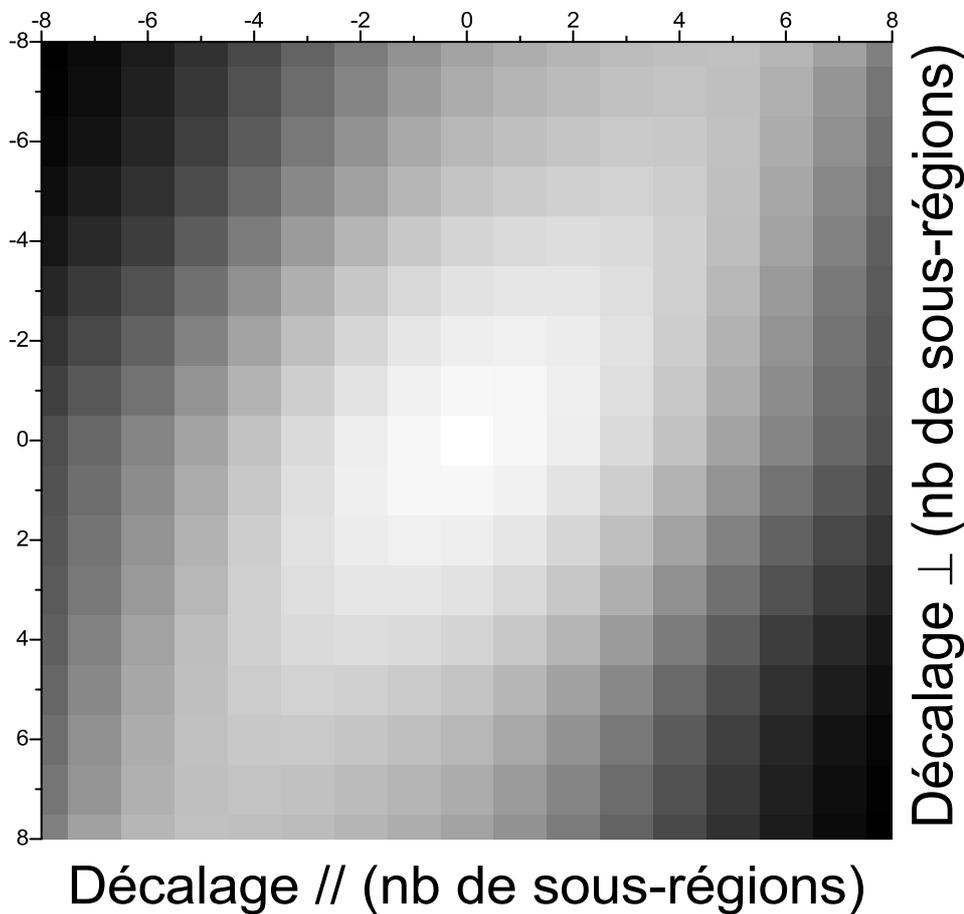


FIG. 6.23 – *Fonction de corrélation spatiale du déplacement relatif parallèle $\Delta r_{||}$ moyennée sur l'ensemble des évènements irréversibles. Le décalage est indiqué en nombre de sous-régions (de côté $78 \mu\text{m}$), les directions $||$ et \perp se référant aux axes longitudinal et transverse du capillaire.*

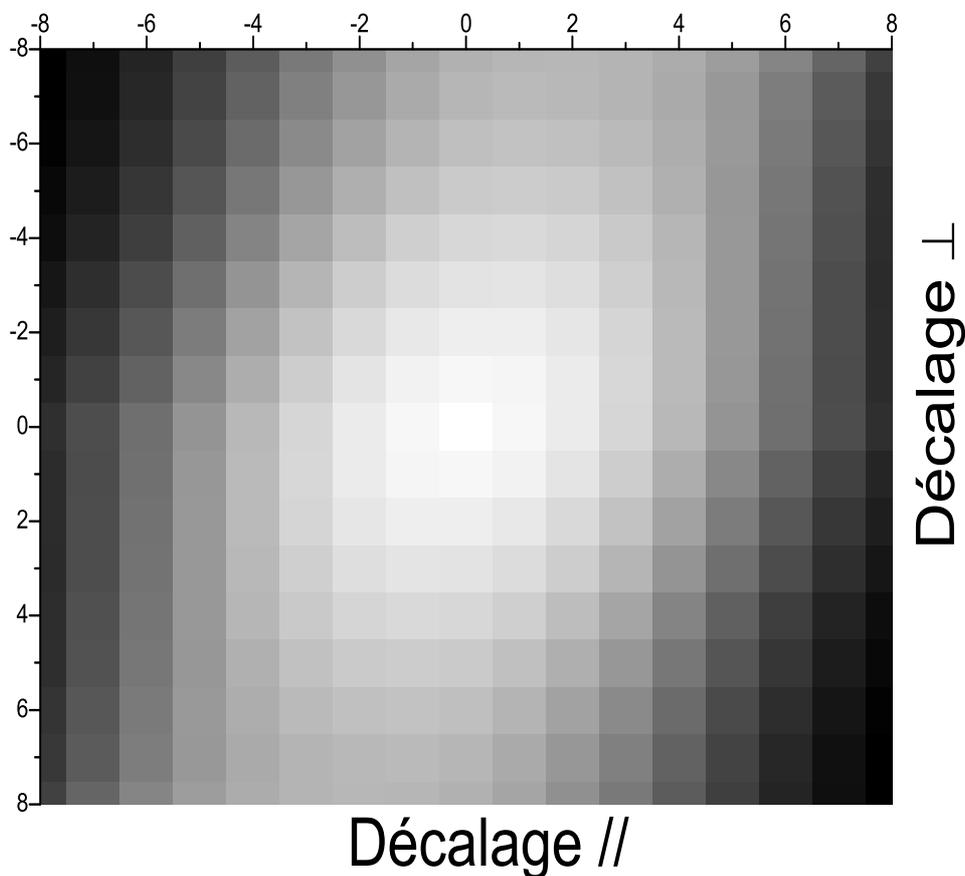


FIG. 6.24 – *Fonction de corrélation spatiale du déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} moyennée sur l'ensemble des événements balistiques. Le décalage est indiqué en nombre de sous-régions (de côté $78 \mu\text{m}$), les directions \parallel et \perp se référant aux axes longitudinal et transverse du capillaire.*

On voit que les deux fonctions de corrélation spatiales moyennées sont très proches, ce qui confirme que les événements irréversibles ont une structure semblable à celle des événements balistiques. Nous avons également cherché à étudier les fonctions de corrélation spatiales pour les pics du déplacement relatif Δr_{\parallel} . Pour cela nous avons défini un protocole pour sélectionner seulement les pics. Tout d'abord nous retranchons au déplacement relatif l'ajustement linéaire passant par les événements irréversibles (voir figure 6.7), puis sur des tranches temporelles de 6 000 s, nous prenons les 25 % plus grandes valeurs. Nous avons tracé sur la figure 6.25 le déplacement relatif auquel on a retranché l'ajustement linéaire des événements irréversibles, ainsi

que les 25 % plus grandes valeurs sélectionnées sur chaque tranche. Nous avons vu précédemment que ces pics correspondaient à des cisaillements réversibles du système induits par les fluctuations de température.

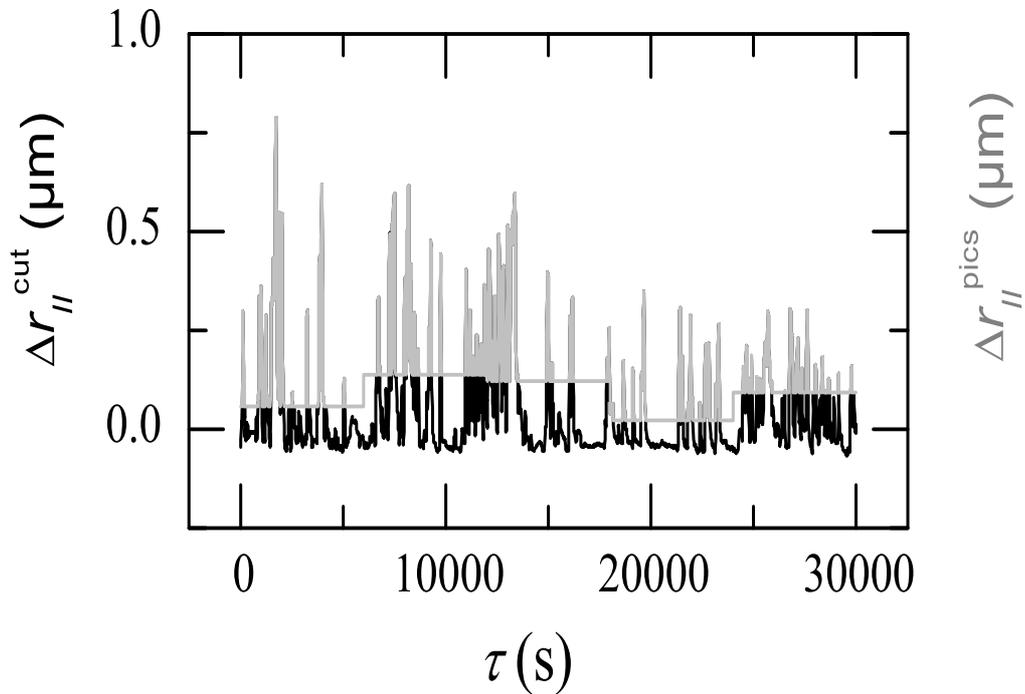


FIG. 6.25 – En noir, déplacement relatif auquel on a retranché l’ajustement linéaire des évènements irréversibles, $\Delta r_{||}^{\text{cut}}$ en fonction du retard τ . En gris, 25 % plus grandes valeurs sélectionnées $\Delta r_{||}^{\text{pics}}$ sur chaque tranche de 6 000 s

On fait alors la moyenne des fonctions d’autocorrélation spatiales du déplacement relatif parallèle $\Delta r_{||}$ pour les retards qui correspondent aux 25 % plus grandes valeurs sélectionnées sur chaque tranche (que nous appellerons par la suite évènements réversibles). La figure 6.26 présente cette fonction de corrélation.

Nous voyons que celle-ci semble très différente de celles obtenues pour les évènements balistiques et irréversibles. Elle est beaucoup plus anisotrope, avec un profil allongé

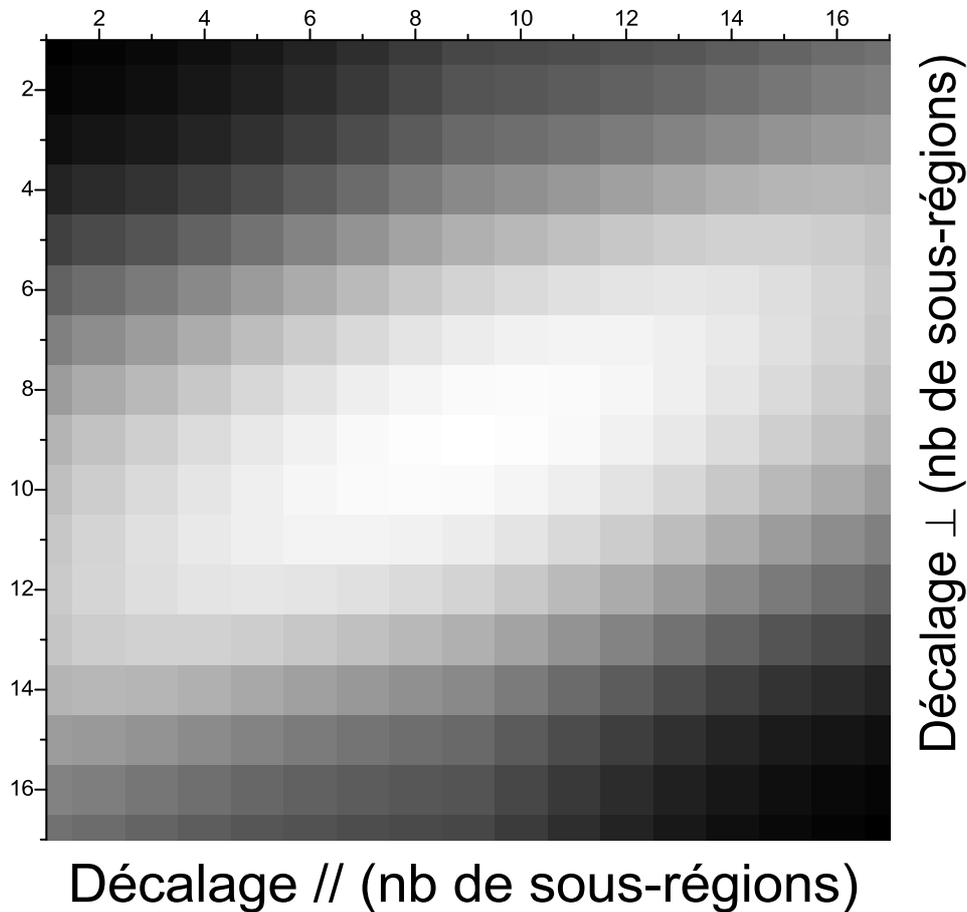


FIG. 6.26 – *Fonction de corrélation spatiale du déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} moyennée sur l'ensemble des événements réversibles. Le décalage est indiqué en nombre de sous-régions (de côté $78 \mu\text{m}$), les directions \parallel et \perp se référant aux axes longitudinal et transverse du capillaire.*

essentiellement selon l'axe longitudinal du capillaire que les autres. Comme nous pouvons le voir sur la figure 6.5, pour des retards supérieurs à 12 00 s le champ de déplacement va avoir deux contributions d'amplitude comparable, l'une de type balistique et l'autre de type réversible induite par la température. Pour bien discerner la nature des pics des réarrangements réversibles nous avons donc moyenné les fonctions de corrélation spatiale sur une partie seulement des retards correspondant à un pic, jusqu'à un retard $\tau = 12\,000$ s. De cette façon, la contribution des réarrangements irréversibles sous-jacents est minimisée. Nous avons tracé cette moyenne sur la figure 6.27.

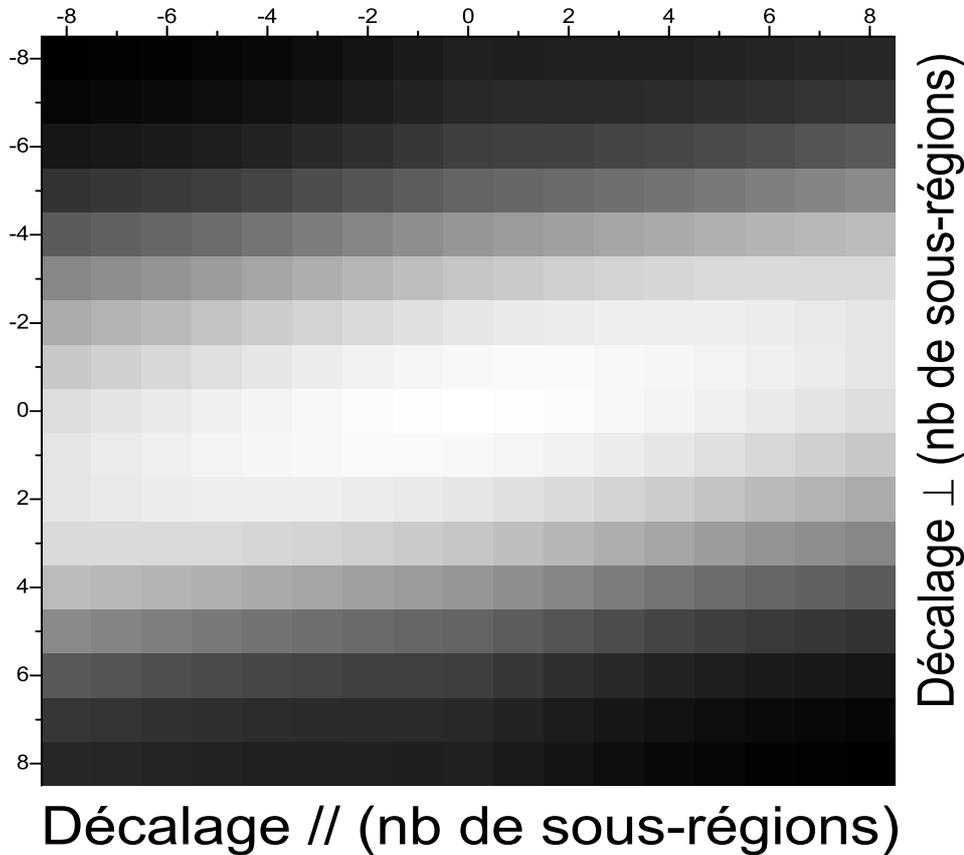


FIG. 6.27 – *Fonction de corrélation spatiale du déplacement relatif parallèle Δr_{\parallel} moyennée sur les retards correspondant à des pics de Δr_{\parallel} et inférieurs à $\tau = 12\,000$ s. Le décalage est indiqué en nombre de sous-régions (de côté $78\ \mu\text{m}$), les directions \parallel et \perp se référant aux axes longitudinal et transverse du capillaire.*

Nous voyons sur cette figure que la fonction de corrélation est encore plus allongée et inclinée selon l'axe longitudinal du capillaire. Elle correspond bien à un cisaillement du système, du type de celui présenté sur la figure 6.20.

Nous pouvons donc distinguer entre deux types d'évènements, les cisaillements réversibles d'un côté, auxquels se superposent simultanément des évènements balistiques, et de l'autre les évènements balistiques qui ont lieu même en l'absence des cisaillement induits par les fluctuations de température, même si la frontière entre ces deux types d'évènements est rendue moins marquée du fait de la présence sous-jacente des évènements balistiques qui s'accumulent progressivement au cours

du temps.

6.2.5 Evolution avec l'âge des fonctions de corrélation spatiale

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution avec l'âge des fonctions de corrélation spatiales des évènements balistiques.

Sur la figure 6.28 nous avons représenté la fonction de corrélation spatiale des champs de déplacement balistiques moyenné sur l'ensemble des évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\ 310$ s ainsi que cette fonction de corrélation spatiale représentée en 3 dimensions.

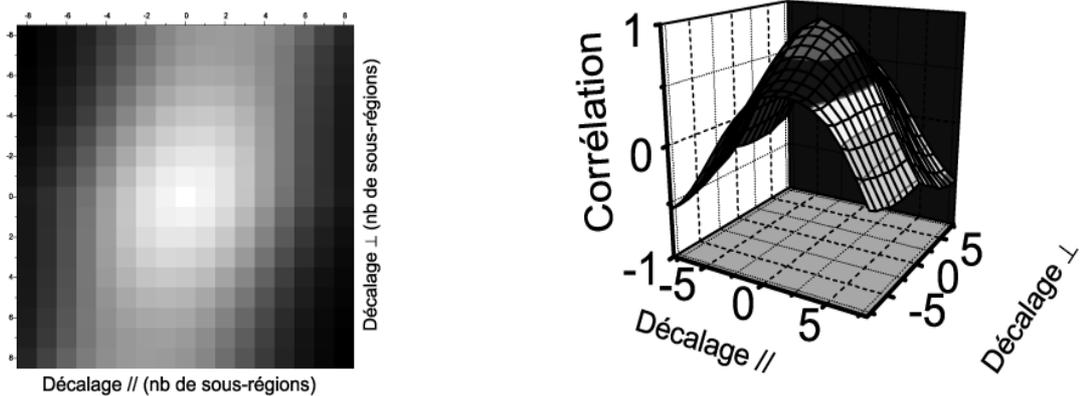


FIG. 6.28 – Fonction de corrélation spatiale des champs de déplacement balistiques moyenné sur l'ensemble des évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\ 310$ s a) en 2 dimensions, b) en 3 dimensions

Cette fonction de corrélation spatiale semble posséder deux axes de symétries. Pour extraire une information quantitative de ces fonctions de corrélation spatiales nous allons utiliser cette propriété et déterminer le profil de la fonction de corrélation spatiale selon chacun de ces axes. On fait une coupe selon l'axe considéré et on regarde les valeurs que prend la fonction de corrélation spatiale le long de cette coupe. Nous avons représenté sur la figure 6.29 la fonction d'autocorrélation spatiale $AutoCorr_{balis}(\Delta r_{\parallel})(x, y)$ avec les axes que nous avons choisis (ceux-ci ont été choisis 'à la main'). A partir des deux coupes transverses et parallèles que nous venons d'effectuer, nous obtenons ainsi les profils représentés sur la figure 6.30 pour un âge

$t_w = 23\ 310$ s.

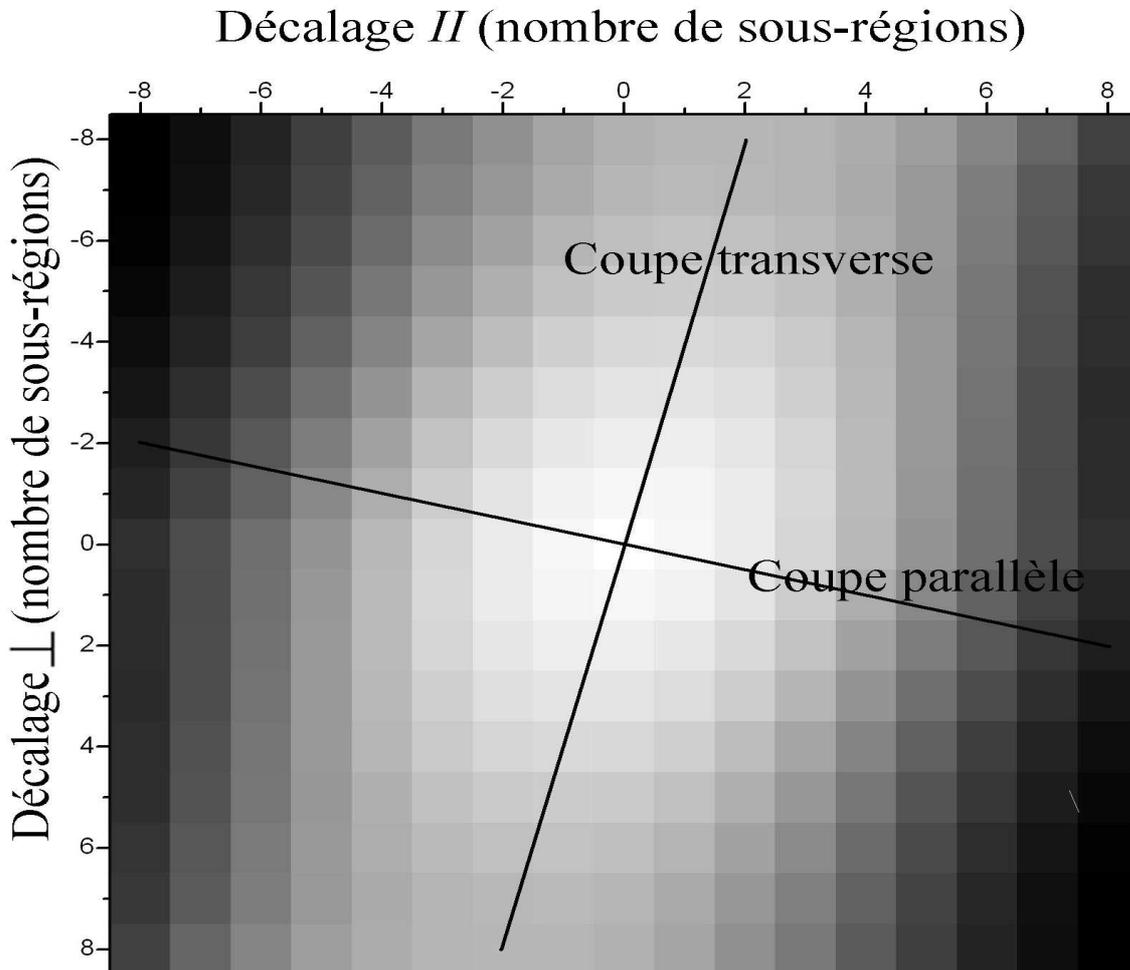


FIG. 6.29 – (Graphe) Fonction de corrélation spatiale des champs de déplacement balistiques, moyennée sur l'ensemble des événements balistiques $AutoCorr_{balis}(\Delta r_{\parallel})(x, y)$ pour un âge $t_w = 23\ 310$ s, (lignes) axes choisis pour tracer les profils unidimensionnels de $AutoCorr_{balis}(\Delta r_{\parallel})(x, y)$

Pour extraire une largeur caractéristique de ces profil, on réalise un ajustement par une fonction gaussienne :

$$y = y_0 + Ae^{-\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Nous avons montré sur la figure 6.31 le profil correspondant à la coupe selon l'axe parallèle et l'ajustement par la fonction gaussienne.

Deux longueurs caractéristiques de la fonction de corrélation peuvent ainsi être extraite en considérant le paramètre w de l'ajustement gaussien. Nous les avons

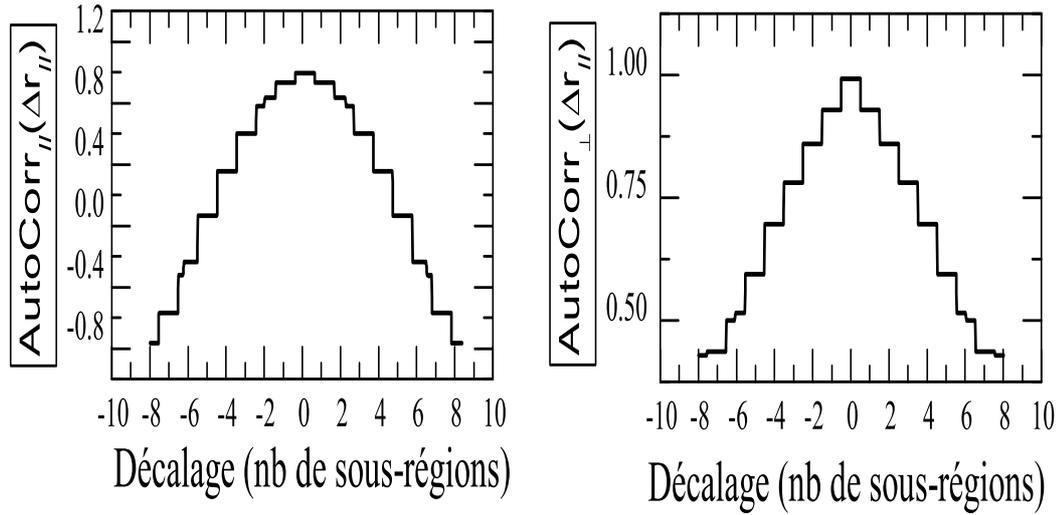


FIG. 6.30 – Profils de la fonction de corrélation spatiale des champs de déplacement balistiques moyenné sur l'ensemble des évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\,310\text{ s}$ selon a) l'axe parallèle, b) l'axe transverse

nommées L_{\parallel}^s (axe parallèle) et L_{\perp}^s (axe transverse) et elles sont égales à la valeur du paramètre w trouvé pour l'ajustement gaussien correspondant. On trouve $L_{\parallel}^s(t_w = 23\,310\text{ s}) = 900\ \mu\text{m}$ et $L_{\perp}^s(t_w = 23\,310\text{ s}) = 575\ \mu\text{m}$. Ces deux valeurs sont de l'ordre de la taille du champ d'observation, et confirment que la dynamique du système est corrélée spatialement sur des longueurs bien supérieures à la taille des oignons ($6\ \mu\text{m}$) comme nous l'avons discuté en référence aux figures 6.21 et 6.22.

Nous pouvons maintenant regarder l'évolution de cette longueur de corrélation avec l'âge t_w . Nous avons calculé les moyennes de fonction d'autocorrélation $AutoCorr_{balis}(\Delta r_{\parallel})(x, y)$ sur l'ensemble des évènements balistiques pour trois âges : $t_w = 23\,310\text{ s}$, $t_w = 38\,160\text{ s}$, et $t_w = 53\,235\text{ s}$. Nous avons tracé sur la figure 6.32 les profils des fonctions d'autocorrélation spatiales selon les axes transverse et parallèle pour ces trois âges. Nous avons fixé la même échelle pour les deux axes afin de permettre la comparaison.

Nous voyons sur la figure 6.32 que les profils selon les deux axes sont très

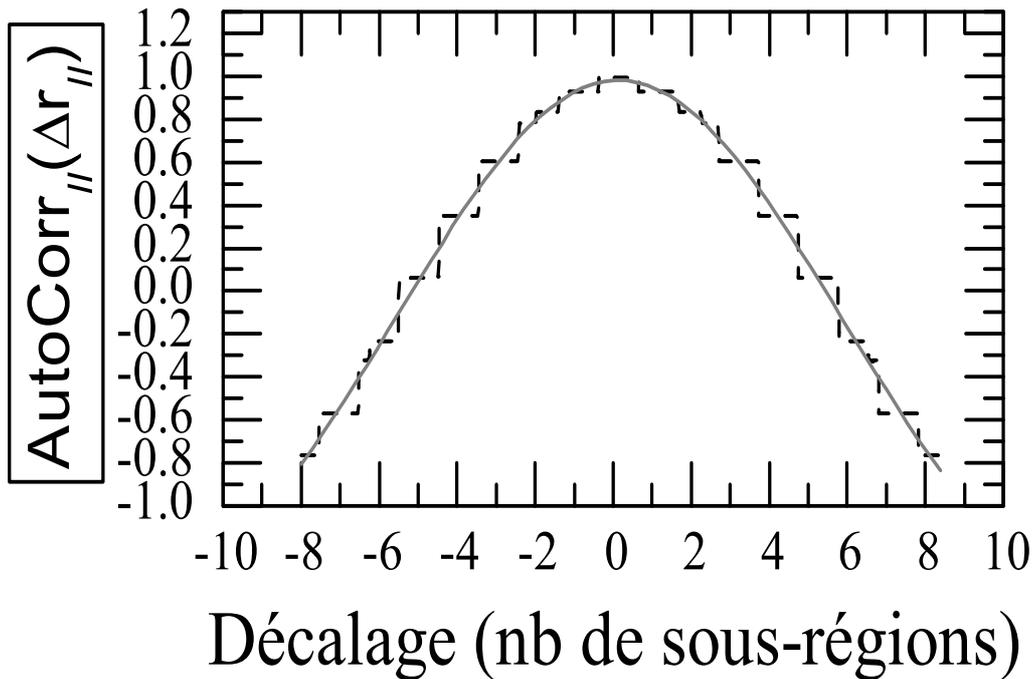


FIG. 6.31 – En noir profil de la fonction d'autocorrélation spatiale des champs de déplacement balistiques moyenné sur l'ensemble des évènements balistiques pour un âge $t_w = 23\,310$ s selon l'axe parallèle, en gris ajustement par une fonction gaussienne

différents. Dans le cas de l'axe parallèle le champ de déplacement relatif devient anticorrélé (ce qu'on pouvait deviner à partir des champs de déplacement) tandis que dans le cas de l'axe transverse, le champ de déplacement se décorrèle partiellement progressivement sans descendre au dessous de 0.4.

De plus selon l'axe parallèle les trois profils pour les différents âges semblent fortement similaires et ne semblent pas présenter d'évolution avec l'âge. Tandis que pour les profils selon l'axe transverse on observe clairement un affaissement de la fonction de corrélation, liée à une décroissance de sa largeur.

Nous avons représenté sur la figure 6.33 les valeurs de L_{\parallel}^s et L_{\perp}^s pour les âges

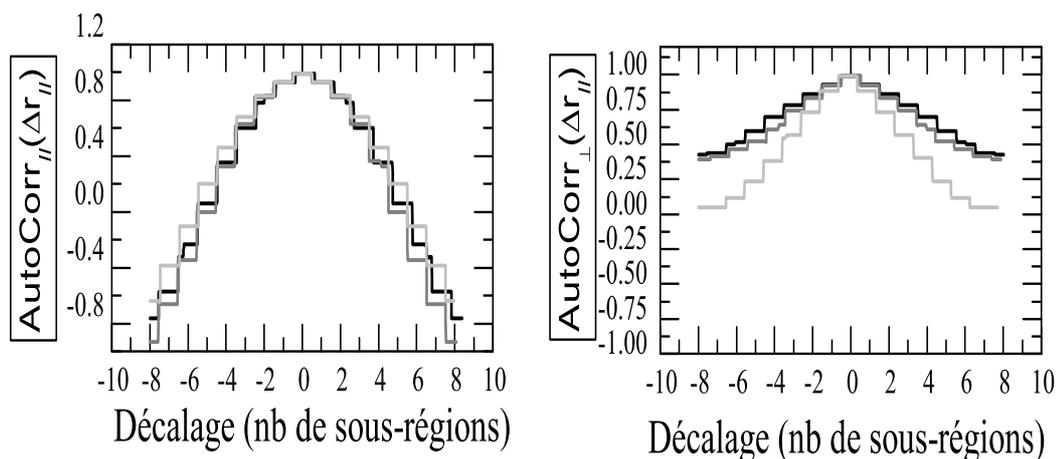


FIG. 6.32 – Profil de la fonction d'autocorrélation spatiale des champs de déplacement balistiques moyenné sur l'ensemble des évènements balistiques selon a) l'axe parallèle, b) transverse, en noir pour un âge $t_w = 23\,310$ s, en gris foncé pour $t_w = 38\,160$ s et gris clair pour $t_w = 53\,235$ s

$t_w = 23\,310$ s, $t_w = 38\,160$ s et $t_w = 53\,235$ s.

Nous voyons que L_{\parallel}^s augmente légèrement avec l'âge (variation de 15 % environ sur les 3 âges) ainsi que L_{\perp}^s (20 % environ sur les 3 âges). Il ne semble donc pas y avoir d'évolution significative avec l'âge.

6.2.6 Synthèse sur la structure spatiale de dynamique

Lors de l'étude temporelle de la dynamique nous avons vu qu'il existait deux types d'évènements. Les premiers sont induits par les élongations/contractions d'ensemble rapides (elles même induites par les variations de températures) et sont de nature réversible. Les seconds sont de nature irréversible, et suivent une loi de comportement balistique avec le temps. L'étude des caractéristiques spatiales de la dynamique nous a permis de montrer que ces deux types d'évènements correspondaient chacun à deux structures bien particulières et distinctes de champ de déplacement. Les deux types d'évènements sont corrélés sur des longueurs de l'ordre du mm, soit des longueurs mille fois supérieures à la taille caractéristique d'un oignon. Le

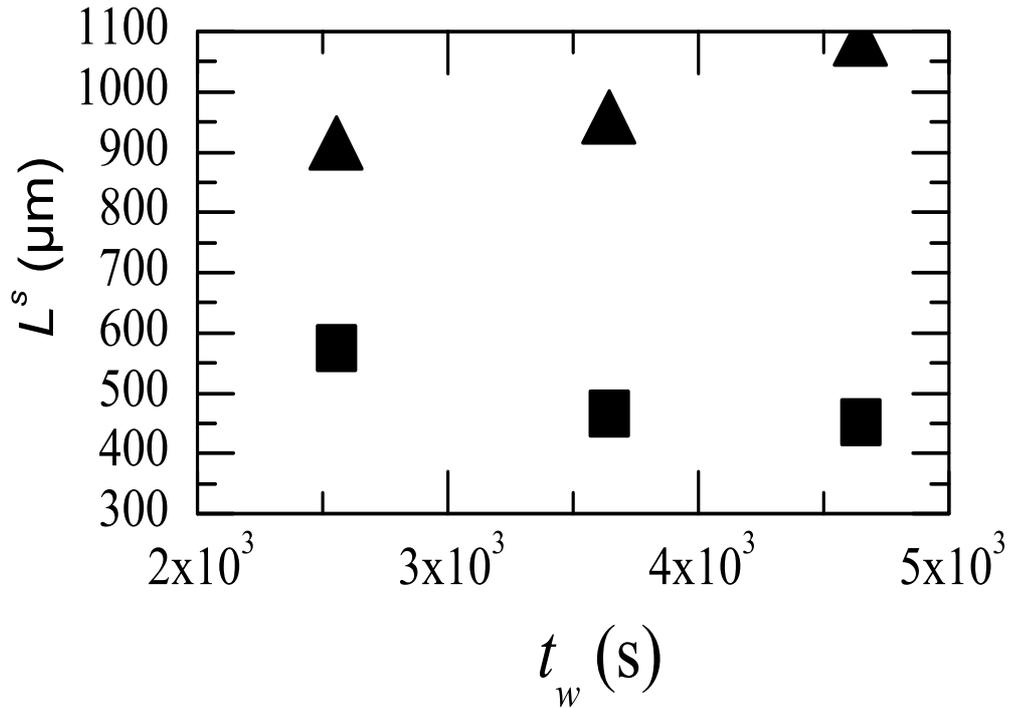


FIG. 6.33 – Longueurs caractéristiques des fonctions d'autocorrélation $AutoCorr_{balis}(\Delta r_{||})(x, y)$, (Triangle) $L_{||}^s$ et (Carré) L_{\perp}^s en fonction de l'âge.

premier type de structure, correspondant aux événements réversibles correspond à un cisaillement du système selon l'axe longitudinal du capillaire. Le second quant à lui, qui correspond aux événements balistiques, a une structure en tourbillon et son anisotropie est moins forte que dans le cas précédent. Nous avons aussi pu voir que la structure spatiale évoluait peu avec l'âge. Les deux types d'événements sont présents à tout âge et la structure de la trajectoire des événements balistiques ne varie pas avec l'âge. De plus l'étude des longueurs spatiales caractéristiques de la dynamique ne présente pas non plus d'évolution significative.

Chapitre 7

Discussion

Dans cette partie nous allons passer en revue l'ensemble des résultats obtenus pour en faire une synthèse et les discuter. Dans un deuxième temps nous nous intéresserons à la nature du comportement balistique et pour finir nous discuterons le rôle des fluctuations de température en tant que force motrice de la dynamique et du vieillissement.

7.1 Synthèse des résultats obtenus et conclusions

7.1.1 Déplacement d'ensemble et mise en évidence du vieillissement

Tout d'abord nous avons vu que le déplacement d'ensemble était intermittent mais stationnaire, avec une moyenne temporelle nulle. En regardant l'évolution du déplacement d'ensemble $\Delta R_{\parallel}(t_w, \tau)$ avec l'âge pour un retard entre images τ fixé, nous avons montré que le système est soumis à des élongations-contractions qui sont induites par les fluctuations de température. Néanmoins, ces déplacements d'ensemble ne montrent aucun signe de vieillissement et c'est en regardant l'évolution temporelle de l'écart du déplacement local par rapport à ce déplacement d'ensemble, ou déplacement relatif $\Delta r_{\parallel}(t_w, \tau)$ que nous avons pu identifier une dynamique non stationnaire. Ce déplacement relatif est lui aussi intermittent et nous avons montré que ses pics intermittents ont lieu lorsque le système est soumis aux élongations-contractions induites par la température. L'amplitude des pics intermittent décroît au cours du temps de manière exponentielle, avec un temps caractéristique de l'ordre de 30 000 s.

7.1.2 Rôle de la température et déplacement carré moyen

L'étude du déplacement carré moyen relatif en fonction du retard lorsqu'on le moyenne sur une tranche d'âge de 7500 s a montré l'existence de trois régimes : une croissance initiale, suivi d'un quasi-plateau et pour finir un nouveau régime de croissance. Dans ce dernier régime le déplacement relatif augmente de manière proportionnelle au retard. La comparaison avec le comportement des fluctuations de température a montré que les deux premiers régimes sont dus au cisaillements induits par les fluctuations de température, à la différence du troisième régime.

7.1.3 Mise en évidence d'évènements irréversibles

En regardant le déplacement relatif à des retards grands (supérieurs à 1500 s) nous avons vu que ce dernier a une ligne de base non nulle et qu'elle décroissait avec l'âge de manière exponentielle. Même pour un déplacement d'ensemble nul, le système ne revient donc pas à une configuration antérieure et des réarrangements irréversibles et hétérogènes ont lieu. Le temps de décroissance trouvée pour cette ligne de base est de environ 40 000 s. Nous avons déterminé ce que serait le déplacement carré moyen si on ne prenait en compte que ces évènements irréversibles. Nous avons alors vu que cette contribution croît linéairement avec le retard τ , et qu'aux grands retards (c'est à dire dans le troisième régime), elle rejoignait quasiment la courbe du déplacement carré moyen. Nous en avons déduit que les évènements irréversibles qui prenaient place au sein du système obéissaient à une loi de comportement balistique. De plus nous avons vu que le comportement balistique des évènements irréversibles est présent à tout âge.

7.1.4 Nature balistique du déplacement relatif

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des hétérogénéités de la dynamique d'un point de vue local, tant pour ses aspects temporels que spatiaux. Pour cela nous avons fixé l'âge, et regardé l'évolution avec le retard du déplacement relatif $\Delta r_{\parallel}(t_w, \tau)$. Nous avons alors vu que dans cette représentation celui-ci comportait encore des pics intermittents, corrélés aux variations de température. De plus, il apparaît clairement que la ligne de base de celui ci augmente de manière linéaire avec le retard. Par rapport à l'étude précédente, on montre donc que la dynamique est de nature balistique non seulement lorsqu'on moyenne sur plusieurs âges, mais aussi localement et pour tous les âges.

Dans cette étude, nous avons identifié deux types d'évènements. D'une part on a des évènements purement balistiques, pour lesquels les différents sous-régions du système se sont déplacées d'une quantité proportionnelle au temps écoulé, et d'autre part des évènements mixtes : avec une contribution balistique et une contribution réversible induite par la température, dont le poids respectif est dominant à faible retard et décroît avec τ .

Lorsque nous avons regardé l'évolution de la vitesse de déplacement balistique, nous avons vu que celle ci décroissait de manière exponentielle avec un temps caractéristique de environ 45 000 s.

7.1.5 Hétérogénéités spatiales

En étudiant maintenant la structure spatiale des champs de déplacement relatif, nous avons confirmé la nature distincte des évènements associés à un comportement balistique de celle des pics, qui correspondent à un cisaillement du système induit par les fluctuations de température. Nous avons aussi vu que les trajectoires correspondant aux évènements irréversibles suivaient bien un déplacement balistique. Une autre observation importante est que le déplacement relatif est corrélé spatialement sur des grandes distances (de l'ordre du mm) bien supérieures à la taille d'un oignon individuel (de l'ordre d'un μm).

Nous allons maintenant discuter la nature balistique de la dynamique pour ensuite parler du rôle de la température en tant que force motrice éventuelle pour cette dynamique ainsi que pour le vieillissement.

7.2 Modélisation

Nous allons présenter dans cette partie deux modèles simples. L'un permet de rendre compte du vieillissement exponentiel, tandis que l'autre attribue le caractère balistique de la dynamique à une compétition entre les forces de viscosité et les forces élastiques au sein du système.

7.2.1 Modèle simple décrivant un vieillissement exponentiel

Nous avons vu précédemment sur la courbe représentant le déplacement relatif en fonction de l'âge que pour un retard fixé suffisamment grand nous observons une ligne de base non nulle qui décroît de manière exponentielle avec l'âge. Un modèle simple permet d'expliquer ce vieillissement exponentiel. Le modèle que nous décrivons ici est similaire à celui de la désintégration nucléaire. Nous envisageons que le système contient un certain nombre de $N_{sf}(t)$ sites que l'on peut qualifier de "faibles" et susceptibles de se réarranger. Des zones où les oignons sont plus déformés, et où par conséquent les contraintes internes sont plus importantes peuvent par exemple constituer de tels sites "faibles". A chaque fois qu'un réarrangement va se produire, les oignons du site concerné vont atteindre une configuration plus stable et $N_{sf}(t)$ va décroître. Nous faisons l'hypothèse que pour un site "faible" donné, la probabilité dP de réarrangement d'un site pendant un temps dt est constante et peut être notée $\frac{dP}{dt} = \nu$. On a donc $\frac{dN_{sf}}{dt} = -\nu N_{sf}(t)$. Par intégration on obtient une loi en exponentielle décroissante pour le nombre de sites "faibles" $N_{sf}(t) = N_{sf}(0) \times \exp(-\nu \times t)$. On suppose aussi que la contribution $\langle \Delta r_{\parallel}^2 \rangle_{irreversible}$

des évènements irréversibles au déplacement carré moyen relatif en fonction de l'âge à retard τ fixé, c'est à dire la ligne de base de $\langle \Delta r_{\parallel}^2 \rangle$, est proportionnelle au nombre de réarrangements irréversibles qui ont lieu. C'est ce qu'on a dans le cadre d'un mouvement balistique, le déplacement carré moyen est proportionnel au nombre n de pas effectué, et donc à $n \tau$, tandis que dans le cas d'un mouvement brownien le déplacement carré moyen est proportionnel à $\sqrt{n \tau}$. On a donc ainsi $\langle \Delta r_{\parallel}^2 \rangle_{irreversible} \propto N_{sf}(t) = N_{sf}(0) \times \exp(-\nu \times t)$ correspondant au vieillissement exponentiel [13].

7.2.2 Modèle simple de comportement balistique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre ??, Ramos *et al.* présentent un modèle simple permettant de relier la viscosité aux contraintes internes du système [20]. Dans ce modèle des zones de taille L contenant plusieurs oignons sont soumises à deux forces se contrebalançant : d'une part les contraintes internes de type élastique, d'autre part la force de viscosité s'opposant au déplacement. Les termes inertiels sont négligés dans l'équation de la dynamique.

La contrainte interne s'écrit $F_{\sigma} = \sigma L^2$, et on suppose que celle ci est de type élastique :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

où E correspond à un module élastique mésoscopique, ε représente la, déformation relative de la zone considérée et L^2 la surface de l'objet transverse à la contrainte. D'après la formule de Stokes la force de viscosité s'écrit :

$$F_{\eta} = p \times \eta R \times v$$

où p est un facteur géométrique qui dépend de la forme de l'objet, R la taille de l'objet considéré, et v sa vitesse. La compensation de la force de contrainte interne par la force de viscosité s'exprime alors par :

$$F_{\sigma} = F_{\eta}$$

$$E_{mes} \times \varepsilon \times L^2 = p \times \eta R \times v$$

Pour estimer les termes de la force de cisaillement on considère le déplacement relatif sur un champ de déplacement typique des évènements balistiques (voir figure ?? dans la partie 6.1.1) et on considère la distance l entre une sous-région où le déplacement relatif parallèle est quasiment nul et une sous-région où il est maximum (env. $1 \mu\text{m}$), selon l'axe longitudinal. Cette distance l est environ égale à 0.5 mm . On trouve donc un allongement relatif de $1/500$. Quant au choix de l'objet considéré, nous avons adopté l'argument suivant : dans notre cas nous mesurons le déplacement

des sous-régions car en quelque sorte, ce que nous regardons ce sont les sous-régions évoluant au milieu les unes des autres. C'est pour cela que nous avons pris pour objet une sous-région. On a donc $R = L = 10^{-4}$ m.

Comme estimation de v , on prend la valeur de la vitesse balistique trouvée dans la partie ?? pour l'âge correspondant (23 310 s) , soit environ 3.10^{-11} m/s. Pour la viscosité nous avons pris la valeur de la viscosité effective trouvé par *Ramos et al.* dans la référence [20] pour cet âge, soit $\eta = 5.10^5$ Pa.s. On obtient alors :

$$E_{mes} = \frac{p\eta v}{\varepsilon R} = 75p$$

Cette valeur dépend alors du coefficient géométrique p , qui est de l'ordre de la dizaine usuellement. Le module élastique que nous trouvons alors est du même ordre de grandeur par rapport à celui qui est mesuré , à savoir 300 Pa.s. Ce résultat reste néanmoins assez remarquable.

7.3 Nature du mouvement balistique

Nous avons trouvé un comportement balistique pour le déplacement relatif parallèle. Ce comportement a été observé dans bien d'autres systèmes mais cette observation dans l'espace directe a permis d'en dégager des caractéristiques supplémentaires. Une autre étude, menée par A.Duri et L. Cipelletti sur d'autres systèmes avait elle aussi apporté des réponses quant aux caractéristiques de ce comportement balistique [22]. Dans cette étude, ils avaient utilisé la diffusion de lumière multispeckle résolue dans le temps [43].

7.3.1 Corrélations spatiales

En regardant la corrélation spatiale des fonctions de corrélation à deux temps obtenues pour différentes portions du volume diffusant, ils ont pu montrer que pour un gel colloïdal fractal la dynamique est corrélée sur des distances de l'ordre de 10 mm. Dans sa thèse [44], A. Duri a mesuré ces corrélations spatiales de la dynamique pour le même gel de vésicules multilamellaires que nous avons étudié, et elle a aussi trouvé une dynamique corrélée sur des distances du moins de l'ordre du mm.

7.3.2 Evènements intermittents et vieillissement

Un autre point commun avec les résultats trouvés par Duri *et al.* pour un gel colloïdal fractal est le caractère intermittent de la dynamique. De plus Duri *et al.* ont montré qu'en moyenne, temporellement, le déplacement était balistique. Néanmoins,

ce comportement est en fait la conséquence d'une succession d'évènements intermittents.

Dans notre cas, nous avons bien des pics intermittents, mais en l'absence de ces pics, le déplacement carré moyen augmente de manière apparemment continument linéaire avec le retard. Deux points me paraissent à noter. Dans leurs expériences *Duri et al.* avaient vu que la durée des évènements responsables des intermittences était inférieure au temps entre deux mesures, à savoir 10 s. Même si le système est différent, c'est un cas que l'on pourrait envisager chez nous. De plus, nous regardons une dynamique résolue spatialement avec une résolution de 78 μm , donc très grande devant la taille caractéristique des objets (6 μm pour els plus grands. L'effet de cette moyenne pourrait être de masquer la présence d'un grand nombre d'évènements intermittents plus localisés.

7.3.3 Corrélation avec la température des hétérogénéités temporelles

Une autre différence majeure entre les gels colloïdaux et nos oignons est que pour les premiers les fluctuations de température ne jouent aucun rôle. Ceci peut s'expliquer en prenant en compte le fait que le gel est un système beaucoup plus dilué (fraction volumique : 10^3), dans lequel le solvant a la possibilité de se dilater/contracter sans entrainer les particules.

7.4 Rôle de la température

Nous avons vu que les fluctuations de température ont un rôle important dans la dynamique du système. En effet, les fluctuations de température induisent des élongations-contractions d'ensemble du système. Pour une raison pour laquelle nous n'avons pas eu d'explication définitive, ces élongations-contractions d'ensemble se font de manière inhomogène dans l'échantillon, la partie de l'échantillon proche des bords du capillaire semblant se déplacer de manière plus ample que la partie proche de l'axe longitudinal. Ceci est peut être du à un gradient de température au sein du système ou bien à des effets de tension de surface.

Dans les modèles que nous avons évoqués dans la partie ?? les réarrangements sont induits par l'agitation thermique. Néanmoins dans notre système, l'empilement est compact, comme nous avons pu le voir dans la partie ??, il n'y a pas de solvant entre les oignons. Il paraît ainsi peu probable que la dynamique du système soit du à cette agitation thermique. C'est pour cela que les fluctuations de température paraissent un candidat très probable en tant que force motrice à l'origine du vieillissement.

7.4.1 Arguments en faveur du rôle moteur

Plusieurs arguments vont en ce sens. Dans le cas des granulaires, *Kolb et al.* ont montré qu'en agitant de manière oscillante un système 2D, on observe une dynamique non-stationnaire et des réarrangements [45]. Nous avons vu aussi dans la partie 2.2 que pour certains systèmes le vieillissement est influencé par la présence d'un cisaillement imposé, soit une réjuvenation a lieu, soit, pour de faibles amplitudes du cisaillement, un 'overaging' apparaît [15]. Le vieillissement est accéléré par le cisaillement ajouté. L'explication évoquée est que le cisaillement déplace les populations des particules vers les hauts niveaux d'énergie. Dans notre cas de figure il est assez facile d'imaginer que lorsque les cisaillements ont lieu, cela puisse "décoincer" des configurations frustrées et peu stables énergétiquement, permettant ainsi un ou plusieurs réarrangements vers une autre configuration plus stable. Dans la vision donnée par le modèle des pièges, le système passerait d'un puit à un autre d'énergie sous l'action du cisaillement comme décrit dans le modèle SGR. Un autre argument en faveur de cet hypothèse est le fait que si on regarde le déplacement carré moyen transverse exprimé en fonction du retard τ aux petits âges, on a trouvé une dynamique diffusive. Cette différence avec la dynamique balistique trouvée selon l'axe longitudinal, à savoir l'axe selon lequel on lieu les cisaillements, serait en faveur de cette hypothèse. Bien que sur les deux âges suivant pour lesquels on a regardé la dynamique, celle-ci aie été balistique (ce qui diminuerait la vigueur de cet argument) on a pu aussi constater que celle ci semblait être devenue plus ou moins stationnaire, voir figure 6.16 de la partie 6.1.1.

7.4.2 Arguments contre

Lorsqu'on regarde le déplacement relatif parallèle, $\Delta r_{\parallel}(t_w, \tau)$, on voit bien que les pics de cisaillement sont répartis de manière très inhomogènes dans le temps. Et même lorsque leur fréquence devient très faible, la vitesse de déplacement balistique reste quasiment inchangée. S'ils avaient été moteurs directs des réarrangements au sein du système on aurait pu imaginer que la vitesse des réarrangements dépende de la fréquence des pics de cisaillement. Néanmoins il est possible qu'un pic de cisaillement soit à l'origine, non d'un ou quelques réarrangements, mais d'une cascade d'évènements.

Aucun argument ne permet de trancher réellement, la question reste donc ouverte. C'est pourquoi nous avons émis un ensemble de propositions d'expériences à mener pour permettre de conclure.

7.4.3 Perspectives expérimentales

Le premier moyen et probablement le plus évident qui pourrait permettre de répondre à cette question serait de réaliser des expériences avec un système de contrôle de température plus efficace. Une précision de l'ordre du centième de degré sur la température imposée serait suffisant pour trancher de manière définitive. L'autre possibilité serait de pouvoir contrôler les fluctuations en faisant varier leur taux. Ainsi en regardant l'influence du taux de cisaillement sur la dynamique nous pourrions savoir s'ils sont à l'origine de la dynamique. Le deuxième moyen, qui s'apparente un peu à cette possibilité, serait d'imposer mécaniquement un cisaillement dans les mêmes conditions, mais avec une vitesse et/ou une amplitude de cisaillement bien supérieure à celle des cisaillements induits par les fluctuations de température. Enfin, l'autre possibilité serait de faire des manipulations à deux endroits, là où le cisaillement est faible ou, au contraire, important.

Chapitre 8

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse j'ai étudié la dynamique non stationnaire d'un verre mou par microscopie optique. Ce système est un système modèle dont certaines propriétés avaient été intensivement étudiées par le passé. Néanmoins les mécanismes mis en jeu au sein du système lors de sa relaxation restaient à élucider. Pour cela j'ai adapté des techniques d'analyse d'images qui ont permis d'accéder à la résolution spatiale et temporelle de la dynamique. Une fois cette dynamique résolue, j'ai pu dégager ses propriétés et identifier quelles étaient les phénomènes en jeu au sein du système.

Tout d'abord nous avons vu qu'à partir d'images du système prises en microscopie optique l'Image Corrélation Velocimetry permet d'obtenir le déplacement entre deux images pour un ensemble de sous-régions. Le déplacement moyen de chaque sous-région est estimé avec une précision bien inférieure au pixel, soit 0.05 pixel (80 nm) environ et la taille d'une sous-région étant de $78 \mu\text{m}$. Nous accédons ainsi à un champ de déplacement "coarse grained", que l'on peut calculer entre la paire d'images que l'on veut. Pour cela nous avons développé une variante des techniques de vélocimétrie par corrélation d'images, qui permet de déterminer le décalage entre deux images quelque soit la forme des objets présents sur l'image, et donc quelque soit la forme de la fonction de corrélation spatiale entre images.

Dans un deuxième temps nous avons appliqué cette méthode aux observations par microscopie de la dynamique d'un verre mou. Nous avons vu qu'un déplacement d'ensemble correspondant à des élongations-contractions du système est induit par les petites fluctuations de température autour de la valeur imposée, et qu'à son tour ce déplacement d'ensemble induisait des cisaillement réversibles. Nous avons montré

que l'amplitude de ces cisaillements est non-stationnaire et décroît de manière exponentielle avec l'âge. Une fois le caractère vieillissant de la dynamique du système prouvé, nous avons vu qu'il existe des événements irréversibles qui obéissent à une loi de comportement balistique.

Nous avons ensuite abordé la dynamique d'un point de vue local, tant sur l'aspect temporel que spatial. D'un point de vue temporel cette approche nous a permis de voir que les réarrangements qui obéissent à une loi de comportement balistique avec une vitesse de l'ordre de $10^{-5} \mu\text{m}$ sont toujours présents et qu'ils s'ajoutent aux cisaillements réversibles du système. Nous avons caractérisé l'évolution de cette vitesse avec l'âge et montré que celle-ci décroissait de manière exponentielle avec un temps caractéristique de 45 000 s, comparable à celui que mesuré pour l'amplitude des cisaillements réversibles. D'un point de vue spatial, nous avons vu que d'une part que le comportement balistique était un comportement local. D'autre part nous avons montré que les trajectoires des événements balistiques étaient différents des cisaillements et qu'ils étaient corrélés dans l'espace sur des longueurs bien supérieures (de l'ordre du mm) à la taille d'un oignon (de l'ordre du μm).

Nos expériences ont permis de formuler l'hypothèse que les sollicitations mécaniques associées aux contraction/élongations dues aux petites fluctuations de température soient le "moteur" de la dynamique lente et du vieillissement du système.

Cette hypothèse nous semble particulièrement intéressante, car elle pourrait également s'appliquer à d'autres nombreux systèmes vitreux mous, où les constituants sont empilés de façon compacte (par exemple des émulsions concentrées).

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, d'autres expériences seront nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Bibliographie

- [1] A. J. Liu and S. R. Nagel. Nonlinear dynamics - jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706) :21–22, November 1998.
- [2] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411(6839) :772–775, June 2001.
- [3] L. C. E. STRUIK. Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering And Science*, 17(3) :165–173, 1977.
- [4] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, and M. P. Kennett. Heterogeneous aging in spin glasses. *Physical Review Letters*, 88(23) :237201, June 2002.
- [5] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J. P. Bouchaud, and P. Nordblad. Memory and chaos effects in spin glasses. *Physical Review Letters*, 81(15) :3243–3246, October 1998.
- [6] W. van Meegen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Muller. Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition. *Physical Review E*, 58(5) :6073–6085, November 1998.
- [7] A. Knaebel, M. Bellour, J. P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhysics Letters*, 52(1) :73–79, October 2000.
- [8] B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. Aging dynamics in a colloidal glass. *Physical Review E*, 6402(2) :021510, August 2001.
- [9] R. Bandyopadhyay, D. Liang, H. Yardimci, D. A. Sessoms, M. A. Borthwick, S. G. J. Mochrie, J. L. Harden, and R. L. Leheny. Evolution of particle-scale dynamics in an aging clay suspension. *Physical Review Letters*, 93(22) :228302, November 2004.
- [10] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Glassy dynamics and aging in a dense ferrofluid. *Europhysics Letters*, 75(5) :764–770, September 2006.

- [11] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Physical Review Letters*, 84(10) :2275–2278, March 2000.
- [12] P. Falus, S. Narayanan, A. R. Sandy, and S. G. J. Mochrie. Crossover from stretched to compressed exponential relaxations in a polymer-based sponge phase. *Physical Review Letters*, 97(6) :066102, August 2006.
- [13] L. Ramos and L. Cipelletti. Ultraslow dynamics and stress relaxation in the aging of a soft glassy system. *Physical Review Letters*, 87(24) :245503, December 2001.
- [14] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Physical Review Letters*, 85(22) :4819–4822, November 2000.
- [15] V. Viasnoff and F. Lequeux. Rejuvenation and overaging in a colloidal glass under shear. *Physical Review Letters*, 89(6) :065701, August 2002.
- [16] R. Hohler, S. Cohen-Addad, and H. Hoballah. Periodic nonlinear bubble motion in aqueous foam under oscillating shear strain. *Physical Review Letters*, 79(6) :1154–1157, August 1997.
- [17] P. Hebraud, F. Lequeux, J. P. Munch, and D. J. Pine. Yielding and rearrangements in disordered emulsions. *Physical Review Letters*, 78(24) :4657–4660, June 1997.
- [18] Weitz D.A and Pine D.J. *Diffusing Wave Spectroscopy, Dynamic Light Scattering*. Oxford Clarendon, 1993.
- [19] P. Sollich, F. Lequeux, P. Hebraud, and M. E. Cates. Rheology of soft glassy materials. *Physical Review Letters*, 78(10) :2020–2023, March 1997.
- [20] L. Ramos and L. Cipelletti. Intrinsic aging and effective viscosity in the slow dynamics of a soft glass with tunable elasticity. *Physical Review Letters*, 94(15) :158301, April 2005.
- [21] J. P. Bouchaud and E. Pitard. Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. *European Physical Journal E*, 9(3) :287–291, November 2002.
- [22] A. Duri and L. Cipelletti. Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. *Europhysics Letters*, 76(5) :972–978, December 2006.
- [23] R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 14(23) :R703–R738, June 2002.
- [24] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287(5453) :627–631, January 2000.

- [25] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Advanced memory effects in the aging of a polymer glass. *European Physical Journal B*, 25(2) :223–231, January 2002.
- [26] L. Bellon, L. Buisson, S. Ciliberto, and F. Vittoz. Zero applied stress rheometer. *Review Of Scientific Instruments*, 73(9) :3286–3290, September 2002.
- [27] F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure. Renormalization of helfrich’s interactions between fluid membranes in a lyotropic lamellar phase by addition of amphiphilic. *Physical Review Letters*, 82(1) :109–112, January 1999.
- [28] L. Ramos, D. Roux, P. D. Olmsted, and M. E. Cates. Equilibrium onions? *Europhysics Letters*, 66(6) :888–894, June 2004.
- [29] O. DIAT, D. ROUX, and F. NALLET. Effect of shear on a lyotropic lamellar phase. *Journal De Physique II*, 3(9) :1427–1452, September 1993.
- [30] O. DIAT, D. ROUX, and F. NALLET. Lamellar phase under shear - sans measurements. *Journal De Physique II*, 3(C8) :193–204, December 1993.
- [31] van der Linden E. and Droge J. H. M. *Physica A*, 193 :439, 1993.
- [32] P. T. TOKUMARU and P. E. DIMOTAKIS. Image correlation velocimetry. *Experiments In Fluids*, 19(1) :1–15, May 1995.
- [33] J. Westerweel. Fundamentals of digital particle image velocimetry. *Measurement Science & Technology*, 8(12) :1379–1392, December 1997.
- [34] C. E. WILLERT and M. GHARIB. Digital particle image velocimetry. *Experiments In Fluids*, 10(4) :181–193, 1991.
- [35] R. J. Adrian. Dynamic ranges of velocity and spatial resolution of particle image velocimetry. *Measurement Science & Technology*, 8(12) :1393–1398, December 1997.
- [36] William H. Press and Saul A. Teukolsky. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1992.
- [37] H. Nobach, N. Damaschke, and C. Tropea. High-precision sub-pixel interpolation in particle image velocimetry image processing. *Experiments In Fluids*, 39(2) :299–304, August 2005.
- [38] J. Nogueira, A. Lecuona, and P. A. Rodriguez. Local field correction piv, implemented by means of simple algorithms, and multigrid versions. *Measurement Science & Technology*, 12(11) :1911–1921, November 2001.
- [39] H. Huang, D. Dabiri, and M. Gharib. On errors of digital particle image velocimetry. *Measurement Science & Technology*, 8(12) :1427–1440, December 1997.

- [40] M. Stanislas, K. Okamoto, C. J. Kahler, and J. Westerweel. Main results of the second international piv challenge. *Experiments In Fluids*, 39(2) :170–191, August 2005.
- [41] <http://www.pivchallenge.org>.
- [42] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski, and M. Johansson. Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter. *Faraday Discussions*, 123 :237–251, 2003.
- [43] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 15(1) :S257–S262, January 2003.
- [44] A. Duri. *Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse*. PhD thesis, Université Montpellier, 2006.
- [45] E. Kolb, C. Goldenberg, S. Inagaki, and E. Clement. Reorganization of a two-dimensional disordered granular medium due to a small local cyclic perturbation. *Journal Of Statistical Mechanics-Theory And Experiment*, page P07017, July 2006.

RESUME : Cette étude est consacrée à la dynamique ultralente et non - stationnaire d'un gel de vésicules multi lamellaires, dit oignons. Nous avons développé un expérience basée sur l'observation du système par microscopie optique et utilisé un ensemble de techniques d'analyse d'images, qui permettent de déterminer un champ de déplacement "coarse grained" au sein de l'échantillon. A partir des champs de déplacement obtenus lors d'expériences à température imposée, nous avons montré que le système présentait des elongations et contractions d'ensemble, stationnaires et induites par des petites fluctuations de température expérimentalement inévitables, ainsi qu'une dynamique interne hétérogène spatialement et temporellement.

Nous avons démontré que la dynamique interne suit une loi de vieillissement exponentiel et que la température, et plus particulièrement ses fluctuations, semble jouer un rôle important en tant que "moteur" des réarrangements du système par le biais des sollicitations mécaniques imposées par les elongations/contractions. En nous intéressant à la fois à la structure temporelle et spatiale des déplacements, nous avons vu que deux types d'évènements ont lieu au sein du système. Tout d'abord des cisaillements, réversibles et orientés selon l'axe longitudinal du capillaire contenant l'échantillon, sont induits par les fluctuations de température de manière intermittente. Simultanément, d'autres évènements prennent place que nous avons pu montrer être irréversibles et correspondent à une évolution balistique du déplacement avec le temps. Pour les deux types d'évènements, nous avons montré que les réarrangements au sein du système sont corrélés sur de longues distances environ 1000 fois supérieures à la taille typique des vésicules.

Spatial and temporal heterogeneities of the ultra-slow and aging dynamics of a soft glass, observed in direct space

Abstract : This Ph.D Thesis is dedicated to the study of the ultra-slow and non stationary dynamics of a multilamellar vesicles gel. We have developed an experiment based on the observation of the system by optical microscopy and we have adopted a set of image analysis techniques to determine the "coarse-grained" field of displacements inside the sample. With the displacements fields obtained during experiments with fixed temperature, we have shown that the system shows some elongations and contractions of the whole sample, which are stationary and induced by the small temperature fluctuations which are always present experimentally. The system also shows an internal dynamics which is heterogeneous both spatially and temporally.

We have shown that the internal dynamics follow a exponential law of aging and that temperature, and more precisely its fluctuations, seems to play a crucial role as the driven force of rearrangements in the system, because of mechanical sollicitations imposed by the elongations/contraction. By looking at both spatial and temporal structure of the displacement fields, we have seen that two kinds of events take place in the system. First reversible shearing along the longitudinal axis of the capillary are induced by temperature fluctuations, in an intermittent way. Simultaneously, other events take place and we have been able to show that they are irreversible and correspond to a ballistic time evolution of the displacement. For the two kinds of events, we have shown that rearrangements are correlated other long length scales, which are about 1000 times larger than typical vesicles size.

DISCIPLINE : Physique de la matière condensée molle

MOTS-CLES : Gels, Oignons, Vieillissement, Hétérogénéités dynamiques, Microscopie optique, Vélométrie par corrélation d'images

LABORATOIRE :

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN)

cc 26 UMR 5587

Université Montpellier II

34095 Montpellier Cedex 05