UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline :	Milieux denses et matériaux
École Doctorale :	Information, Systèmes et Structures I2S
Formation Doctorale :	Physique de la Matière Condensée

Hétérogénéités Dynamiques et Vieillissement dans les Suspensions Colloïdales de Sphères Dures

par

Djamel EL MASRI

Soutenue le 30 octobre 2007 devant le Jury composé de :

M. W. Kob	Professeur, Université Montpellier II,	Président de Jury
Mme. C. Alba-Simionesco	Professeur, Université de Paris Sud,	Rapporteur
M. J. Baschnagel	Professeur, Université de Strasbourg,	Rapporteur
Mme. L. Cugliandolo	Professeur, Université de Paris IV,	Examinateur
Mme. V.Trappe	Senior Assistant, Université de Fribourg,	Examinateur
M. L. Cipelletti	Professeur, Université Montpellier II,	Directeur
M. L. Berthier	Chargé de recherche, CNRS	Co-directeur

Table des matières

1 Introduction **1**

1.1 Les liquides surfondus et la transition vitreuse 2
1.1.1 Phénoménologie de la transition vitreuse 2
1.1.2 Dynamique hétérogène et relaxation non-exponentielle 4
1.1.3 Dynamique hors équilibre : vieillissement 7
1.2 Quelques approches théoriques pour la transition vitreuse 8
1.2.1 Approche du volume libre 9
1.2.2 Approche d'Adam-Gibbs 9
1.2.3 Théorie de couplage de modes, MCT 10
1.3 Quelles fonctions pour quantifier la structure et la dynamique ? 11
1.3.1 Facteur de structure statique $S(q)$ et dynamique $F(q,t)$ 11
1.3.2 Fonctions de corrélation à 4 points, $C_4(\vec{r},t)$ 12
1.3.3 Susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ et longueur de corrélation dynamique $\xi(t)$ 12
1.4 Structure de la thèse 13

2 Suspensions Colloïdales de Sphères Dures et Diffusion de la Lumière **15**

2.1 Suspensions colloïdales de sphères dures 16
2.1.1 Colloïdes et atomes 16
2.1.2 Interactions entre particules et stabilisations 18
2.1.3 Propriétés d'équilibre : diagramme de phase 19
2.1.4 Effet de la polydispersité 21
2.1.5 Détermination de la fraction volumique 23
2.2 Préparation des échantillons 27
2.2.1 Tube mère 29
2.2.2 Les échantillons à différentes fractions volumiques 29
2.3 Méthode expérimentale : diffusion de la lumière 30
2.3.1 Diffusion de la lumière statique (Static Light Scattering, SLS) . 30
2.3.2 Diffusion de la lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS) 35
2.3.3 Diffusion de la lumière résolue dans le temps (Time Resolved Correlation, TRC) 38

3 Simulation Dynamique Moléculaire de Sphères Quasi-Dures **45**

3.1 Principe de la dynamique moléculaire 46
3.1.1 Modéliser les interactions physiques 46
3.1.2 Conditions aux limites périodiques (CLP) 47

3.1.3 Algorithme d'intégration des équations de Newton 48
3.1.4 Calcul des forces et liste des voisins 49
3.1.5 Initialisation et équilibration 50
3.1.6 Calcul des quantités moyennées 51
3.2 Dynamique moléculaire de sphères quasi-dures 53
3.2.1 Potentiel d'interaction 53
3.2.2 Équations en unités réduites 54
3.2.3 Préparation des échantillons et phase d'équilibration 55
3.2.4 Dynamique à l'équilibre : phase de production 59
3.2.5 Dynamique hors équilibre 61

4 Dynamique Hétérogène et Croissance des Échelles de Longueurs à l'approche de φ_g 63
4.1 Dynamique à l'équilibre 64
4.1.1 Fonctions de corrélation $f(t)$ et d'autocorrélation $f_s(t)$ 64
4.1.2 Déplacements carrés moyens (Mean Square Displacement, MSD) 66
4.1.3 Evolution du temps de relaxation avec la fraction volumique, $\tau_\alpha(\varphi)$ 66
4.1.4 Evolution du paramètre d'étirement avec la fraction volumique, $p(\varphi)$ 70
4.1.5 Estimation des erreurs dans φ pour les suspensions colloïdales . 70
4.2 Fluctuations de la dynamique à l'équilibre 73
4.2.1 Fluctuations spontanées de la dynamique 73
4.2.2 Fluctuations induites de la dynamique 76
4.2.3 Relation entre fluctuations spontanées et fluctuations induites : théorème de fluctuation-dissipation (TFD) 79
4.3 Croissance des longueurs de corrélation dynamique 85

5 Vieillissement et Équilibration des Suspensions Colloïdales de Sphères Dures 91
5.1 Dynamique hors équilibre 92
5.1.1 Degrés de corrélation $c_I(t_\mathrm{w}, \tau)$ et fonction de corrélation d'intensité $f(t_\mathrm{w}, \tau)$ 92
5.1.2 Accélération de la dynamique dû à l'échauffement de l'échantillon 95
5.1.3 Effet de la sédimentation 99
5.1.4 Les hétérogénéités dynamiques 101
5.1.5 Dépendance de la dynamique avec l'âge du système 103
5.1.6 Vieillissement et équilibration des sphères quasi-dures 105

6 Conclusion 111

Bibliographie 113

Table des figures

1.1 Transition vitreuse : transition thermodynamique ou cinétique ? 3
1.2 Image réelle de l'effet de cage par microscopie confocale 10

2.1 Diagramme de phase de sphères dures monodisperses 19
2.2 Étude expérimentale du diagramme de phase d'une suspensions colloïdale de sphères dures. 20
2.3 Effet de de la polydispersité sur le diagramme de phase de sphères dures. 22
2.4 Particule colloïdale stabilisée stériquement. 23
2.5 Mesure de la fraction volumique des sphères dures φ_{HS}. 25
2.6 Intensité moyenne diffusée en fonction de T 28
2.7 Schéma de diffusion de la lumière par une particule quelconque. 31
2.8 Intensité moyenne diffusée par une suspension concentrée à $\varphi = 0.5173$. 35
2.9 Images speckles enregistrées avec une caméra CCD. 39
2.10 Fonction d'auto-corrélation d'intensité et degrés de corrélation dans le cas d'une suspension diluée. 40
2.11 Photo et schéma de la diffusion de lumière résolue dans le temps, TRC. 42
2.12 Variance de $c_I(t, \tau)$ pour un gel colloïdale. 43

3.1 Conditions aux Limites Périodiques (CLP) 47
3.2 Sphère de troncature et sphère des voisins 50
3.3 Potentiel répulsif pour des sphères quasi-dures 53
3.4 Équilibration de l'échantillon dilué à la fraction volumique $\varphi = 0.50$ . . 56
3.5 Clichés des particules à l'état initial cristallin, avant l'équilibre, à l'équilibre et les facteurs de structures correspondants. 57
3.6 Préparation des échantillons par compression. 58
3.7 Équilibration d'un échantillon concentré ($\varphi = 0.585$). 59
3.8 Phase de production pour un échantillon à la fraction volumique $\varphi = 0.585$ présentant de la cristallisation sur quelques simulations. 60
3.9 Facteurs de structure calculés pour les différents échantillons. 61

4.1 Fonctions de corrélation $f(t)$ et d'autocorrélation $f_s(t)$ pour les deux systèmes étudiés. 65
4.2 MSD calculés dans le modèle de sphères quasi-dures 67
4.3 Temps de relaxation τ_α en fonction de φ pour les deux systèmes. 69
4.4 $f(t/\tau_\alpha)$ et $f_s(t/\tau_\alpha)$. 71
4.5 $\tau_\alpha(\varphi)$ pour les particules polydisperse et les particules monodisperses. . 72
4.6 $\chi_4(t)$ en fonction de φ pour les sphères quasi-dures. 75
4.7 Exemples de construction de $\chi_\varphi(t)$ par différence finie dans deux systèmes (suspension colloïdale à $\varphi = 0.50$ et sphères quasi-dures à $\varphi = 0.55$). 78

4.8 $f(t)$ et $\chi_\varphi(t)$ en fonction de la fraction volumique pour les suspensions colloïdales. 83
4.9 $f_s(t)$ et $\chi_\varphi(t)$ en fonction de φ dans le modèle de sphères quasi-dures. . 84
4.10 $k_BT^2\chi_T^2(t)/c_V$ dans le glycérol 85
4.11 Hauteur des pics χ_4^{*NVE}, $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2}$, $k_BT^2\chi_T^{*2}/c_V$ et χ_4^* en fonction de φ et en fonction de τ_α pour les sphères quasi-dures 86
4.12 $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2}$ en fonction de φ et τ_α pour les suspensions colloïdales de sphères dures 88

5.1 $c_I(t_\mathrm{w},\tau)$ et $f(t_\mathrm{w},\tau)$ pendant le vieillissement d'une suspension à $\varphi = 0.5173$. 94
5.2 Degrés de corrélation $c_I(t_\mathrm{w},\tau)$ montrant l'accélération de la dynamique 96
5.3 $f(t_\mathrm{w},\tau)$ montrant l'accélération de la dynamique 97
5.4 Évolution du temps de relaxation τ_α avec t_w pour différentes puissances laser. 98
5.5 Déplacements absolus et vitesse de sédimentation pour la suspension à $\varphi = 0.5223$ 100
5.6 Fonctions de corrélation, avant et après correction de l'effet de sédimentation pour l'échantillon à $\varphi = 0.5223$ mesurées à $t_\mathrm{w} = 10^5$ s 101
5.7 Degrés de corrélation $c_I(t_\mathrm{w},\tau)$ mesurés pour l'échantillon à $\varphi = 0.5223$. 102
5.8 $f(t_\mathrm{w},\tau)$ mesurés pour $\varphi = 0.5223$. 103
5.9 $\tau_\alpha(t_\mathrm{w})$, pour les suspensions à $\varphi = 0.5115$, $\varphi = 0.5155$, $\varphi = 0.5173$ et $\varphi = 0.5225$ 104
5.10 Évolution de l'exposant d'étirement avec l'âge, $p(t_\mathrm{w})$, ... 105
5.11 Effet de faibles rotations sur un échantillon à l'équilibre 106
5.12 $f_s(t_\mathrm{w},t)$ pour $\varphi = 0.57$ 107
5.13 $f_s(t_\mathrm{w},t)$ et $f_s(t/\tau_\alpha(t_\mathrm{w}))$ pour $\varphi = 0.586$ 108
5.14 $f_s(t_\mathrm{w},t)$ pour le système très concentré à $\varphi = 0.637$ 109
5.15 $\tau_\alpha(t_\mathrm{w})$ pour les sphères quasi-dures à $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$. 110

Chapitre 1
Introduction

Sommaire

1.1 Les liquides surfondus et la transition vitreuse 2
1.1.1 Phénoménologie de la transition vitreuse 2
1.1.2 Dynamique hétérogène et relaxation non-exponentielle 4
1.1.3 Dynamique hors équilibre : vieillissement 7
1.2 Quelques approches théoriques pour la transition vitreuse 8
1.2.1 Approche du volume libre 9
1.2.2 Approche d'Adam-Gibbs 9
1.2.3 Théorie de couplage de modes, MCT 10
1.3 Quelles fonctions pour quantifier la structure et la dynamique ? 11
1.3.1 Facteur de structure statique $S(q)$ et dynamique $F(q,t)$ . . . 11
1.3.2 Fonctions de corrélation à 4 points, $C_4(\vec{r},t)$ 12
1.3.3 Susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ et longueur de corrélation dynamique $\xi(t)$ 12
1.4 Structure de la thèse 13

The deepest and most interesting unsolved problem in solid state physics is probably the theory of the nature of glass and the glass transition...

*Anderson, P. W. [**Science** 267, 1616 (**1995**)]*

Durant ma thèse je me suis intéressé à deux aspects fondamentaux de la physique des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse : la nature de la dynamique moyenne et de ses fluctuations dans des systèmes à l'équilibre, ainsi qu'à la dynamique hors équilibre (vieillissement) où les systèmes en question évoluent continûment pour rejoindre un état d'équilibre. J'ai donc jugé utile d'introduire quelques notions simples ainsi que les outils nécessaires pour quantifier les différents comportements observés dans ces systèmes.

1.1 Les liquides surfondus et la transition vitreuse

1.1.1 Phénoménologie de la transition vitreuse

L'un des problèmes les plus importants dans le domaine de la matière condensée concerne les *liquides surfondus* et la *transition vitreuse*. En effet, la plupart des matières qui nous entourent dans la vie courante peuvent se trouver dans l'un des 3 états à l'équilibre : gaz, liquide ou solide. Le liquide surfondu est un système qui se trouve dans un état liquide (au lieu du cristal) en dessous de sa température de fusion T_f. Thermodynamiquement, le système est en équilibre métastable. L'*o*-terphenyl, par exemple, ne cristallise pas pendant des années dans un tube à essai à température ambiante alors qu'il se trouve à 35K en dessous de sa température de fusion. En dessous d'une certaine température, dite de transition vitreuse T_g, le liquide devient un *verre*. Les matériaux vitreux exhibent des similarités avec les deux états solide et liquide mais possèdent des caractéristiques qui les différencient nettement de ces deux états de la matière. Ils sont caractérisés à la fois par l'*absence d'ordre à longue portée* et par leur *rigidité* : les termes "cristaux amorphes", "verres" ou "liquides très *visqueux*" sont alors employés pour les désigner. Un autre aspect fondamental de cet "état" de la matière est qu'il se trouve *hors équilibre*, c'est à dire dans un état qui évolue continûment dans le temps à la recherche d'un état d'équilibre mais qu'il n'arrive pas à rejoindre, même sur des temps extrêmement grands. Les colloïdes, par exemple, sont de bons modèles expérimentaux qui présentent un comportement analogue avec les liquides atomiques. La fraction volumique des particules dans ces systèmes joue quasiment le même rôle que la température.

Des matériaux de ce type sont souvent formés par refroidissement rapide (trempe thermique) des liquides simples ou par compression (centrifugation) dans le cas des colloïdes. Ceci permet en effet de solidifier le milieu tout en évitant qu'il ne cristallise. En d'autres termes, cette procédure met le liquide dans un état complètement *désordonné* et ne laisse pas le temps aux particules de s'organiser en un arrangement cristallin. Ce comportement peut être décrit par l'évolution de la première dérivée de l'énergie libre (du volume ou de l'entropie) ou par une propriété dynamique comme la viscosité. Le premier point de vue concerne l'*aspect thermodynamique* de la transition vitreuse (voir la figure 1.1(a)). Les quantités thermodynamiques de premier ordre varient continûment avec la température (ou la pression) mais montrent un changement

rapide de pente. Ceci se produit sur un certain intervalle de température, dont la position dépend de la vitesse de refroidissement, de l'histoire thermique et de la propreté du liquide. Le deuxième point de vue concerne l'*aspect cinétique* de la transition qui se traduit par le comportement de la viscosité du système avec la fraction volumique des particules (pour les colloïdes) ou la température (pour les verres moléculaires) (voir la figure 1.1(b)). L'augmentation rapide de la viscosité du système est directement reliée à l'augmentation des échelles de temps typiques des réarrangements particulaires. Ceci est illustré par la relation de Maxwell, $\eta = G_\infty \tau$, où G_∞ est le module élastique de cisaillement à haute fréquence et τ est le temps moyen de la réponse du liquide à un cisaillement appliqué. Dans l'exemple montré dans la figure 1.1(b), la viscosité des suspensions colloïdales augmente de plusieurs ordres de grandeurs (~ 4 décades) quand la fraction volumique des particules augmente de $\varphi \gtrsim 0$ à $\varphi_g = 0.58$. Cette valeur φ_g correspond à la fraction volumique de transition vitreuse pour les suspensions colloïdales de sphères dures [1].

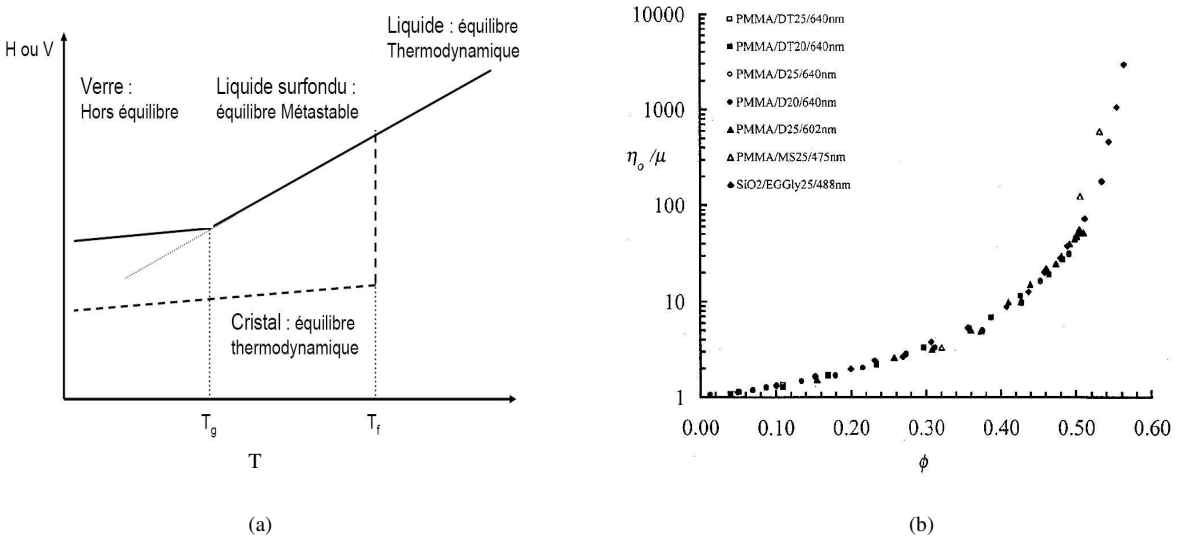


FIG. 1.1 – (a) Représentation schématique de l'évolution de l'énergie libre (ou du volume spécifique) en fonction de la température lors d'une trempe thermique d'un liquide. Un liquide en équilibre peut rester dans un état liquide en dessous de T_f (équilibre métastable) si la vitesse de refroidissement est suffisamment grande pour éviter la cristallisation du système. La transition vitreuse peut être définie par le changement de pente dans l'évolution de H (ou V). (b) Évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique dans les suspensions colloïdales de PMMA/PHSA utilisant différents solvants et pour les sphères de SiO_2 dans l'ethylène/glycérol. A l'approche de φ_g, la viscosité augmente sur plusieurs ordre de grandeurs (De Cheng *et al.* [2]).

L'origine physique de cette augmentation rapide de la viscosité et par conséquent de ce ralentissement extraordinaire de la dynamique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années, motivés par le développement de nouvelles techniques expérimentales, de systèmes modèles et de machines informatiques de plus en plus performantes pour les simulations numériques. Des questions fondamentales se posent : quelle est la cause première du ralentissement de la dynamique dans les liquides surfondus et dans les verres ? Existe-il une différence entre les mouvements particulaires

dans les liquides simples et dans les systèmes vitreux ? Si la dynamique est différente dans ces cas, alors qu'elle est sa nature exacte ?... Un point très important est que les quantités structurales, telles que le facteur de structure statique, ne montrent qu'une très faible dépendance avec la température (ou la densité).

Ediger *et al.* [3], Götze [4], Debenenedetti [5] et bien d'autres chercheurs stipulent que la transition vitreuse n'est pas une transition de phase de premier ordre. Ces auteurs qualifient ce phénomène d'événement cinétique qui dépend de l'échelle de temps des expériences et de l'échelle de temps des réarrangements des particules dans le milieu. Les verres sont alors des liquides qui apparaissent *figés* sur l'échelle de temps de l'expérience. En d'autres termes, si l'on effectue la mesure sur un temps largement supérieur au temps nécessaire pour les réarrangements particulaires, le verre pourra s'écouler. Cette vision de la transition vitreuse est donc une vision dynamique du phénomène, ce qui a donné naissance à la terminologie de la *dynamique vitreuse*. La définition thermodynamique de la transition vitreuse est basée sur le changement de pente dans des quantités telles que l'énergie libre, le volume spécifique ou l'entropie du système (Fig.1.1(a)). L'idée de relier la transition vitreuse à la thermodynamique date du travail de Kauzmann [6], qui a envisagé une relation entre la température T_K, dite température de Kauzmann, et la différence d'entropie entre le liquide et le cristal, $\Delta S = S_{\texttt{liquide}} - S_{\texttt{cristal}}$. T_K constitue la limite inférieure pour la température de transition vitreuse T_g. Les idées de Kauzmann constituent le précurseur pour bien d'autres approches théoriques pour les liquides surfondus comme par exemple l'approche de Gibbs-DiMarzio [7] ou celle d'Adam-Gibbs [8].

1.1.2 Dynamique hétérogène et relaxation non-exponentielle

Le comportement de la viscosité du système avec la fraction volumique, comme le montre la figure 1.1(b), implique l'augmentation rapide de l'échelle de temps des réarrangements particulaires, nécessaires pour que le système puisse relaxer et aller vers un état d'équilibre. Par exemple, dans le cas des suspensions colloïdales près de la transition vitreuse, le temps nécessaire pour qu'une particule puisse effectuer un déplacement de l'ordre de sa taille est de quelques milliers de secondes, alors qu'il est de l'ordre de la milli-seconde dans un système dilué. Cette relaxation lente dans les liquides surfondus peut être quantifiée en mesurant le facteur de structure dynamique

$$F(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle e^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)]} \right\rangle , \tag{1.1}$$

où N est le nombre de particules dans le système, $\vec{r}_i$ est le vecteur position de la i-ème particule, $\vec{q}$ est le vecteur d'onde et $\langle . \rangle$ la moyenne d'ensemble. La décroissance de F s'effectue en général de manière *non-exponentielle*, suivant une fonction exponentielle étirée ou fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) :

$$F(t) = F_0 \; e^{-(t/\tau)^p}, \tag{1.2}$$

où $p < 1$ est le paramètre d'étirement. Ce caractère non-exponentiel de la relaxation est l'une des énigmes fondamentales liées à la phénoménologie de la transition vitreuse. Un exemple a été donné par le comportement de la viscosité des suspensions colloïdales de

sphères dures montré dans la figure 1.1(b). Ceci peut être relié en effet à la nature *hétérogène* de la dynamique, maintenant bien établie expérimentalement et numériquement [9, 10, 11, 12, 13]. La déviation par rapport à la relaxation exponentielle, observée dans la plupart des mesures, implique une large distribution des échelles de temps dans le système. Généralement, on peut écrire la fonction de corrélation $F(t)$, caractérisant la réponse macroscopique, comme la superposition de plusieurs fonctions exponentielles mais avec une densité de probabilité $\mathcal{P}_F$ pour les temps de relaxation τ [14, 15] :

$$F(t) = \int e^{-t/\tau} \mathcal{P}_F(\tau) \mathtt{d}\tau. \tag{1.3}$$

L'une des premières expériences effectuées pour caractériser la dynamique hétérogène utilise la méthode de résonance magnétique nucléaire (RMN) permettant de sélectionner des sous-ensembles dynamiques, par exemple des régions qui relaxent plus lentement par rapport à la moyenne, et de déterminer ensuite la durée de vie de ces hétérogénéités dynamiques [16]. D'autres travaux utilisant la RMN peuvent être trouvés dans les références [9, 17, 18, 19].

Les simulations numériques de dynamique moléculaire ont été réalisées dans une variété de systèmes modèles : les sphères dures [20, 21, 22, 23], sphères quasi-dures [24, 25, 26, 27, 28], liquides à 2 dimensions [29, 21], liquide de Lennard-Jones [30, 31, 12, 32, 33, 34, 35] et des modèles de polymères fondus [36, 37, 38, 39], qui ont largement contribué à la compréhension des hétérogénéités dynamiques. Hurley et Harrowell [29] ont estimé la "dimension caractéristique linéaire des hétérogénéités cinétiques" pour un système de disques mous à 2 dimensions à partir du moment d'ordre deux du temps de relaxation moyen des sous-régions coopératives. Ils ont montré que la longueur caractéristique de ces sous-régions est une fonction croissante de la densité, impliquant l'augmentation des corrélations spatiales de la dynamique. Doliwa et Heuer [21] ont mesuré la réduction des degrés de liberté et calculé les corrélations spatiales des déplacements des particules dans deux systèmes : des disques à 2 dimensions et des sphères dures à 3 dimensions. Ces auteurs ont montré que la longueur de corrélation dynamique basée sur les déplacements individuels des particules est une fonction croissante de la densité des particules. Cependant, ils ont montré qu'à des temps d'observation plus longs que le temps de relaxation du système, la longueur de corrélation augmente de manière monotone avec une coopérativité finie dans la limite des temps longs.

Les colloïdes sont expérimentalement de bons modèles pour les liquides atomiques car ils exhibent un mouvement Brownien et obéissent aux lois de la physique statistique. Particulièrement, les sphères dures obéissent à plusieurs prédictions de la théorie de couplage de modes (que l'on va décrire brièvement dans la suite) [40]. Les expériences de microscopie confocale sur les suspensions colloïdales de sphères dures [41, 42, 43, 44, 45] accèdent aux déplacements des particules individuelles dans l'espace réel, permettant une comparaison directe avec les simulations numériques. Un avantage majeure de ces expériences est la visualisation directe de la dynamique et des hétérogénéités dynamiques dans le système. Elles ont montré des groupements de particules mobiles et moins mobiles dans le milieu qui se déplacent de manière coopérative. Kegel *et al.* [43] ont effectué des observations directes par microscopie confocale des suspensions colloïdales de sphères dures de silice, couvertes d'une large couche de polyméthylméthacrylate (PMMA) et stabilisées stériquement par une couche de poly-12-hydroxystérique (PHSA) de 10 nm d'épaisseur. Les particules sont dispersées dans

un mélange de decalin/tetralin/carbone tétrachloride dans les conditions d'indice de réfraction et de densité ajustés. Les particules ainsi fabriquées ont un diamètre de 1.4 μm et une polydispersité de $\sim 6\%$, empêchant la cristallisation sur l'échelle de temps des mesures. Ces auteurs ont suivi les positions des centres des particules dans les suspensions concentrées et ils ont observé clairement des sous-régions de grande mobilité dans le volume. Ces sous-régions apparaissent à différents endroits et différents temps. Pour confirmer le caractère hétérogène de la dynamique, ces auteurs ont calculé la partie self de la fonction de van Hove, $G_s(r,t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta\left(r - [r_i(t) - r_i(0)]\right)\right\rangle$, où $\langle . \rangle$ désigne la moyenne canonique, et ont montré que cette fonction est une superposition de deux gaussiennes correspondants aux fractions des particules rapides et des particules moins rapides dans le système. La déviation par rapport à la gaussienne est quantifiée via le paramètre non-gaussien, $\alpha_2 = \frac{\left\langle \Delta r^4(t)\right\rangle}{3\langle \Delta r^2(t)\rangle^2} - 1$, où $\Delta r(t)$ est le déplacement de la particule dans un intervalle de temps t. Le paramètre α_2 est presque nul pour les particules lentes et non nul pour les particules rapides. Chaudhuri *et al.* [46] ont examiné la même quantité (la fonction de van Hove) dans une large gamme de matériaux (silicium dans la silice, liquide de Lennard-Jones, colloïdes et grains) près de leur transition vitreuse et de jamming. Ces auteurs ont montré que les queues des fonctions $G_s(r,t)$, qui donnent l'information sur la fraction des particules rapides, exhibent une décroissance exponentielle, plutôt qu'une décroissance gaussienne. Ils ont montré en effet que ce comportement est l'analogue, dans l'espace, de la décroissance en exponentielle étirée des fonctions de corrélation dynamique. Weeks *et al.* [42] ont utilisé des particules sphériques de PMMA stabilisées stériquement par une couche de PHSA et suspendues dans un mélange de decalin/cycloheptylbromide dans les conditions d'indice et de densité ajustés. Les particules ont un diamètre de 2.36 μm et une polydispersité de $\sim 5\%$. Ces auteurs ont observé par microscopie confocale un volume de $69\mu\text{m} \times 65\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$, réduit de 25 μm des bords pour minimiser un éventuel effet des bords. En mesurant les déplacements carrés moyens et la déviation par rapport au comportement gaussien dans la fonction de distribution des déplacements de particules, ces auteurs ont montré que les suspensions colloïdales de sphères dures concentrées exhibent une distribution de mobilité dans le systèmes. Ils ont utilisé la méthode de triangulation de Delaunay des positions des particules pour déterminer la connectivité des proches voisins spatialement corrélés. Ces expériences ont permis de visualiser directement la dynamique en temps réel montrant le caractère coopératif des réarrangements des particules. Une observation intéressante de ces expériences est que les particules les plus rapides par rapport à la moyenne se déplacent toutes dans la même direction. Ceci est confirmé par le calcul de la distribution des angles entre les vecteurs déplacements des proches voisins rapides, qui est centrée autour de l'angle 0. La taille des clusters contenant les particules les plus rapides augmente avec la fraction volumique et devient de l'ordre de 70 particules dans un système à la fraction volumique $\varphi \approx 0.56$, proche de la transition vitreuse.

Ces simulations numériques et expériences, et bien d'autres comme : "optical photobleaching" [47, 48, 11], "dielectric and magnetic hole burning" [49, 50], "solvation dynamic" [51], RMN pour le glycerol [52, 53, 54]..., ont permis une avancée dans la compréhension de la dynamique dans les liquides surfondus (pour une revue détaillée de ces expériences, voir [13]). Celles-ci ont mis en évidence l'existence des hétérogénéités dynamiques, responsables de la dynamique lente et de la relaxation non-exponentielle

de la dynamique. Cependant, aucune de ces expériences n'est capable de donner des mesures *quantitatives* de la taille de ces régions dynamiquement corrélées, mis à part les expériences RMN de Tracht *et al.* [17]. Ceci est dû en effet à la faible statistique des mesures. En microscopie confocale par exemple, les quantités mesurées sont résolues dans le plan (x, y) à cause de la faible taille suivant z. Le plan contient environ 700 particules. En simulation numérique, les boîtes contiennent en général 10^3 à 10^4 particules, loin des systèmes réels. Les milieux granulaires font eux aussi l'objet de nombreuses recherches. Ces systèmes montrent des comportements analogues à ceux observés dans les liquides surfondus [55, 56, 57]. De façon générale, la croissance de la taille des régions coopératives quand la température diminue ou quand la densité augmente semble le phénomène principal responsable du ralentissement de la dynamique dans divers systèmes vitreux. La dynamique ralentit car des particules dans des sous-régions doivent se déplacer de manière corrélée pour permettre le mouvement d'une particule. La relaxation du système devient un phénomène très lent, trop lent pour être observé expérimentalement à la transition vitreuse.

1.1.3 Dynamique hors équilibre : vieillissement

A l'approche de la transition vitreuse, les liquides surfondus sont caractérisés par une relaxation très lente qui fait qu'ils ne peuvent s'équilibrer sur l'échelle de temps de la mesure. Les systèmes alors *vieillissent* et la propriété d'invariance par translation dans le temps n'est plus valide. En effet, on peut imaginer dans le système un grand nombre d'états métastables et les particules explorent ces états pour rejoindre l'état d'équilibre thermodynamique. Ce processus prend un temps qui peut devenir extrêmement grand quand le nombre d'états métastables augmente.

La caractéristique fondamentale de ces systèmes hors équilibre est la dépendance en leur histoire antérieure. Les quantités physiques mesurées, comme les fonctions de corrélation des fluctuations de densité par exemple, dépendent non seulement du temps écoulé depuis le début de l'expérience, t, mais aussi du temps d'attente $t_{\rm w}$, le temps écoulé depuis la préparation du système jusqu'au début de l'expérience. Ceci signifie que si l'on effectue deux expériences sur le même système mais ayant des histoires différentes, alors les quantités mesurées diffèrent. On comprend très bien la difficulté de reproduire exactement les mêmes résultats expérimentalement dans ce régime. Dans le cas des suspensions colloïdales, par exemple, l'histoire de la centrifugation et de l'homogénéisation des suspensions, nécessaires pour initialiser la dynamique du système, fixe la dynamique de vieillissement.

Différents systèmes présentent ce type de comportement hors équilibre : les polymères [58], les colloïdes [59, 60, 61, 62], les solutions de micro-gel [63], les mousses [64], les liquides magnétiques ou diélectriques [65, 66], les verres de spins [67], les liquides de Lennard-Jones [68, 69]... L'universalité de quelques comportements dans l'évolution des fonctions de corrélation et des fonctions réponse dans ces systèmes implique sans doute un même mécanisme responsable des comportements observés. En général, le temps de relaxation du système varie en loi de puissance avec l'âge, $\tau_\alpha \propto t_{\rm w}^\nu$. Par exemple, l'exposant ν est égal à 0.9 dans le cas des gels fractals colloïdaux [59] et 0.78 pour les gels lamellaires [70]. Les prédictions théoriques pour ce type de systèmes donne un exposant $\nu = 2/3$ [71]. Les vieillissements observés dans ces systèmes sont de type *sous-vieillissement*. Des comportements de *sur-vieillissement* sont observés dans

les suspensions de la laponite avec un exposant $\nu = 1.8$ [72]. Cipelletti *et al.* [59] ont effectué des expériences de diffusion de la lumière dans la laponite et dans les gels colloïdaux et ont montré que dans le régime hors équilibre, la croissance initiale du temps de relaxation avec l'âge du système est de type exponentielle, suivie par un régime de vieillissement simple où $\tau_\alpha \sim t_\mathrm{w}$. D'autres travaux confirment ces observations [73, 74]. Weeks *et al.* [75] ont étudié le vieillissement des suspensions colloïdales de sphères dures par visualisation directe par microscopie confocale. Ils ont montré que la fraction des particules les plus rapides dans le milieu semble contrôler la dynamique de vieillissement. Cette observation est très intéressante car elle met en évidence le lien entre les hétérogénéités dynamiques et le vieillissement. Il serait donc très intéressant d'effectuer des mesures directes des échelles de longueurs caractéristiques dans le régime de vieillissement. Ces mesures ont été réalisées par exemple dans les mousses et les verres de spins [76], où il a été observé une augmentation de la taille des régions dynamiquement coopératives avec l'âge du système. D'autres études du comportement inverse au vieillissement, le rajeunissement de la dynamique, dans les suspensions colloïdales sous contrainte ont été effectuées [77]. Ces auteurs ont montré que la fréquence du cisaillement imposé contrôle toute la dynamique de rajeunissement dans ces systèmes.

Un intérêt particulier dans l'étude du phénomène de vieillissement est accordé à la dépendance avec l'âge du système, t_w, des fonctions de corrélation dynamique, qu'on peut noter $F_q(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t)$ où l'indice q désigne le vecteur d'onde. $F_q(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t)$ peut être définie comme :

$$F_q(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle e^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(t_\mathrm{w})-\vec{r}_j(t_\mathrm{w}+t)]}\right\rangle, \tag{1.4}$$

où $\vec{r}_i(t_\mathrm{w})$ est la position de la particule i à l'instant t_w et $\langle . \rangle$ la moyenne d'ensemble. Les expériences de diffusion de la lumière TRC [78], que nous allons décrire dans le chapitre 2, permettent une mesure *soigneuse* de ces fonctions de corrélation dans le régime hors équilibre. En effet, cette technique accède aux corrélations instantanées, les degrés de corrélation d'intensité $c_I(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t)$, permettant de ne pas mélanger différentes mesures à différents temps d'attente. Ceci est beaucoup plus difficile dans les expériences de diffusion de la lumière traditionnelles car la mesure de F prends plusieurs minutes alors que le système continue de vieillir. Quand le système vieillit, la relaxation-α se décale vers les temps d'attente les plus longs. En général, la fonction de corrélation (Eq. 1.4) peut être écrite sous la forme

$$F_q(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t) = F_q^{\mathtt{st}}(t) + F_q^{\mathtt{ag}}(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t), \tag{1.5}$$

une somme d'une partie stationnaire (donc indépendante de t_w), correspondant aux modes rapides de la relaxation (relaxation-β), et une partie *vieillissante* qui contient l'âge physique du système (relaxation-α). En général, $F_q^{\mathtt{ag}}(t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w}+t)$ est gouvernée aux temps d'attente longs par une fonction de t/t_w, indiquant que l'âge du système est la seule échelle de temps pertinente.

1.2 Quelques approches théoriques pour la transition vitreuse

Dans cette section, nous discutons brièvement quelques approches théoriques pertinentes pour la transition vitreuse comme la théorie du volume libre, la théorie d'Adam-

Gibbs et la théorie de couplage de modes (MCT). Pour des articles testant la validité des différentes théories dans différents systèmes vitreux, voir [79, 80, 81, 82, 40].

1.2.1 Approche du volume libre

Une des illustrations simples permettant d'expliquer le ralentissement de la dynamique peut être trouvée dans la théorie du volume libre [83, 84, 85]. Quand un liquide est surfondu, le volume occupé par une particule, V_o, qui tient compte aussi du volume occupé par les vibrations de la particule, et le volume libre entre particules, V_l, diminuent. Par conséquent, la plupart des particules exécutent des déplacements locaux à l'intérieur des cages formées par les particules voisines : on retrouve ici la notion de "particules lentes" dans le système. Cependant, des collisions *occasionnelles* peuvent permettre à quelques particules de sortir de leurs cages : celles-ci constituent la fraction des particules rapides. La figure 1.2 montre une image réelle par microscopie confocale de l'effet de cage dans une suspension colloïdale de sphères dures [42]. La particule vibre initialement dans la cage formée par les particules voisines, diffuse ensuite en dehors de la cage pour ensuite être piégée dans une autre cage. Quand le volume libre diminue encore plus, chaque particule passe une fraction de temps un peu plus grande à vibrer dans sa cage. Une *coopérativité* un peu plus elevée entre les proches voisins est alors nécessaire pour que la particule (initialement bloquée) puisse diffuser dans la cage voisine. Au niveau de la théorie, le mécanisme de base est la diffusion des particules quand le volume libre est supérieur à un certain volume critique, $V_l > V_c$. Le résultat essentiel de cette théorie est qu'elle retrouve le comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) pour le temps de relaxation (et donc pour la viscosité)

$$\tau_\alpha \propto \eta \propto \exp\left(\frac{AT_K}{T - T_K}\right), \tag{1.6}$$

où T_K est la température de Kauzmann et A est l'énergie d'activation. Cependant, le concept du volume libre n'est pas très bien défini dans cette théorie. Des travaux numériques ont essayé, en utilisant des arguments de la théorie du volume libre, d'expliquer les hétérogénéités dynamiques avec des succès mitigés [86, 87].

1.2.2 Approche d'Adam-Gibbs

L'idée de relier le ralentissement de la dynamique à des réarrangements coopératifs de sous-régions indépendantes a été proposée pour la première fois par Adam-Gibbs [8]. Ces auteurs ont exploité les idées de Kauzmann pour relier les propriétés dynamiques à l'entropie configurationnelle. L'augmentation du temps de relaxation (phénomène cinétique) est reliée à la diminution de l'entropie (phénomène thermodynamique) par l'équation :

$$\tau_\alpha \propto \eta \propto \exp\left[\frac{C}{TS_c(T)}\right], \tag{1.7}$$

où C est constante, T est la température et S_c est l'entropie configurationnelle. Dans la limite thermodynamique, ces auteurs interprètent S_c comme $k_B \log N_c$ où N_c est le nombre de configurations accessibles par le système. Cette théorie retrouve le comportement VFT pour le temps de relaxation du liquide à l'équilibre. L'équation d'Adam-Gibbs peut être testée directement par des expériences de calorimétrie pour mesurer

la différence d'entropie $\Delta S = S_{\texttt{liquide}} - S_{\texttt{cristal}} \approx S_c$ et ainsi suivre la dépendance en température du temps de relaxation [80].

1.2.3 Théorie de couplage de modes, MCT

La théorie de couplage de modes (Mode Coupling Theory, MCT) prédit l'existence d'une transition dynamique (mais pas d'une transition de phase thermodynamique) d'un comportement ergodique à un comportement non-ergodique, qui se produit à une certaine densité critique ρ_c (ou température T_c). En effet, à haute densité il existe un mécanisme de rétroaction non-linéaire pour lequel les fluctuations de densité deviennent bloquées à l'approche de ρ_c et par conséquent le système ne peut relaxer vers son état d'équilibre [88]. La quantité centrale dans MCT est la fonction de corrélation des fluctuations de densité, $F(q,t)$, contrôlée par la structure de l'état liquide à l'équilibre (le facteur de structure, $S(q)$). Quand $\rho \lesssim \rho_c$, $F(q,t)$ présente une première relaxation rapide, suivie d'une deuxième relaxation significativement plus lente qui décroît à zéro dans la limite des temps longs. Entre ces deux régimes, la dynamique développe un plateau dont la durée et la hauteur augmentent avec ρ. La décroissance initiale rapide (relaxation-β) correspond aux mouvements locaux des particules dans les cages formées par les particules voisines (voir Fig. 1.2). La décroissance lente (relaxation-α) correspond à la sortie des particules de leurs cages et par conséquent à la diffusion à longues distances. Quand $\rho = \rho_c$, la relaxation-α ne peut avoir lieu et par conséquent

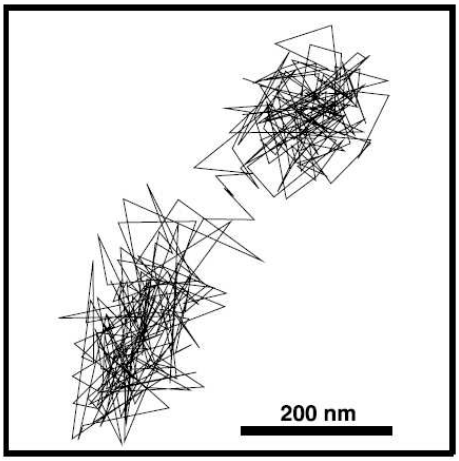


FIG. 1.2 – Image réelle par microscopie confocale des déplacements locaux d'une particule colloïdale dans la cage formée par les particules voisines, correspondant à la relaxation-β, et de la sortie de la cage par diffusion, correspondant à la relaxation-α. D'après Weeks *et al.* [42].

la fonction de corrélation exhibe un plateau qui persiste aux temps longs [88, 89, 90]. Le résultat important prédit par la théorie MCT est la divergence du temps de relaxation (donc de la viscosité du système) à ρ_c avec une loi de puissance :

$$\tau_\alpha \propto \eta \propto \left| \frac{\rho}{\rho_c} - 1 \right|^{-\gamma}. \tag{1.8}$$

Le même comportement est prédit lorsque la température contrôle la transition, $\tau_\alpha \propto (T/T_c - 1)^{-\gamma}$.

1.3 Quelles fonctions pour quantifier la structure et la dynamique ?

Le but de cette partie est de définir quelques fonctions pertinentes pour décrire la structure et la dynamique dans les liquides surfondus, ainsi que les nouvelles fonctions de corrélation à 4 points établies spécialement pour quantifier les hétérogénéités dynamiques dans ces liquides à l'approche de la transition vitreuse.

1.3.1 Facteur de structure statique $S(q)$ et dynamique $F(q,t)$

Considérons un volume V d'un liquide, contenant N particules. La densité locale instantanée est donnée par

$$\rho(\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\vec{r} - \vec{r}_i(t)\right), \tag{1.9}$$

où $\vec{r}_i$ est la position de la particule i au temps t. Les fluctuations de cette quantité sont données par

$$\delta\rho(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t) - \rho, \tag{1.10}$$

avec $\rho = \langle\rho\rangle$ la valeur moyenne de la densité. Pour caractériser la structure, on a souvent recours à la fonction de distribution radiale, qui est exprimée par

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} \delta\left(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|\right)\right\rangle, \tag{1.11}$$

qui n'a pas de dépendance angulaire dans le cas d'un liquide homogène et isotrope. Cette fonction exprime la probabilité de trouver une particule j distante de r de la particule i. Elle est nulle pour $r = 0$, excluant la possibilité de trouver deux particules au même endroit, ensuite elle oscille autour de 1 (ordre à courte distance) pour tendre finalement vers 1 dans la limite des longues distances (absence d'ordre). Il est important de calculer cette fonction en simulation numérique car sa transformée de Fourier donne le facteur de structure statique

$$S(q) = 1 + \rho\int \mathtt{d}^3\vec{r}\; e^{-i\vec{q}.\vec{r}} g(r) = \frac{1}{N}\left\langle \delta\rho(\vec{q})\delta\rho(-\vec{q})\right\rangle = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{q}.(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}\right\rangle, \tag{1.12}$$

où

$$\delta\rho(\vec{q}) = \int \mathtt{d}^3\vec{r}\; e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_i}. \tag{1.13}$$

La quantité $S(q)$ est mesurable dans les expérience de diffusion de lumière et diffusion de neutrons et elle est directement reliée aux propriétés thermodynamiques du système. Il faut noter ici que ces quantités statiques ne montrent pas de changements significatifs dans les liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse.

Le même formalisme s'applique en introduisant la variable temps, nécessaire pour rendre compte de la dynamique. On peut définir alors la fonction de corrélation, $c(\vec{r},t)$, équivalent dynamique pour la fonction de corrélation radiale, comme

$$c(\vec{r},t) = \delta\rho(\vec{r},t)\delta\rho(\vec{r},0). \tag{1.14}$$

La somme des contributions locales donne la fonction de corrélation instantanée

$$C(t) = \frac{1}{V} \int \mathtt{d}^3\vec{r}\; c(\vec{r},t). \tag{1.15}$$

On peut alors définir la fonction de corrélation intermédiaire

$$F(q,t) = \langle C(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{q}.[\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)]} \right\rangle, \tag{1.16}$$

qui contient la partie incohérente (*self*) :

$$F_s(q,t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{q}.[\vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)]} \right\rangle. \tag{1.17}$$

1.3.2 Fonctions de corrélation à 4 points, $C_4(\vec{r},t)$

Le blocage temporaire d'une particule par ses proches voisines (effet de cage), associé aux hétérogénéités dynamiques, est observable par les fonctions de corrélation des fluctuations de densité via la hauteur du plateau qui précède la décroissance lente (relaxation-α). Cependant, la mesure directe des échelles de longueurs des corrélations spatiales, qui impliquent le mouvement de deux ou plus de particules, nécessitent une fonction de corrélation à 4 points. Cette fonction contient des informations de la densité en deux points dans l'espace, chacun à deux temps [91, 92, 93, 94, 95]. Les fonctions de corrélation traditionnelles à 2 points, comme les fonctions de corrélation intermédiaires (Eq.1.16 et 1.17), dépendent de la densité en un point de l'espace, évaluées à deux temps.

La fonction de corrélation à 4 points peut être définie de la façon suivante [96]

$$\begin{aligned} C_4(\vec{r},t) &= \langle c(\vec{r}_0,t)c(\vec{r}_0+\vec{r},t)\rangle - \langle c(\vec{r}_0,t)\rangle \langle c(\vec{r}_0+\vec{r},t)\rangle \\ &= \langle \delta\rho(\vec{r}_0,0)\delta\rho(\vec{r}_0,t)\delta\rho(\vec{r}_0+\vec{r},0)\delta\rho(\vec{r}_0+\vec{r},t)\rangle \\ &- \langle \delta\rho(\vec{r}_0,0)\delta\rho(\vec{r}_0,t)\rangle \langle \delta\rho(\vec{r}_0+\vec{r},0)\delta\rho(\vec{r}_0+\vec{r},t)\rangle, \end{aligned} \tag{1.18}$$

qui peut être interprétée de la manière suivante : si un événement se produit en un point $\vec{r}_0$ du volume, qui implique une décorrélation de la fonction de corrélation locale sur l'échelle de temps t, quelle est alors la probabilité qu'un événement similaire se produise en un autre point $\vec{r}$ du volume dans le même intervalle de temps. Dasgupta *et al.* [91] sont les premiers à étudier les fonctions de corrélation à 4 points mais ils n'ont pas trouvé une évidente croissance des échelles de longueurs des corrélations dynamiques. C'est l'integrale de $C_4(\vec{r},t)\mathtt{d}^3\vec{r}$ dans le volume qui répond à la question posée plus haut, et par conséquent c'est la susceptibilité associée $\chi_4(t)$ qui est pertinente pour quantifier les hétérogéniétés dynamiques.

1.3.3 Susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ et longueur de corrélation dynamique $\xi(t)$

La susceptibilité dynamique associée à la fonction $C_4(\vec{r},t)$ est définie par [34, 97]

$$\chi_4(t) = \rho \int \mathtt{d}^3\vec{r}\; C_4(\vec{r},t) = \rho \int \mathtt{d}^3\vec{r}\, \langle \delta c(\vec{r}_0,t)\delta c(\vec{r},t)\rangle, \tag{1.19}$$

qui est égale à la variance de la fonction de corrélation [35, 93, 97]

$$\chi_4(t) = N \left\langle \delta C^2(t) \right\rangle = N \left(\left\langle C^2(t) \right\rangle - \left\langle C(t) \right\rangle^2 \right). \tag{1.20}$$

Cette fonction mesure alors la coopérativité dans le système en quantifiant les corrélations spatiales des fluctuations de la dynamique mesurées à l'instant t en deux points différents du volume. Cette quantité est proportionnelle au volume où se produisent les corrélations spatiales. Ceci permet de définir le volume des régions dynamiquement coopératives comme

$$\chi_4(t) \propto \left(\frac{\xi(t)}{\sigma} \right)^{\mathcal{D}}, \tag{1.21}$$

où $\xi(t)$ est la longueur linéaire des corrélations dynamiques à l'instant t, rapportée à la taille σ de la particule, et $\mathcal{D}$ est la dimension fractale des hétérogénéités dynamiques. L'introduction de cette quantité dans la physique des milieux désordonnés a permis de faire un pas en avant dans la compréhension, à l'échelle microscopique, de la dynamique dans ces systèmes en quantifiant les hétérogénéités spatiales responsable du ralentissement de la dynamique [93, 92, 35, 98, 76, 99, 100, 55, 56, 57].

1.4 Structure de la thèse

La thèse s'organise en 4 chapitres. Le chapitre 2 est consacré à la présentation des systèmes et techniques expérimentaux utilisés pour étudier les hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus. Le chapitre 3 introduit brièvement le principe de la dynamique moléculaire pour les liquides classiques et détaille le modèle utilisé pour compléter l'étude expérimentale. Dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats de la dynamique à l'équilibre dans les deux systèmes étudiés, ainsi que les fonctions de corrélation à 4 points. Cette quantité, qui quantifie les fluctuations spontanées de la dynamique, est plus difficile à mesurer expérimentalement. Pour cela nous présenterons une nouvelle quantité, plus accessible expérimentalement, permettant de mesurer les hétérogénéités dynamiques et de mettre en évidence, quantitativement, la croissance des longueurs de corrélations spatiales dans les liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse. Dans le 5ème chapitre, nous proposerons une investigation de la dynamique dans le régime hors équilibre et nous montrerons que les systèmes concentrés proches de la transition vitreuse peuvent être équilibrés si le temps de la mesure est suffisamment grand pour pouvoir suivre toute l'évolution de la dynamique vers l'état d'équilibre. Nous conclurons dans le chapitre 6 avec un résumé des différents résultats obtenus et perspectives.

Chapitre 2

Suspensions Colloïdales de Sphères Dures et Diffusion de la Lumière

Sommaire

2.1 Suspensions colloïdales de sphères dures 16
2.1.1 Colloïdes et atomes 16
2.1.2 Interactions entre particules et stabilisations 18
2.1.3 Propriétés d'équilibre : diagramme de phase 19
2.1.4 Effet de la polydispersité 21
2.1.5 Détermination de la fraction volumique 23
2.2 Préparation des échantillons 27
2.2.1 Tube mère 29
2.2.2 Les échantillons à différentes fractions volumiques 29
2.3 Méthode expérimentale : diffusion de la lumière 30
2.3.1 Diffusion de la lumière statique (Static Light Scattering, SLS) 30
2.3.2 Diffusion de la lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS) 35
2.3.3 Diffusion de la lumière résolue dans le temps (Time Resolved Correlation, TRC) 38

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement le système de particules colloïdales étudié et nous discuterons la façon de contrôler leurs interactions pour obtenir une interaction de type sphères dures. Nous détaillerons ensuite le diagramme de phase du système à une seule composante de taille (système monodisperse) et nous discuterons l'effet sur le diagramme de phase d'une distribution de tailles différentes (système polydisperse). Nous discuterons ensuite la procédure de détermination de la fraction volumique, le paramètre de contrôle de notre système, et nous évoquerons la difficulté de contrôler ce paramètre de manière précise dans les systèmes polydisperses. Ensuite, nous détaillerons la procédure de préparation des suspensions colloïdales à différentes fractions volumiques et les conditions expérimentales. Enfin, nous introduirons les techniques de diffusion de la lumière statique et dynamique et nous introduirons la méthode *multispeckle* résolue dans le temps, appelée *Time Resolved Correlation* (TRC) en anglais, permettant de suivre la dynamique non stationnaire et hétérogène des systèmes vitreux.

2.1 Suspensions colloïdales de sphères dures

Une suspension colloïdale est une dispersion de petites particules dans un milieu, souvent un liquide (solvant). La taille typique des particules varie entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Les particules sont significativement plus grandes que les molécules du solvant, mais suffisamment petites pour avoir une dynamique Brownienne. Les colloïdes ont une longue histoire et ils sont de grande importance dans plusieurs domaines d'application technologique : des pigments utilisés dans le passé pour la fabrication de l'encre au matériaux à gaps photoniques utilisés de nos jours. On peut aussi trouver ces particules en biologie (virus, protéines, vésicules,...) et dans de nombreux produits industriels (peintures, détergents, cosmétiques...).

Des expériences effectuées ces dernières années avec des colloides modèles (des particules dont la taille, la forme et les interactions sont bien définies) ont mis en évidence l'existence de différentes phases (fluide, cristalline) dans lequel le mouvement Brownien produit un état d'équilibre. Ces systèmes modèles permettent de répondre à des questions fondamentales en mécanique statistique telles que la cinétique de cristallisation ou la transition vitreuse. Ils permettent aussi d'étudier des problèmes de compacité pour des particules de géométries différentes.

2.1.1 Colloïdes et atomes

L'approche qui consiste à voir les colloïdes comme de gros atomes date du début du siècle, elle est associée particulièrement aux noms de A. Einstein et J. Perrin. Einstein [101] a utilisé cette approche pour démontrer la réalité des molécules. Il a résolu le problème de la viscosité η des suspensions diluées (suspensions de très faibles fractions volumiques φ). Pour N particules sphériques de diamètres σ dans une suspension de volume total V, φ est donnée par

$$\varphi = \frac{\pi}{6}\rho\ \sigma^3, \tag{2.1}$$

où $\rho = N/V$ est la densité en nombre des particules. En terme de φ, Einstein établit

$$\eta = \eta_0\,(1 + 2.5\ \varphi)\,, \tag{2.2}$$

où η_0 est la viscosité du solvant. Einstein a ensuite démontré que cette formule explique la viscosité d'une solution de sucre, en considérant que le sucre dissout peut être traité comme une suspension de petites particules dans l'eau. Utilisant la formule (2.2) et le poids moléculaire du sucre, Einstein a réussi à calculer la valeur de la constante d'Avogadro, N_A.

Les travaux de Perrin ont contribué aussi à la détermination de N_A et à l'acceptation de l'hypothèse atomistique [102]. Perrin a étudié le problème de la sédimentation de particules dans des suspensions diluées. La distribution des particules avec la hauteur, $N(z)$, est donnée par

$$N(z) \propto \exp\left(-\frac{V_P|\rho_S - \rho_P|gz}{k_BT}\right), \tag{2.3}$$

où V_P est le volume d'une particule colloïdale. ρ_S et ρ_P sont, respectivement, les densités du solvant et de la particule, g est l'accélération de la pesanteur et T est la température absolue. Une mesure précise de $N(z)$ a permis à Perrin de calculer la constante de Boltzmann, k_B. Utilisant la constante du gaz parfait $\mathcal{R}$ et la relation $k_B = \mathcal{R}/N_A$, il a déterminé ainsi la constante d'Avogadro.

En fait, il y a une grande différence entre la taille des atomes (typiquement de diamètre $\sigma \sim 0.1$ $\mathtt{nm}$) et celle des particules colloïdales ($\sigma \sim 1$ $\mu\mathtt{m}$) : le rapport des tailles est de $\sim 1 : 10000$. Une conséquence intéressante de cette différence concerne les temps caractéristiques dans les systèmes atomiques et colloïdaux[1]. Le temps nécessaire pour qu'un atome diffuse sur une distance de quelques tailles atomiques est de l'ordre de la pico-seconde. Pour une particule colloïdale, ce temps est de l'ordre de la milli-seconde dans un système dilué. Ceci ouvre la possibilité d'étudier différents phénomènes tels que la cinétique de cristallisation et la dynamique lente dans les systèmes vitreux. De plus, le module élastique du solide, qui varie comme $E \propto k_BT/\sigma^3$, est de l'ordre de $\sim 10^9$ $\mathtt{N\ m^{-2}}$ pour un solide atomique et de $\sim 10^{-2}$ $\mathtt{N\ m^{-2}}$ pour un cristal colloïdal. Cela implique que l'application d'une contrainte de ~ 1 $\mathtt{N\ m^{-2}}$ sur un cristal colloïdal est équivalent pour un solide atomique à une contrainte d'environ 10 fois la pression sous le mont Everest. Les cristaux colloïdaux sont donc beaucoup plus facile à cisailler, permettant ainsi l'étude des propriétés rhéologiques sur des échelles de forces facilement accessibles. C'est pour cette raison que les physiciens utilisent le terme *matière molle* pour désigner tous les matériaux (des matières plastiques aux bulles de savon, en passant par les gels, les élastomères, les cristaux liquides, les crèmes cosmétiques, les pâtes céramiques, les boues, etc) dont la réponse à une sollicitation extérieure est grande.

[1] On définit le temps caractéristique τ_σ pour qu'une particule (ou un atome) se déplace d'une distance égale à sa taille σ comme $\tau_\sigma = \sigma^2/24D_L$, où D_L est la constante d'auto-diffusion aux temps longs. van Megen *et al.* [103] ont montré que pour les suspensions colloïdales de sphères dures à la fraction volumique de fusion $\varphi_f = 0.494$, $D_L \simeq 0.013D_0$, où D_0 est la constante de diffusion de Stokes-Einstein pour les systèmes dilués. Pour les particules colloïdales utilisées dans notre travail ($\sigma = 280$ nm), $D_0 = k_BT/3\pi\eta_0\sigma = 6.975 \times 10^{-9}\mathtt{cm^2s^{-1}}$ donnant $D_L \simeq 9 \times 10^{-11}\mathtt{cm^2s^{-1}}$ et ainsi $\tau_\sigma = 0.36$ $\mathtt{s}$. Woodcock [104] trouve par des simulations de liquides atomiques au point de fusion φ_f : $D_L = 2.13 \times 10^{-2}\sqrt{\sigma^2 k_BT/m}$, où m est la masse de l'atome. Les temps dans les simulations sont donnés en unités réduites (Eq. 3.29). τ_σ est donc donné par $1.96(\epsilon/k_BT)^{1/2}\tau_0$. En prenant $\epsilon/k_BT = 1$ et $\tau_0 = 2.15 \times 10^{-12}\mathtt{s}$, cela donne $\tau_\sigma \simeq 2\tau_0 = 4.3 \times 10^{-12}\mathtt{s}$.

2.1.2 Interactions entre particules et stabilisations

L'énergie totale d'interaction $U(r)$ d'une assemblée de particules colloïdales est une fonction complexe des positions des particules. Les fluctuations des moments dipolaires de deux particules séparées d'une distance r génèrent une force attractive (force de dispersion) de Van der Waals, décroissante en $1/r^6$. En supposant des particules sphériques de diamètre σ, cette force est donnée par

$$U_A(r) = -\frac{A}{12}\left[\frac{\sigma^2}{r^2-\sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + 2\ln\left(1-\frac{\sigma^2}{2r^2}\right)\right], \tag{2.4}$$

où A est la constante de Hamaker, déterminée par la polarisabilité des particules et du solvant. Dans un modèle simple de deux particules d'indices de réfraction n_P suspendues dans un solvant d'indice de réfraction n_S [105], on a

$$A = \frac{3}{4}k_BT\left(\frac{\epsilon_P-\epsilon_S}{\epsilon_P+\epsilon_S}\right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}}\frac{(n_P^2-n_S^2)^2}{(n_P^2+n_S^2)^{3/2}}, \tag{2.5}$$

avec $\epsilon = \sqrt{n}$ la constante diélectrique, h la constante de Planck et ν_e la fréquence d'absorption dans l'ultraviolet, typiquement de l'ordre de 3×10^{15} $\mathtt{s}^{-1}$ pour un matériau comme la silice. Il est donc possible de manipuler la force attractive de Van der Waals en ajustant l'indice de réfraction des particules et du solvant ; en particulier, la constante de Hamaker A et donc la force de Van der Waals s'annulent quand $n_P = n_S$. Dans le cas de grandes séparations interparticulaires, on déduit de l'équation (2.4) le comportement en $1/r^6$. Dans la limite opposée de deux particules très proches l'une de l'autre, l'équation (2.4) se met sous la forme

$$\lim_{r\to\sigma} U_A(r) = -\frac{A}{24}\frac{\sigma}{(r-\sigma)}. \tag{2.6}$$

L'effet des forces de dispersion de Van der Waals est donc de créer un minimum d'énergie profond au voisinage de $r=\sigma$, qui peut être de plusieurs k_BT, conduisant à l'agrégation des particules. Différents mécanismes de stabilisations sont possibles, conférant aux particules la capacité de rester dispersées dans le solvant. Deux approches souvent utilisées consistent à stabiliser les particules électrostatiquement ou stériquement [105]. Cette dernière approche consiste à greffer une petite couche de polymères flexibles sur le corps des particules, induisant ainsi une force de répulsion élastique (d'origine entropique) par effet de la compression de la couche polymérique lorsque deux particules sont très proches l'une de l'autre. En fonction des propriétés des polymères utilisés et des interactions caractéristiques avec le solvant, on obtient des interactions répulsives entre les particules pour un bon solvant (l'interaction attractive solvant-monomère est plus forte que celle entre les monomères ; la chaîne aura tendance à gonfler) et, inversement, attractives pour un mauvais solvant (l'interaction attractive solvant-monomère est plus faible que celle entre les monomères). Si la taille de la couche des polymères est faible devant la taille des particules, l'interaction polymère-polymère devient significative essentiellement au contact entre les particules. Si, de plus, les attractions de Van der Waals sont négligeables (quand l'indice de réfraction des particules est très proche de celui du solvant), le système peut être alors considéré comme un système de sphères dures, où les interactions sont purement répulsives.

2.1.3 Propriétés d'équilibre : diagramme de phase

Dans le cas d'une collection de sphères dures, la seule contribution dans l'énergie interne E est d'origine cinétique, directement proportionnelle à la température T. L'énergie libre d'Helmholtz est donnée par $\mathcal{H} = T(\alpha - S)$, où α est une constante et S est l'entropie. La température apparaît ici comme un facteur d'échelle. Cela implique que les changements de phase sont donnés par des effets purement entropiques. La minimisation de $\mathcal{H}$ est équivalent à la maximisation de l'entropie du système S.

La figure 2.1 montre le diagramme de phase de sphères dures *parfaitement* monodisperses prédit par des simulations numériques de Hoover *et al.* et Woodcock [106, 104]. Dans ce diagramme de phase, le seul paramètre pertinent est la fraction volumique : la température ne joue aucun rôle. Ces auteurs ont utilisé une approximation pour l'énergie libre $\mathcal{H}$ de la phase liquide et ils ont ainsi déterminé celle de la phase solide avec des simulations Monte Carlo. En égalisant la pression osmotique au potentiel chimique pour les deux phases, ils ont obtenu la fraction volumique de fusion, $\varphi_f = 0.494$. Au point de fusion, la fraction volumique de coexistence entre le liquide et le solide est donnée par $\varphi_f = 0.494 \pm 0.002$ pour la phase liquide et $\varphi_m = 0.545 \pm 0.002$ pour la phase solide. En dessous de $\varphi_f = 0.494$, la phase stable est le liquide, où l'arrangement instantané montre un ordre à courte distance et les particules diffusent dans tout le volume. Au dessus de la fraction volumique $\varphi_m = 0.545$, le système est en-

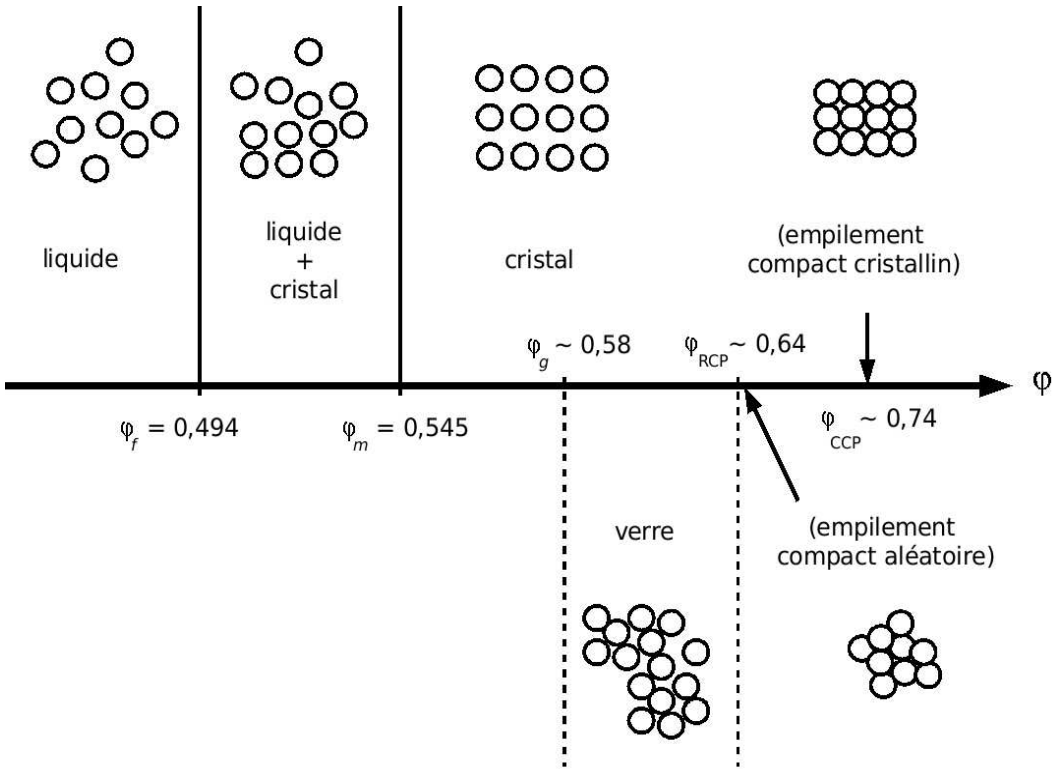


FIG. 2.1 – Diagramme de phase de sphères dures monodisperses. Phase liquide pour $\varphi < 0.494$, phase de coexistence liquide-cristal pour $0.494 \leq \varphi \leq 0.545$, phase cristalline pour $\varphi > 0.545$ et empilement régulier maximum à $\varphi \sim 0.74$. Transition vitreuse à $\varphi_g \sim 0.58$ et empilement aléatoire maximum pour $\varphi \sim 0.64$.

tièrement cristallin et les plans périodiques de Bragg diffusent la lumière visible (la longueur d'onde de la lumière λ est de l'ordre de la distance d_{hkl} entre les plans de Bragg). L'empilement régulier maximum (*Cristal Close Packing* CCP, en anglais) est atteint à une fraction volumique $\varphi_{\texttt{CCP}} \sim 0.74$. Des études théoriques et expérimentales [107] ont montré que, si l'on augmente rapidement la fraction volumique d'une suspension de sphères dures, on peut éviter la cristallisation et obtenir une phase vitreuse métastable. A partir des simulations numériques des propriétés thermodynamiques et dynamiques de la phase métastable de sphères dures, Woodcock [104] a identifié la transition vitreuse à la fraction volumique $\varphi_g = 0.58 \pm 0.02$. Dans ce cas, l'empilement aléatoire maximum (*Random Close Packing* RCP en anglais) est atteint à une fraction volumique $\varphi_{\texttt{RCP}} \sim 0.64$ pour un système monodisperse.

La première étude expérimentale de la transition de phase dans les suspensions colloïdales de sphères dures a été effectué par Kose et Hachisu [108]. Ces auteurs ont utilisé des particules de polyméthylméthacrylate (PMMA) gonflées pendant plusieurs jours en les dispersant dans du benzène. La phase de coexistence liquide-cristal a été ainsi observée. La fraction volumique de la phase cristalline a été obtenue à $\varphi_m \sim 0.51$. Une étude plus détaillée du diagramme de phase de sphères dures colloïdales a été effectué par Pusey et van Megen [1]. Ces auteurs ont utilisé des particules de PMMA, de diamètres 650 nm, suspendues dans un mélange de decalin/CS_2. Neuf échantillons ont été préparés entre $\varphi = 0.48$ et $\varphi = 0.63$ et observés, sans perturbation, pendant plusieurs semaines. La figure 2.2 montre la situation après 4 jours. L'échantillon (1), le plus dilué, ne montre aucun changement macroscopique au cours du temps et il est

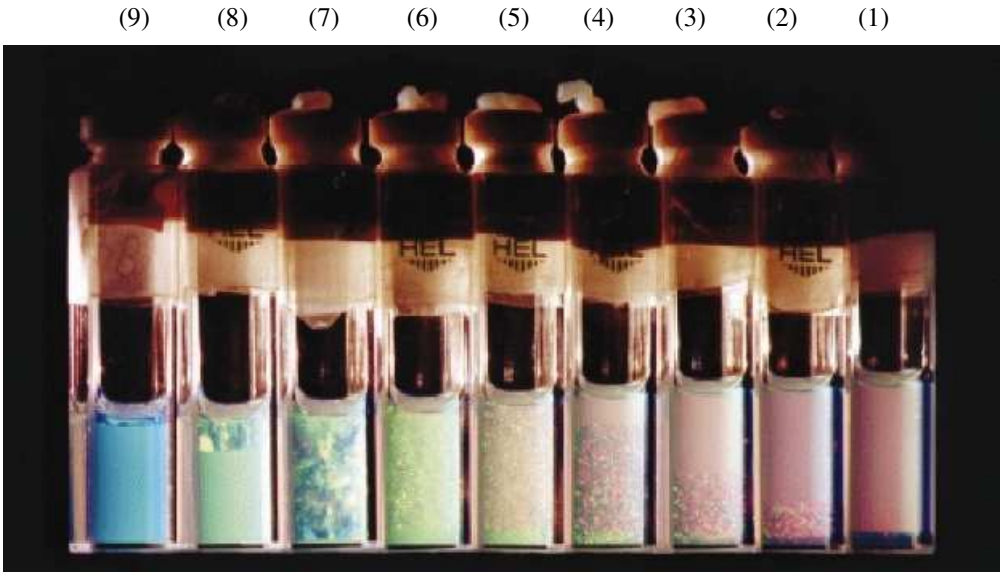


FIG. 2.2 – Étude expérimentale du diagramme de phase d'une suspensions colloïdale de PMMA-PHSA/decalin/CS_2. Les échantillons sont illuminées avec de la lumière blanche et photographiés pendant plusieurs jours. Les fractions volumique varient de 0.48 à 0.63 (de droite à gauche). L'échantillon (1) est liquide. Les échantillons (2)-(4) montrent la coexistence entre une phase liquide et une phase polycristalline homogène. Les échantillons (5) et (6) sont complètement polycristallins. Dans les échantillons (7)-(9), les cristaux sont hétérogènes et les portions inférieures des échantillons (8) et (9) sont dans une phase amorphe (verre). D'après Pusey et van Megen (1986) [1].

dans une phase liquide à l'équilibre. Les trois échantillons suivants, (2)-(4), montrent une coexistence entre une phase liquide et une phase polycristalline. Une extrapolation à 0% et à 100% de la fraction des cristaux donne les fractions volumiques $\varphi_f = 0.494$ et $\varphi_m = 0.535$. La fraction volumique φ_m mesurée expérimentalement est plus faible que celle prévue par la théorie, probablement à cause des incertitudes lors des mesures de la hauteur de la ligne de séparation entre les deux phase cristalline et liquide, hauteur qui change légèrement au cours du temps à cause de la sédimentation des particules. Les échantillons (5) et (6) sont complétement cristallins avec des petits cristaux homogènes. Une nucléation hétérogène est observée dans l'échantillon (7) avec des cristaux irréguliers qui croissent vers l'intérieur à partir du ménisque et des parois du tube. Dans les échantillons (8) et (9), les cristaux hétérogènes croissent à partir du ménisque seulement vers l'intérieur. Cependant, les parties inférieures de ces derniers échantillons restent amorphes (ou vitreuses) pendant plusieurs semaines. La transition vitreuse est observée à la fraction volumique $\varphi_g = 0.59$, en accord avec les prévisions de Woodcock. Néanmoins, de petites différences entre les expériences et la théorie subsistent et sont associées essentiellement aux approximations dans le potentiel d'interaction et/ou la polydispersité du système. Notons que les fractions volumiques dans ces systèmes ne sont pas déterminées directement mais elles sont calibrées pour obtenir la fraction volumique de fusion $\varphi_f = 0.494$ prévue théoriquement, comme nous allons le détailler dans la section (2.1.5).

2.1.4 Effet de la polydispersité

Jusqu'à maintenant, nous avons comparé le comportement de phase observé et prédit pour un système à *une seule composante de taille*, en ignorant le fait que le système expérimental n'est jamais parfaitement monodisperse. Quelques travaux sur l'effet de la polydispersité sur le diagramme de phase ont été effectués [109, 110, 111, 112]. L'indice de polydispersité δ de particules sphériques est donné par la déviation standard de la distribution de tailles des particules $P(\sigma)$ normalisée par sa moyenne :

$$\delta \equiv \frac{\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2}}{\langle \sigma \rangle}, \tag{2.7}$$

avec

$$\langle \sigma^n \rangle = \int \sigma^n P(\sigma) d\sigma, \tag{2.8}$$

où $P(\sigma)$ est la distribution de taille des particules. Pusey [113] a utilisé une analogie avec le critère de solidification de Lindeman, pour montrer que la cristallisation peut être supprimée quand on introduit un nombre significatif de particules de diamètre supérieur à la distance moyenne interparticulaire d'un système parfaitement monodisperse à la fraction volumique φ_m. Cette approche qualitative suggère une polydispersité critique $\delta_c \approx 11\%$. Barrat et Hansen [109] ont trouvé, par des calculs quantitatifs de densité fonctionnelle en utilisant des distributions de tailles triangulaire et rectangulaire, des cristaux stables seulement pour $\delta \lesssim 6.5\%$. Utilisant une approche légèrement différente, McRae et Haymet [110] ont obtenu des cristaux stables pour $\delta \lesssim 4.5\%$. Bartlett et Pusey [111] ont étudié des suspensions de PMMA avec $\delta \approx 7.5\%$ et ont trouvé qu'une cristallisation lente se produit lorsque les échantillons sont préparés dans la région de coexistence, alors que pour des fractions volumiques supérieures à φ_m, la cristallisation

n'est plus observée sur plusieurs semaines, en accord avec les résultats de Barrat et Hansen. Bartlett et Pusey ont trouvé aussi que les suspensions avec une polydispersité $\delta \approx 12\%$ ne présentent pas de cristallisation sur plusieurs mois. Les particules utilisées dans l'étude décrite dans la section 2.1.3 ont une polydispersité de 4 à 5%, et le comportement de phase observé est similaire à celui d'un système monodisperse. Fasolo et Sollich [112] ont étudié le diagramme de phase de sphères dures avec une distribution de taille triangulaire et une distribution de Schulz en résolvant numériquement l'équation exacte de la phase d'équilibre, résultante de l'expression de l'énergie libre de la phase liquide et solide (figure 2.3). En dessous de $\delta < 5\%$, le diagramme de phase est similaire à celui d'un système monodisperse. En augmentant la polydispersité du système, les points de fusion φ_f et de solidification φ_m dévient aux valeurs plus grandes. Au dela de $\delta_c \approx 10\%$, la cristallisation ne se produit pas sur des temps très longs.

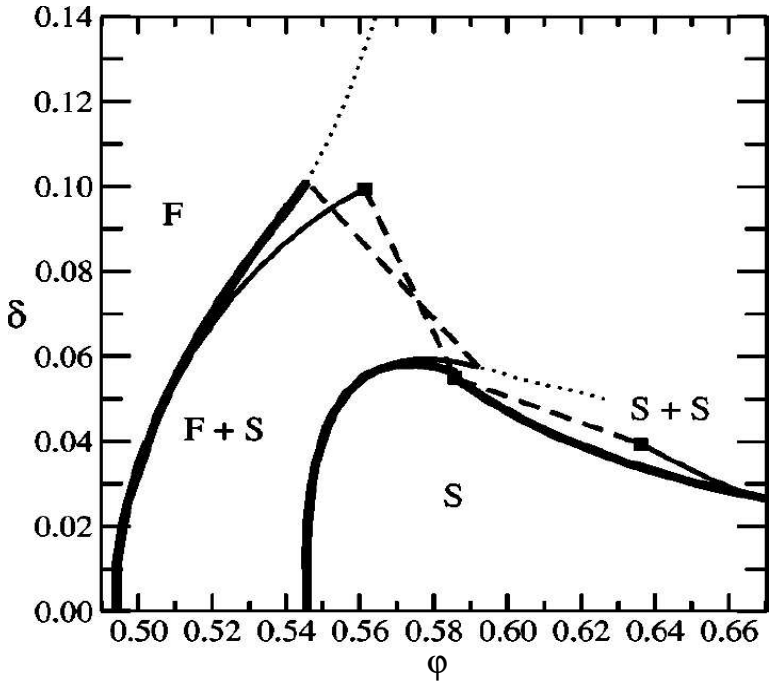


FIG. 2.3 – Effet de la polydispersité δ sur le diagramme de phase de sphères dures avec une distribution de taille de Schulz. L'équation exacte de la phase d'équilibre, résultante de l'expression de l'énergie libre de la phase fluide et solide, à été résolue numériquement. (F) est la phase fluide, (S) la phase solide, (F+S) la phase de coexistence fluide-solide et (S+S) est la phase de coexistence de deux phases solides, l'une qui contient les petites particules et l'autre avec des particules plus grandes. Au delà d'une valeur $\delta \sim 10\%$, le système ne cristallise pas sur des temps très grands. D'après Fasolo et *al* (2004) [112].

2.1.5 Détermination de la fraction volumique

Lors de la préparation des différents échantillons pour une étude expérimentale, la masse des différents composants (particules et solvants) peut être mesurée de manière précise. Des concentrations massiques peuvent donc être obtenues avec une précision d'environ 0.1%. Cependant, la quantité qui nous intéresse est la fraction volumique des sphères dures φ (Eq. 2.1), qui est donnée pour un système polydisperse par

$$\varphi = \frac{\pi}{6V} \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^3, \tag{2.9}$$

où σ_i est le diamètre de la particule i. Dans ce cas où les particules sont stabilisées stériquement, le calcul de la fraction volumique des sphères dures peut être problématique. La difficulté réside essentiellement dans la détermination de la densité du composé corps de la particule/couche de polymère. La densité des particules est affectée par la quantité de solvant imbibé dans la couche polymérique et dans le corps des particules. Cela peut être compris en considérant la particule colloïdale montrée schématiquement dans figure 2.4.

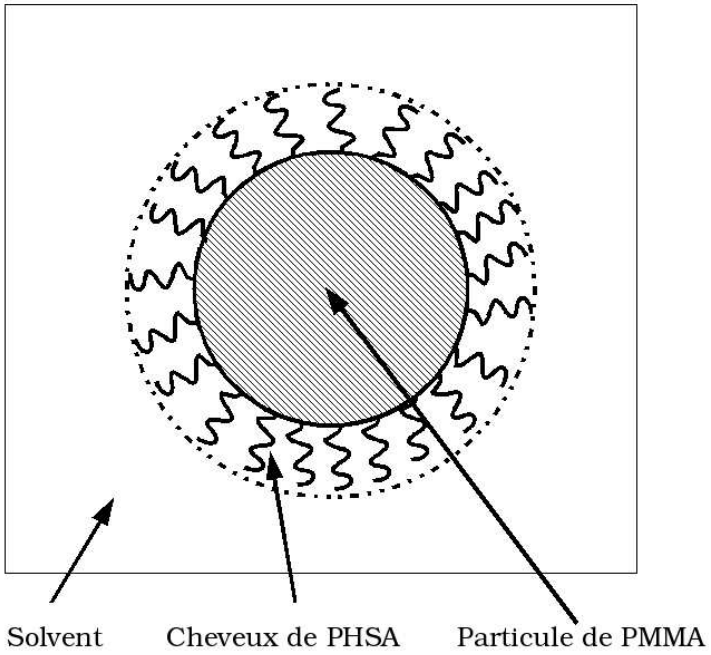


FIG. 2.4 – Particule colloïdale stabilisée stériquement et suspendue dans un solvant. Pour une seule particule, V_{HS} est le volume de la sphère limitée par la ligne discontinue. $V_{\texttt{PMMA}}$ est le volume de la particule de PMMA seulement (sphère hachurée). $V_P = V_{\texttt{PMMA}} + V_{\texttt{PHSA}}$ est le volume de la particule de PMMA plus le volume des cheveux de PHSA sans inclure le volume du solvant entre les cheveux. $V = V_P + V_S$ est le volume totale.

La mesure de la viscosité des suspensions diluées, en utilisant l'équation (2.2), permet de donner une très bonne estimation de la fraction volumique φ. Cependant, la mesure de la viscosité à hautes fractions volumiques nécessite une précision extrême et des développements de la relation d'Einstein aux ordres supérieurs [114, 115, 2]. Une autre méthode plus souvent utilisée pour des particules quasiment monodisperses consiste à effectuer des expériences de cristallisation et calibrer ensuite les fractions volumiques expérimentales pour qu'elles coïncident avec les valeurs théoriques des sphères dures monodisperses. En général, nous pouvons déterminer la fraction volumique des particules φ_P en mesurant leur masse totale m_P, leur densité ρ_P, la masse et la densité du solvant, m_S et ρ_S :

$$\varphi_P = \frac{V_P}{V} = \frac{V_P}{V_P + V_S} = \frac{m_P/\rho_P}{m_P/\rho_P + m_S/\rho_S}. \tag{2.10}$$

Ici V_P est le volume occupé par les particules de PMMA avec leur couche de PHSA mais sans le solvant entre les cheveux de PHSA (voir fig. 2.4) et V_S est le volume totale occupé par le solvant. Le volume des sphères dures V_{HS} est légèrement plus grand que V_P, en raison du solvant entre les cheveux de PHSA. En considérant la fraction volumique des sphères dures

$$\varphi_{HS} = \frac{V_{HS}}{V} = \frac{V_{HS}}{V_P + V_S} = \frac{m_{HS}/\rho_{HS}}{m_P/\rho_P + m_S/\rho_S}, \tag{2.11}$$

et en utilisant la relation (2.10), on peut relier V_{HS} et V_P (de même φ_{HS} et φ_P) :

$$\frac{V_{HS}}{V_P} = \frac{\varphi_{HS}}{\varphi_P} = \frac{\rho_P}{\rho_{HS}}\frac{m_{HS}}{m_P} \equiv f_A > 1. \tag{2.12}$$

En préparant différents échantillons qui se séparent en une phase cristalline et une phase liquide (dans la régions de coexistence) et en mesurant la fraction des cristaux, $F_c = h_c/h_{tot}$ où h_c est la hauteur de la phase cristalline et h_{tot} est la hauteur totale de l'échantillon, on peut estimer la fraction volumique φ_{HS} en calibrant les données sur les points de fusion et de solidification théoriques :

$$\varphi_{HS} = 0.494 + (0.545 - 0.494)\frac{h_c}{h_{tot}}. \tag{2.13}$$

Par construction, la fractions des cristaux est donc de 0% à $\varphi_f = 0.494$ et de 100% à $\varphi_m = 0.545$ (figure 2.5).

Après l'estimation de la fraction volumique dans cette région de coexistence, on peut préparer des échantillons plus concentrés par centrifugation (compaction des particules sur le fond du conteneur) et retrait d'une quantité contrôlée de solvant ou des échantillons moins concentrés tout simplement par dilution. En considérant la relation donnant la densité totale de l'échantillon :

$$\rho = \varphi_{HS}\rho_{HS} + (1 - \varphi_{HS})\rho_S, \tag{2.14}$$

la nouvelle fraction volumique sera donnée par

$$\varphi'_{HS} = \frac{V_{HS}}{V + \delta V_S} = \frac{\varphi_{HS}}{1 + \dfrac{\delta m_S}{m}\left[\left(\dfrac{\rho_{HS}}{\rho_S} - 1\right)\varphi_{HS} + 1\right]}\ , \tag{2.15}$$

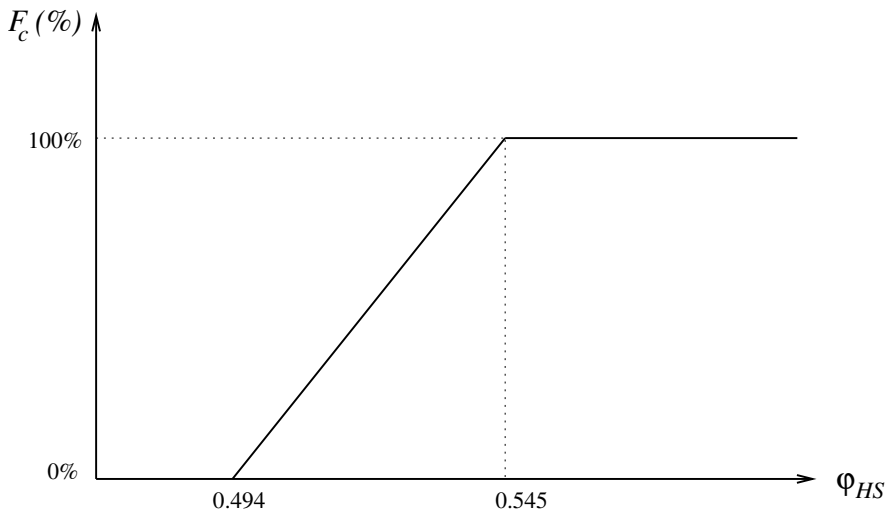


FIG. 2.5 – Fraction volumique des sphères dures φ_{HS} obtenues en mesurant la fraction des cristaux et en calibrant les données sur les points de fusion et de solidification théoriques $\varphi_f = 0.494$ et $\varphi_f = 0.545$ suivant la relation linéaire $\varphi_{HS} = 0.494 + (0.545 - 0.494)h_c/h_{tot}$.

où δV_S, δm_S sont le volume et la masse du solvant ajouté ou enlevé et $m = m_S + m_P$ est la masse totale de l'échantillon avant concentration ou dilution. δV_S peut être calculé exactement puisque la masse du solvant peut être mesuré et la densité du solvant est connue. Cette équation (2.15) est exacte si ρ_{HS} est connu. En posant $\rho_{HS} = \rho_{\texttt{PMMA}}$, on surestime la densité des particules mais ceci donne une approximation de la nouvelle valeur de la fraction volumique φ'_{HS}. Dans un travail plus précis, il faut connaître la valeur de ρ_{HS}/ρ_S. Celle-ci peut être déterminée, pour des particules quasiment monodisperses, en calibrant les fractions volumiques de fusion et de solidification sur les valeurs théoriques, comme décrit précédemment.

Peut-on connaître φ_{HS} autrement ?

La fraction massique des particules peut en principe aussi être connue par évaporation. Elle est donnée par

$$\omega_P = \frac{m_P}{m_P + m_S}. \tag{2.16}$$

L'évaporation s'effectue généralement dans un four à vide à des températures $\sim 60°\text{C}$ pendant 2 à 3 semaines et en supposant à la fin que tout le solvant à été évaporé [2]. Ce processus n'est pas réversible et une fois que l'échantillon est séché, il ne peut être réutilisé. En utilisant les relations (2.10) et (2.16), on peut relier la fraction massique des particules ω_P et la fraction volumique φ_P par

$$\varphi_P = \frac{1}{1 + f_B\left(\dfrac{1}{\omega_P} - 1\right)}. \tag{2.17}$$

où $f_B = \rho_P/\rho_S$. En utilisant le fait que $\varphi_{HS} = f_A\varphi_P$, on peut alors écrire :

$$\varphi_{HS} = \frac{f_A}{1 + f_B\left(\frac{1}{\omega_P} - 1\right)}. \tag{2.18}$$

Cela donne une relation exacte entre la fraction volumique des sphères dures φ_{HS} et la fraction massique des particules ω_P. En connaissant f_A et f_B, φ_{HS} peut être déterminé pour n'importe quel échantillon. f_B peut être déterminé car ρ_s est connu et ρ_P peut être obtenu par des mesures de densimétrie après évaporation [114]. En mesurant les fractions massiques ω_P pour plusieurs échantillons dans la région de coexistence, nous pouvons tracer la courbe donnant la fraction des cristaux en fonction de φ_P. En extrapolant à 0% des cristaux, on obtient la fraction volumique des particules au point de fusion, φ_P^f. Enfin, f_A peut être estimé en calibrant le point de fusion expérimental φ_P^f sur le point de fusion théorique $\varphi_f = 0.494$:

$$f_A = \frac{0.494}{\varphi_P^f}. \tag{2.19}$$

En écrivant une relation analogue à la relation (2.14) :

$$\rho = \varphi_P\rho_P + (1 - \varphi_P)\rho_S, \tag{2.20}$$

on peut réécrire (2.15) sous la forme

$$\varphi'_{HS} = \frac{V_{HS}}{V + \delta V_S} = \frac{\varphi_{HS}}{1 + \frac{\delta m_S}{m}\left[\left(\frac{f_B - 1}{f_A}\right)\varphi_{HS} + 1\right]}. \tag{2.21}$$

Notons que f_A et f_B peuvent être reliés en écrivant :

$$f_A = \frac{V_{HS}}{V_P} = \frac{V_P + V_S^{imb}}{V_P} = 1 + \frac{m_S^{imb}\rho_P}{\rho_S m_P} = 1 + \alpha f_B, \tag{2.22}$$

où $\alpha = m_S^{imb}/m_P$ avec m_S^{imb} et V_S^{imb} la masse et le volume du solvant imbibé dans la couche polymérique et dans les particules.

Cependant, pour des échantillons d'indice de polydispersité élevé, la cristallisation ne se produit pas sur des temps assez grands. Par conséquent, nous ne pouvons pas préparer les échantillons à partir de l'état cristallin. De ce fait, il n'existe aucune méthode précise pour la détermination de la fraction volumique. La seule méthode qui permet d'estimer cette valeur consiste à compacter l'ensemble des particules par centrifugation et supposer ensuite que la fraction volumique maximale atteinte est celle du "Random Close Packing"; $\varphi_{\texttt{RCP}}$. Tous les autres échantillons seront préparés par la suite à partir de ce point *référence* par dilution en utilisant la relation (2.21) avec les valeurs $f_B = 1.192$, obtenue à partir des expériences d'évaporation et de densimétrie de Cheng *et al.* [2] et $\alpha = 0.12$, d'après les mesures de George Petekidis, du département de Sciences des Matériaux de l'université de Crête [116], ce qui donne $f_A = 1.143$ (Eq. 2.22). Notons aussi que la fraction volumique de compacité maximale varie selon la polydispersité [117]. Pour des particules monodisperses $\varphi_{\texttt{RCP}} \sim 0.64$ et pour une polydispersité de $\sim 10\%$, elle est $\varphi_{\texttt{RCP}} \sim 0.67$. En plus, du fait que les particules colloïdales sont légérement déformables, $\varphi_{\texttt{RCP}} > 0.67$. Cette incertitude sur cette valeur de compacité maximale pour des particules polydisperses se répercutera fatalement sur la valeur de φ_{HS}.

2.2 Préparation des échantillons

Les particules colloïdales que nous utilisons dans nos expériences sont des particules sphériques de polyméthylméthacrylate (PMMA), de diamètre moyen $\sigma = 280$ nm, stabilisées stériquement par une couche de polymères de poly-12-hydroxystérique (PHSA), de 10 nm d'épaisseur. Les particules sont synthétisées par Andrew Schofield, du Département de Physique et Astronomie de l'Université d'Edinburgh. La polydispersité du système est de $\delta \gtrsim 10\%$, afin d'éviter la cristallisation durant la fenêtre de temps de nos expériences. Les particules, d'indices de réfraction $n_P \approx 1.5$, sont suspendues dans un mélange de *cis/trans*-décahydronapthalène (decalin - 60% en fraction massique) d'indice de réfraction $n_d = 1.475$ et de 1,2,3,4-tétrahydronapthalène (tetralin - 40% en fraction massique) d'indice de réfraction $n_t = 1.541$. Nous obtenons une suspension transparente d'indice de réfraction $n \simeq 1.5015$. Dans ce cas, nous pouvons négliger la diffusion multiple et supposer que seulement la diffusion simple est présente dans les expériences de diffusion de la lumière. La figure 2.6 montre la variation de l'intensité moyenne diffusée par deux échantillons différents à des fractions volumiques $\varphi = 0.5173$ et $\varphi = 0.5223$ en variant la température de 20°C à 27°C. Comme nous allons le montrer dans la section 2.3, l'intensité diffusée par une suspension est proportionnelle au carré de la différence d'indices de réfraction entre les particules n_P et le solvant n_S et s'annule dans la situation $n_P = n_S$. La variation de T entraîne la variation de n_S et dans une moindre mesure, de n_P. Par conséquent, varier T revient à changer $n_P - n_S$. Dans notre cas, l'indice de réfraction diffère légèrement d'une particule à l'autre à cause de la polydispersité et probablement à cause de l'effet de l'absorption de polymères dans le corps des particules. Ceci implique en général que l'intensité diffusée $\langle I \rangle \sim \sum_{i=1}^{N} (n_i - n_S)^2$ au lieu de $\sim (n_P - n_S)^2$, où n_i est l'indice de réfraction de la i-ème particule et N est le nombre totale des particules. Nous obtenons alors des paraboles avec un minimum situé à $T = 23.3$°C pour les deux échantillons étudiés. Il est donc important de bien contrôler la température au cours de l'expérience car ceci a pour conséquence de changer les conditions de diffusion en se déplaçant sur les courbes $\langle I(T) \rangle$. Les minima dans ces courbes correspondent à la situation où seules la contribution incohérente (ou *self*) est présente dans l'intensité diffusée comme on le discutera plus en détail au paragraphe 2.3.1. Dans notre cas, nous effectuons nos expériences de diffusion de la lumière à 27 ± 0.05°C et par conséquent, nous collectons les deux contributions à l'intensité diffusée (parties incohérente et cohérente), même si la partie incohérente est largement majoritaire, comme on le montrera dans la suite.

Notons aussi que l'utilisation de la tetralin induit un gonflement des particules [118]. Il est donc important lors de la première dispersion des particules dans un mélange contenant la tetralin, d'attendre la fin de ce processus de gonflement avant toute mesure. Phan *et al.* [114] ont mesuré, par densimétrie, les densités des particules, ρ_P, à 23°C, après évaporation dans un four à vide pendant une nuit, à une température en dessous de la transition vitreuse du PMMA (115°C). Deux solvants ont été utilisés, un contenant la tetralin et l'autre sans la tetralin (decalin pure) et ils ont obtenu, respectivement, $\rho_P = 1.1925$ et $\rho_P = 1.1912$. Ces mesures indiquent que toute la tetralin absorbée dans les particules a été évaporée. La table (2.1) donne les valeurs des densités et des indices de réfraction pour les différents composants.

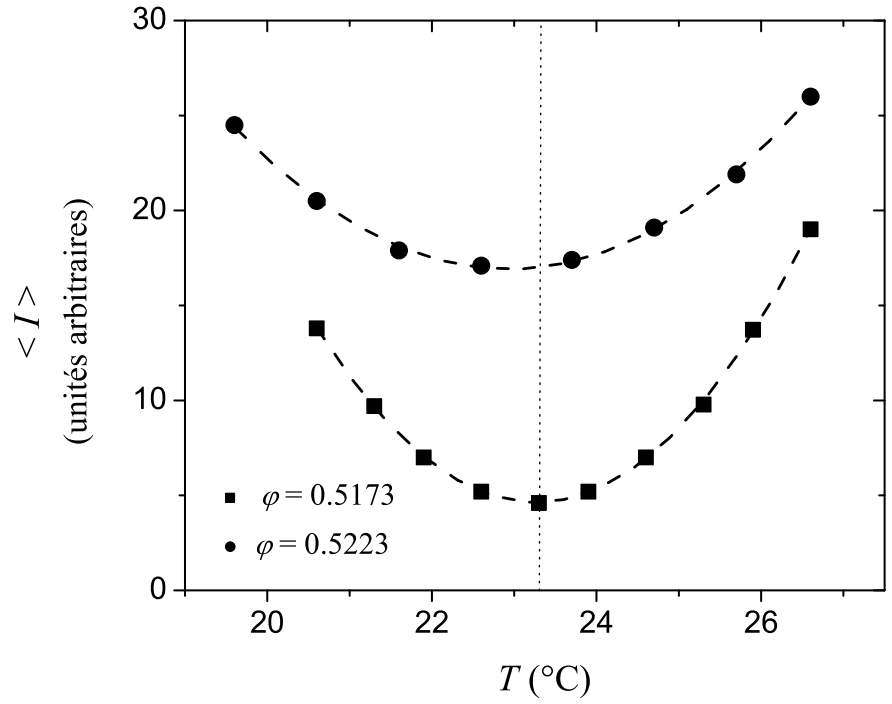


FIG. 2.6 – Intensité moyenne diffusée par deux échantillons à des fractions volumiques $\varphi = 0.5173$ et $\varphi = 0.5223$ en variant la température de 20°C à 27°C. L'intensité diffusée par les suspensions est proportionnelle à $\sum_{i=1}^{N}(n_i - n_S)^2$, où N est le nombre des particules, avec un minimum situé à la température $T = 23.3$°C. Dans notre cas, nous effectuons nos expériences à 27 ± 0.05°C.

Composant	densité (g/cm^3) à 20°C	densité (g/cm^3) à 25°C	indice de réfraction à 25°C
PMMA/PHSA		$\simeq 1.19$	$\simeq 1.5$
cis-decalin (réf. [116])	0.8967		
cis/*trans*-decalin $C_{10}H_{18}$ (réf. [114])	0.8779	0.8749	1.475
tetralin $C_{10}H_{12}$ (réf. [114])	0.9709	0.9678	1.541
cis-decalin /tetralin (60% - 40%) (réf. [116])	0.926		$\simeq 1.503$
cis/*trans*-decalin /tetralin (45% - 55%) (réf. [114])	0.9282	0.9252	

TAB. 2.1 – Densités en g/cm^3 et indices de réfraction des différents composants dans la suspension. D'après Phan *et al.* (1996) [114] et Petekidis, G. [116].

2.2.1 Tube mère

Nous préparons un tube référence (tube "mère") dans un état liquide dilué, à partir duquel tous les autres échantillons seront préparés par dilution ou concentration. De cette façon, toute les incertitudes dans la détermination de la fraction volumique dépendront de celle du tube référence mais les valeurs relatives des fractions volumiques seront correctes. Pour préparer le tube mère, nous centrifugeons la totalité de l'échantillon pendant 24h à 3000 `tr/min` (accélération de l'ordre de $1000g$) pour obtenir à la fin un sédiment dense et nous supposons, par la suite, que la fraction volumique du sédiment est $\varphi_{\texttt{RCP}} \sim 0.67$ à cause de la polydispersité ($\delta \sim 10\%$). Cependant, quand nous centrifugeons les particules, du fait qu'elles sont légèrement déformables, l'ensemble des particules se compacte à une valeur $\varphi_{\texttt{RCP}} > 0.67$. Pour cette raison, il faut laisser relaxer les particules afin qu'elles reprennent leur formes initiales. Cependant, le temps nécessaire pour que les particules retrouvent leur état d'origine n'est pas connu. Ceci induit une erreur sur la valeur $\varphi_{\texttt{RCP}}$. De plus, pour appliquer la relation (2.21) permettant de préparer l'échantillon à une autre fraction volumique φ' [2], nous devons connaître la masse totale de l'échantillon initial. Dans notre cas, l'état initial est le sédiment à $\varphi_{\texttt{RCP}}$. Pour déterminer cette masse, nous devons enlever tout le surnageant et ensuite peser le sédiment pour avoir la masse totale m à ce stade de la préparation. Il faut noter ici qu'il n'est pas évident d'enlever tout le solvant au dessus du sédiment car à la fin de cette opération, un film liquide subsiste toujours sur la surface du sédiment et cela est un élément suplémentaire qui peut fausser la valeur initial, $\varphi_{\texttt{RCP}}$. En omettant toutes ces erreurs, en supposant que le sédiment est à $\varphi_{\texttt{RCP}}$ et en supposant que tout le surnageant est enlevé, nous préparons le tube mère dans un état liquide dilué à une fraction volumique $\varphi = 0.40$, en rajoutant la quantité de solvant nécessaire suivant la relation (2.21) (f_A et f_B sont fixés respectivement à 1.143 et 1.192 dans notre cas comme discuté dans le paragraphe 2.1.5). Ce tube nous servira comme échantillon référence pour la préparation des autres échantillons à différentes fractions volumiques. Nous discuterons dans le chapitre 4 quantitativement les incertitudes dans la fraction volumique en comparant les résultats de la dynamique de notre système avec ceux obtenus par van Megen *et al.* pour un système monodisperse analogue.

2.2.2 Les échantillons à différentes fractions volumiques

Nous préparons par la suite différents échantillons plus concentrés dans des tubes cylindriques, de ~ 1 `cm` de diamètre, adéquats pour les mesures de diffusion de lumière. En supposant que l'état initial est donné à $\varphi = 0.40$ et en connaissant la masse des échantillons, nous centrifugeons les différents tubes pour obtenir un sédiment dense et enlevons par la suite seulement la quantité de solvant nécessaire pour obtenir la fraction volumique désirée en utilisant l'équation (2.21). Cette étape n'est pas nécessaire pour les échantillons à $\varphi < 0.40$, pour lesquels il suffit d'ajouter une quantité contrôlée de solvant. Nous mélangeons ensuite l'ensemble en utilisant un agitateur mécanique par vibration (vortex) pendant 2 à 3 heures, nous centrifugeons encore une fois pendant quelques minutes pour enlever les bulles d'air formées après l'utilisation du vortex, et enfin nous laissons les tubes dans une roue tournante à vitesse minimale (~ 5 `tr/min`)

[2] Ici et dans la suite, pour simplifier la notation, nous omettons l'indice HS dans la fraction volumique de sphères dures.

pendant plusieurs jours pour s'assurer de bien mélanger l'ensemble avant toute expérience. Les systèmes que nous étudions sont caractérisés par une dynamique lente dépendante du temps (âge du système). Pour cela, nous supposons que l'âge zéro du système, $t_w = 0$, correspond à la fin de la redispersion sur la roue. La configuration initiale de l'échantillon est supposée homogène à cet instant.

2.3 Méthode expérimentale : diffusion de la lumière

Il existe deux façons pour étudier la structure et la dynamique d'un système colloïdal avec la lumière : en visualisant directement les particules par microscopie ou en mesurant l'intensité moyenne diffusée par l'échantillon et ses fluctuations temporelles. La microscopie donne des informations dans l'espace réel, habituellement pour des volumes relativement petits, le champ de vue ayant typiquement une dimension d'environ 100 particules. La diffusion de la lumière donne des informations dans l'espace réciproque moyennées habituellement sur un volume diffusant beaucoup plus grand. Les deux méthodes sont donc complémentaires.

Dans cette section, nous décrivons brièvement la théorie de base de la diffusion de la lumière statique et dynamique [119, 120, 121] et ensuite nous présentons une méthode résolue dans le temps récemment introduite [78] qui permet d'obtenir la dynamique moyenne pour des systèmes vitreux ainsi que son évolution temporelle (vieillissement) et ses fluctuations. Nous supposons dans ce qui suit :

- que l'intensité de la lumière diffusée par le solvant est négligeable devant celle diffusée par les particules,
- que les particules diffusent faiblement la lumière pour que seulement la diffusion simple soit considérée (première approximation de Born),
- que la lumière incidente est polarisée avec un champ électrique perpendiculaire au plan de diffusion défini par les directions de propagation de la lumière incidente et diffusée,
- que les particules ont une symétrie orientationnelle de telle façon que le profil de l'indice de réfraction $n_i(r)$, de la particules i, dépend seulement de la distance radiale r du centre de la particule.

2.3.1 Diffusion de la lumière statique (Static Light Scattering, SLS)

La figure 2.7 montre la géométrie typique de diffusion de lumière par une particule quelconque. L'application des équations de Maxwell avec la première approximation de Born (diffusion simple) donne une expression de l'amplitude instantanée $\mathtt{d}E(\vec{r}_s)$ du champ électrique de la lumière diffusée par un volume élémentaire $\mathtt{d}V \ll \lambda^3$, d'indice de réfraction $n(r)$ et situé à une distance r relativement à une origine arbitraire

$$\mathtt{d}E(\vec{r}_s) \propto \frac{E_0}{\lambda^2} \frac{e^{i\left(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_s - \omega t\right)}}{r_s} \left[n(\vec{r}) - n\right] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \mathtt{d}V. \tag{2.23}$$

E_0 est l'amplitude du champ électrique de la lumière incidente, λ est la longueur d'onde dans le solvant, ω est la fréquence angulaire, n est l'indice de réfraction moyen de la suspension et r_s est la distance entre l'origine arbitraire et le détecteur. La différence entre le vecteur d'onde de la lumière diffusée $\vec{k}_S$ et incidente $\vec{k}_I$ est le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_S - \vec{k}_I$. Dans l'hypothèse de la diffusion élastique ou quasi-élastique :

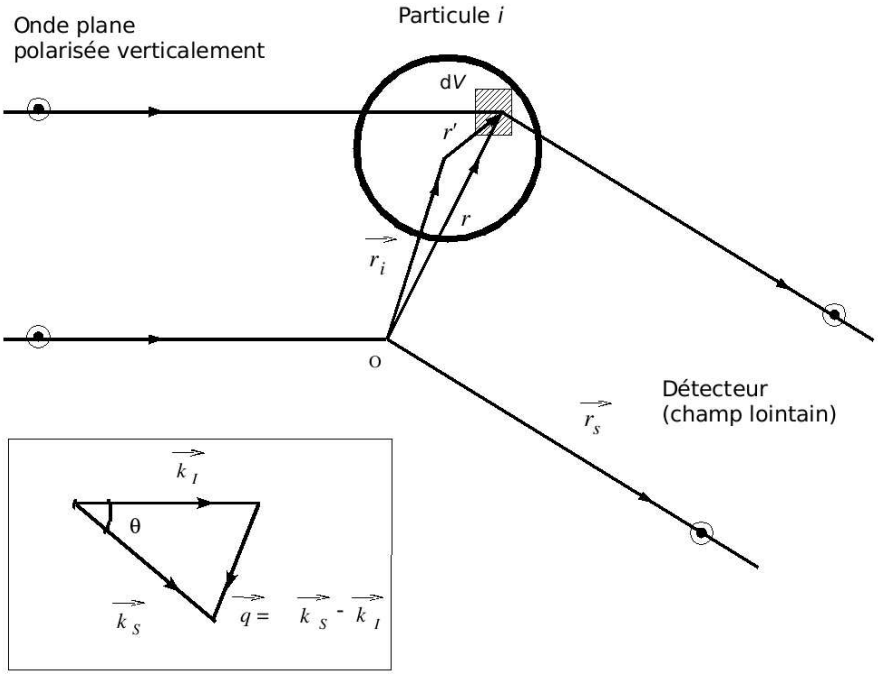


FIG. 2.7 – Schéma de la diffusion de la lumière par une particule donnée de l'échantillon. La lumière est polarisée perpendiculairement au plan de diffusion (ici, le plan de la figure). Le centre de la particule i, est à distance $\vec{r}_i$ relativement à une origine arbitraire O. La lumière diffusée selon un angle θ, qui a la même polarisation que la lumière incidente, est détectée en champ lointain. Le vecteur d'onde de diffusion $\vec{q}$ est la différence entre le vecteur d'onde diffusé $\vec{k}_S$ et incident $\vec{k}_I$.

$$|\vec{k}_S| = |\vec{k}_I|, \tag{2.24}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}, \tag{2.25}$$

où θ est l'angle de diffusion. La lumière diffusée a la forme d'une onde sphérique, avec une amplitude proportionnelle à la différence d'indice de réfraction $n(\vec{r}) - n$ et une phase $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{r})$. Il s'ensuit que l'amplitude du champ $E(q)$ de la lumière diffusée par N particules, suivant le vecteur d'onde q, peut être écrite sous la forme

$$E(q) = \sum_{i=1}^{N} E_i(q) \propto \sum_{i=1}^{N} b_i(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}, \tag{2.26}$$

avec E_i est le champ diffusé par une particule i, centrée à une position r_i, et $b_i(q)$ son amplitude donnée par

$$b_i(q) = 4\pi \int_0^\infty \mathtt{d}r\ r^2 \left[n_i(r) - n\right] \frac{\sin qr}{qr} \approx 4\pi \int_0^\infty \mathtt{d}r\ r^2 \left[n_i(r) - n_S\right] \frac{\sin qr}{qr}, \tag{2.27}$$

où n_S est l'indice de réfraction du solvant (et non plus de la suspension) et l'égalité est rigoureusement vérifiée sauf dans la limite (expérimentalement inintéressante) $q \lesssim 1/L$, où L est la taille caractéristique du volume diffusant. Dans une expérience de

SLS, on s'intéresse à la dépendance en q de l'intensité moyenne de la lumière diffusée, proportionnelle au carré du champ électrique diffusé

$$\langle I(q)\rangle \propto \left\langle |E(q)|^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \left\langle b_i(q) b_j^*(q) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right\rangle , \tag{2.28}$$

où $\langle . \rangle$ est la moyenne d'ensemble et $b_j^*(q)$ est le complexe conjugué de $b_j(q)$. L'intensité moyenne diffusée par la suspension est donc proportionnelle à $\sum_{i=1}^{N}(n_i - n_S)^2$ (voir figure 2.6).

Dans le cas de particules monodisperses, les termes $b_i(q)$ sont tous égaux et donc $b_i(q) = b(q)$. L'équation précédente se met alors sous la forme

$$\langle I(q)\rangle = N b(0)^2 P(q) S(q), \tag{2.29}$$

où $P(q)$ est le facteur de forme, lié à la forme et à la taille de la particule individuelle :

$$P(q) \equiv \left[\frac{b(q)}{b(0)}\right]^2 , \tag{2.30}$$

et $S(q)$ est le facteur de structure statique qui décrit la structure du système :

$$S(q) \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \left\langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right\rangle . \tag{2.31}$$

$S(q)$ est égal à 1 pour les suspensions diluées et présente, pour les suspensions concentrés, quelques oscillations de part et d'autre de la valeur 1 avec un premier pic centré sur la distance entre premiers voisins, suivi de quelques pics d'amplitudes de plus en plus faibles et qui tend vers 1 aux grandes distances. Le système présente donc, un pseudo-ordre à courte distance et se rapproche plutôt d'un gaz aux grandes distances. Expérimentalement, ce facteur de structure statique peut être déterminé en suivant la procédure suivante :

- préparer une suspension diluée, pour laquelle les corrélations de positions sont négligeables et par conséquent $S(q) = 1$, et mesurer ensuite l'intensité diffusée $\langle I(q)\rangle = N_0 b(0)^2 P(q)$,
- préparer une suspension concentrée et mesurer l'intensité $\langle I(q)\rangle = N b(0)^2 P(q) S(q)$,
- calculer le rapport entre les deux mesures précédentes. Cela donne une estimation de $(N/N_0)S(q)$.

Pour des sphères identiques et homogènes de diamètres σ et d'indice de réfraction n_P, l'équation (2.27) donne

$$b(q) = \sigma^3 (n_P - n) \left(\frac{3}{(q\sigma)^3}\right) \left[\sin\left(\frac{\sigma q}{2}\right) - \left(\frac{\sigma q}{2}\right)\cos\left(\frac{\sigma q}{2}\right)\right], \tag{2.32}$$

permettant d'écrire (2.30) sous la forme

$$P(q) = 9\left(\frac{\sigma q}{2}\right)^{-6} \left[\sin\left(\frac{\sigma q}{2}\right) - \left(\frac{\sigma q}{2}\right)\cos\left(\frac{\sigma q}{2}\right)\right]^2 . \tag{2.33}$$

A cause de la faible diffusion dans ces expériences, les effets des contributions extérieures sont importantes comme par exemple le bruit électronique du détecteur ou

la diffusion multiple résiduelle. Par conséquent, il est difficile de mesurer le facteur de forme pour des vecteurs d'ondes $\sigma q \geq 8$. Pour cette raison, le facteur de structure peut être mesuré jusqu'au premier pic seulement pour les sphères dures, qui se produit autour de $\sigma q \approx 7$. Cette valeur se décale légèrement avec la fraction volumique aux grandes valeur du vecteur d'onde à cause de la compaction du système. D'autres complications peuvent apparaître quand on travaille dans des conditions d'indice de réfraction ajusté où les sphères de PMMA/PHSA ne peuvent être considérées comme des objets optiquement homogènes. Plus précisement, la couche de polymère et le corps de la particule ont des indices de réfraction différents. Des interférences entre la lumière diffusée par les particules et la couche de polymères peuvent induire un facteur de forme compliqué dépendant des conditions de la suspension [122, 123]. Par exemple, une variation de l'indice de réfraction de la suspension à cause d'une légère variation de la température peut changer significativement l'intensité diffusée par le corps de la particule et la couche polymérique. Pour cela, il faut mesurer le facteur de forme dans la suspension diluée dans des conditions les plus proches possibles de celles de la suspension concentrée quand on souhaite mesurer le facteur de structure, par exemple, en travaillant exactement à la même température.

Pour des particules polydisperses, l'équation (2.28) ne peut être simplifiée à la forme (2.29) du fait que les facteurs $b_i(q)b_j^*(q)$ ne peuvent être sorti de la somme double de l'équation (2.28). Dans ce cas, nous pouvons définir le facteur de structure mesuré comme le rapport entre l'intensité diffusée par la suspension concentrée et celle diffusée par la suspension diluée, multiplié par le rapport des concentrations :

$$S(q) = \frac{N_0}{N}\frac{\langle I(q)\rangle}{\langle I^{\mathtt{dil}}(q)\rangle} = \frac{N_0}{N}\frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle b_i(q)b_j^*(q)e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}\right\rangle}{\sum_{i=1}^{N_0}\langle b_i^2(q)\rangle}, \tag{2.34}$$

qui se réduit facilement à l'équation (2.31) pour des particules identiques où $b_i(q) = b(q)$. En l'abscence de corrélations entre les amplitudes de diffusion b_i et les positions des particules (ce qui est normalement le cas), on peut "découpler" la moyenne dans l'équation 2.34 de la façon suivante

$$S(q) = \left[N\left\langle b_i^2(q)\right\rangle\right]^{-1}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle b_i(q)b_j^*(q)\right\rangle\left\langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}\right\rangle, \tag{2.35}$$

avec

$$\left\langle b_i(q)b_j^*(q)\right\rangle = \begin{cases} \langle b_i^2(q)\rangle = \langle b^2(q)\rangle & \text{pour } i=j, \\ \left\langle b_i(q)b_j^*(q)\right\rangle = \langle b(q)\rangle^2 & \text{pour } i\neq j, \end{cases} \tag{2.36}$$

et $\langle b_i^m(q)\rangle = (1/N)\sum_{i=1}^{N} b_i^m(q)$. L'équation 2.35 devient alors

$$S(q) = S_{\mathtt{incoh}}(q) + S_{\mathtt{coh}}(q), \tag{2.37}$$

une somme de la contribution incohérente ou *self* (en anglais), $S_{\mathtt{incoh}}(q)$, et de la contribution cohérente, $S_{\mathtt{coh}}(q)$, avec

$$S_{\mathtt{incoh}}(q) = 1 - \frac{\langle b(q)\rangle^2}{\langle b^2(q)\rangle}, \tag{2.38}$$

$$S_{\mathtt{coh}}(q) = \frac{\langle b(q)\rangle^2}{\langle b^2(q)\rangle}\left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}\right\rangle\right]. \tag{2.39}$$

Le terme entre crochet, qu'on notera $S_{\mathtt{mono}}(q)$, est le facteur de structure du système parfaitement monodisperse à la même densité en nombre de particules que le système polydisperse en question. En considérant le fait que l'indice de réfraction diffère légèrement d'une particule à une autre à cause de la polydispersité et probablement à cause de l'absorption de cheveux de polymères dans le corps des particules, alors l'amplitude de la lumière diffusée par une particule quelconque, $b_i(q)$, peut être écrite en la somme de deux termes, le premier correspondant à l'amplitude de diffusion moyenne et le deuxième qui correspond à l'excès de diffusion :

$$b_i(q) = \langle b(q)\rangle + \Delta b_i(q). \tag{2.40}$$

L'équation 2.35 peut s'écrire alors :

$$S(q) = \frac{\langle \Delta b^2(q)\rangle}{\langle b^2(q)\rangle} + \frac{\langle b(q)\rangle^2}{\langle b^2(q)\rangle} S_{\mathtt{mono}}(q), \tag{2.41}$$

et par conséquent, l'intensité moyenne diffusée

$$\langle I(q)\rangle = N\left(\left\langle \Delta b^2(q)\right\rangle + \langle b(q)\rangle^2 S_{\mathtt{mono}}(q)\right). \tag{2.42}$$

Le premier terme dans l'équation (2.42) constitue la partie incohérente de l'intensité diffusée et le second terme donne la partie cohérente. van Megen *et al.* [124] ont effectué des expériences de diffusion de la lumière en mesurant seulement la contribution incohérente du facteur de structure statique, et de même pour le facteur de structure dynamique, en préparant des particules monodisperses mais optiquement polydisperses et en ajustant l'indice de réfraction des particules et/ou du solvent (par le biais d'une variation de la température) de telle façon à annuler l'amplitude de diffusion moyenne, $\langle b(q)\rangle = 0$. En effet, aux minima des courbes $\langle I(T)\rangle$ (voir figure 2.6), qui se produisent dans notre cas à $T = 23.3°\mathrm{C}$, l'indice de réfraction moyen des particules est égal à l'indice de réfraction du solvant, $\langle n\rangle = n_S$, ce qui implique $\langle b(q)\rangle = 0$ et

$$\langle I(T)\rangle \propto \left\langle \Delta n^2\right\rangle \propto \left\langle \Delta b^2\right\rangle. \tag{2.43}$$

Ceci veut dire que seulement la contribution incohérente de l'intensité diffusée est présente lorsqu'on effectue des expériences à $T = 23.3°\mathrm{C}$. Dans nos expériences, nous effectuons les mesures à $T = 27°\mathrm{C}$, ce qui implique qu'en plus de la contribution incohérente, nous avons une autre contribution composée de parties incohérente et cohérente. La figure 2.8 montre l'intensité moyenne diffusée par la suspension concentrée, à la fraction volumique $\varphi = 0.5173$, mesurée après l'équilibration du système. Les valeurs de $\langle I(q)\rangle$ sont donnés en unités de $\frac{1}{N_0}\left[\sum_{i=1}^{N_0} b_i^2(q)\right]^{-1}$. L'intensité moyenne diffusée, $\langle I_m\rangle$, possède un premier pic centré autour de l'angle de diffusion $\theta \simeq 115°$, correspondant à un vecteur d'onde de module $q_m \simeq 3\times10^{-2}\ \mathtt{nm}^{-1}$ et de valeur $\langle I_m\rangle \approx 10^6$. A l'angle de diffusion $\theta = 90°$ ($q \simeq 2.5\times10^{-2}\ \mathtt{nm}^{-1}$), $\langle I_{90}\rangle \approx 2.4\times10^5$. Pour estimer combien pèse la partie incohérente par rapport à la partie cohérente, nous pouvons utiliser la relation (2.42) pour calculer le rapport de l'intensité au maximum du pic dans le facteur de structure avec l'intensité à $\theta = 90°$:

$$\frac{\langle I_m\rangle}{\langle I_{90}\rangle} = \frac{\alpha x + S_m}{x + S_{90}}, \tag{2.44}$$

avec $\alpha = (\langle b_{90}\rangle / \langle b_m\rangle)^2$, $x = \langle \Delta b^2\rangle / \langle b_{90}\rangle^2$. S_m et S_{90} sont les valeurs du facteur de structure aux pic et à l'angle 90° respectivement. La quantité qui nous interesse est la valeur de x, donnant le poid de la partie incohérente $\langle \Delta b^2\rangle$ par rapport à la partie cohérente $\langle b_{90}\rangle^2$. Nous avons négligé la dépendance en q du terme $\langle \Delta b^2\rangle$, car on s'attend que ce terme ne dépende quasiment pas du vecteur de diffusion aux petits q, $q \lesssim 1/\delta R \approx R/10$ est la largeur de la distribution des tailles des particules. La quantité α est égale aux rapport des facteurs de forme, P_{90}/P_m, où P est calculé à partir de la relation (2.33). S_m et S_{90} sont estimées à partir des résultats des simulations numériques des sphères quasi-dures que nous présenterons dans le chapitre suivant. Pour des valeurs $\alpha \simeq 0.3$, $S_m = 3.8$ et $S_{90} = 0.373$, nous obtenons $x \simeq 30\%$. En conclusion, la diffusion incohérente (la partie self) est donc largement majoritaire dans nos expériences de diffusion de la lumière à $\theta = 90°$.

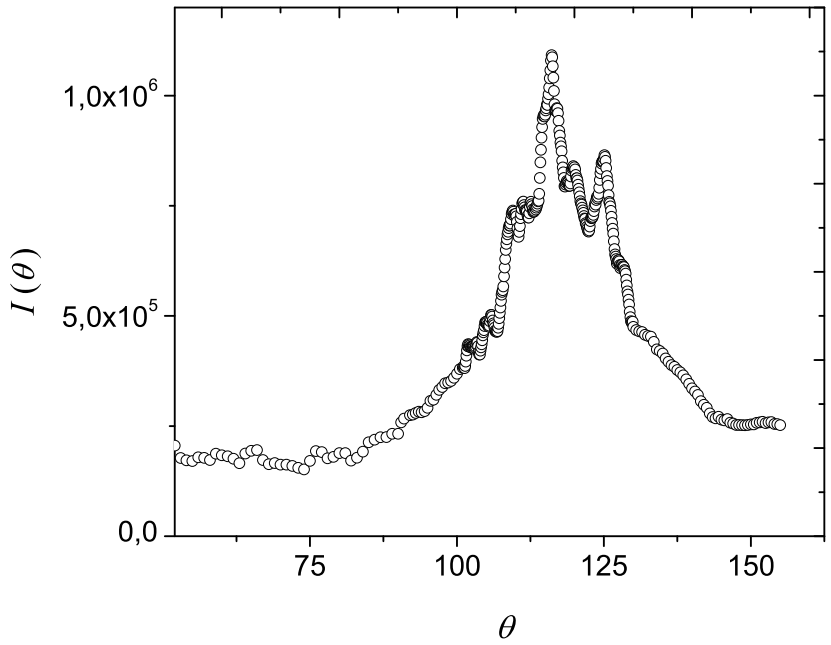


FIG. 2.8 – Intensité moyenne diffusée par une suspension concentrée, à la fraction volumique $\varphi = 0.5173$, mesurée après l'équilibration du système. Les résultats de $\langle I(q)\rangle$ sont en unités de $\left[\frac{1}{N_0}\sum_{i=1}^{N_0} b_i^2(q)\right]^{-1}$.

2.3.2 Diffusion de la lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS)

Quand de la lumière cohérente est diffusée par un ensemble de particules, il en résulte une figure d'interférences, qui sur un écran situé au champ lointain constitue une répartition aléatoire de taches claires et sombres correspondant respectivement, aux interférences constructives et destructives [125]. Ces taches sont appelées *aires de cohérence* où *speckles*. La taille angulaire d'un speckle est définie par un angle $\Delta\theta \sim \lambda/L$ où λ est la longueur d'onde de la lumière et L est la dimension transverse de l'échantillon vu du détecteur. Dans des expériences de DLS, un détecteur ayant une aire de dimension comparable ou moindre que la taille du speckle est placé loin

de l'échantillon. Le signal enregistré par le détecteur, proportionnel aux fluctuations d'intensité $I(q,t)$, est transféré vers un photo-corrélateur (typiquement une carte dédiée dans un ordinateur) qui construit la fonction de corrélation temporelle d'intensité :

$$g_2(q,\tau)|_t = \frac{\langle I(q,0)I(q,\tau)\rangle_t}{\langle I(q)\rangle_t^2}, \tag{2.45}$$

où $|_t$ désigne la moyenne temporelle. En plus des conditions décrites dans la section précédente, il est souvent supposé que le volume diffusant contienne un grand nombre de particules, que l'échelle des corrélations spatiales est suffisamment petite par rapport à la taille du système $V^{1/3}$ et qu'au cours d'une durée raisonnable de l'expérience, l'ensemble des N particules du système (ou du volume diffusant) explore l'ensemble des configurations spatiales possibles. Le système est alors ergodique et la moyenne temporelle, notée $\langle . \rangle_t$ dans l'équation (2.45), est équivalente à la moyenne d'ensemble $\langle . \rangle_E$. On écrit cette propriété sous la forme

$$g_2(q,\tau)|_t = g_2(q,\tau)|_E. \tag{2.46}$$

Une conséquence de l'ergodicité du système est que l'amplitude du champ diffusé par l'ensemble des N particules sur un point situé au champ lointain

$$E(q,t) = \sum_{i=1}^{N} b_i(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)}, \tag{2.47}$$

est une variable temporelle aléatoire gaussienne de moyenne nulle. Les propriétés de factorisation d'une telle variable permettent d'écrire la fonction de corrélation d'intensité, moyennée dans le temps, en terme de la fonction de corrélation du champ diffusé, moyennée dans l'ensemble :

$$\frac{\langle I(q,0)I(q,\tau)\rangle_t}{\langle I(q)\rangle_t^2} = 1 + c\frac{\langle E(q,0)E^*(q,\tau)\rangle_E^2}{\langle I(q)\rangle_E^2} = 1 + c\left[f(q,\tau)\right]^2, \tag{2.48}$$

où c est une constante proche de 1, déterminé principalement par le rapport entre l'aire du détecteur et la taille du speckle. Cette expression est connue sous le nom de relation de Siegert [126] donnant la fonction de diffusion intermédiaire (Intermediate Scattering Function, ISF), $f(q,\tau)$: l'une des quantités fondamentales utilisées en physique statistique pour caractériser la dynamique d'un système donné. Le champ speckle constitue la structure dans l'espace réciproque correspondant à la configuration instantanée des particules dans l'espace réel. Chaque speckle correspond à une composante de Fourier des fluctuations de densité et la diffusion de la lumière suit simplement l'évolution temporelle de son amplitude au carré. En utilisant l'équation (2.47), on peut écrire

$$\frac{\langle E(q,0)E^*(q,\tau)\rangle}{\langle I(q)\rangle} = \frac{F(q,\tau)}{S(q)} \equiv f(q,\tau), \tag{2.49}$$

où on définit, par analogie avec le facteur de structure statique $S(q)$, la fonction de diffusion intermédiaire non normalisée $F(q,\tau)$, comme

$$F(q,\tau) \equiv \left[\sum_{i=1}^{N} b_i^2(q)\right]^{-1} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \left\langle b_i(q)b_j(q)e^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(0)-\vec{r}_j(\tau)]}\right\rangle. \tag{2.50}$$

Notons alors les limites

$$\begin{cases} F(q,0) \equiv S(q); & f(q,0) = 1, \\ \lim_{\tau\to\infty} F(q,\tau) = 0; & \lim_{\tau\to\infty} f(q,\tau) = 0. \end{cases} \tag{2.51}$$

Considérons ici quelques cas particuliers. Dans le cas des suspensions diluées où les interactions entre particules sont négligeables, leurs positions ne sont pas corrélées. Ceci implique que les termes croisés ($i \neq j$) dans l'équation (2.50) sont en moyenne nulles, $S(q) = 1$ et

$$f(q,\tau) = F(q,\tau) \equiv \left[\sum_{i=1}^{N} b_i^2(q)\right]^{-1} \sum_{i=1}^{N} b_i^2(q) \left\langle e^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(0)-\vec{r}_i(\tau)]} \right\rangle . \tag{2.52}$$

Le déplacement $\vec{r}_i(0)-\vec{r}_i(\tau)$ d'une particule brownienne libre est une variable gaussienne avec une valeur carrée moyenne (MSD)

$$\left\langle [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(\tau)]^2 \right\rangle = 6D_i^l\tau, \tag{2.53}$$

où D_i^l est le coefficient de diffusion de la particule libre de diamètre σ_i, donné par

$$D_i^l = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0\sigma_i}, \tag{2.54}$$

avec η_0 la viscosité du solvant. L'équation (2.52) devient

$$f(q,\tau) \equiv \left[\sum_{i=1}^{N} b_i^2(q)\right]^{-1} \sum_{i=1}^{N} b_i^2(q) e^{-D_i^l q^2 \tau}. \tag{2.55}$$

Le développement aux temps courts de l'équation (2.55) donne

$$f(q,\tau) = 1 - \left\langle D^l \right\rangle q^2\tau + ... \tag{2.56}$$

avec

$$\left\langle D^l \right\rangle \equiv \left[\sum_{i=1}^{N} b_i^2\right]^{-1} \sum_{i=1}^{N} b_i^2 D_i^l, \tag{2.57}$$

la constante de diffusion moyennée sur la distribution de taille des particules. Dans le cas d'une suspension diluée de particules monodisperses, l'équation (2.55) se réduit alors à

$$f(q,\tau) = e^{-D^l q^2 \tau}. \tag{2.58}$$

Pour une suspension monodisperse concentrée, l'équation (2.50) se met sous la forme :

$$F(q,\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle e^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(0)-\vec{r}_j(\tau)]} \right\rangle . \tag{2.59}$$

Comme dans la section 2.3.1, il est possible de découpler la moyenne dans l'équation (2.50) [127, 124] pour donner

$$F(q,\tau) = \frac{\langle b_i(q)\rangle^2}{\langle b_i^2(q)\rangle} F_{\mathtt{coh}}(q,\tau) + \left(1 - \frac{\langle b_i(q)\rangle^2}{\langle b_i^2(q)\rangle}\right) F_s(q,\tau). \tag{2.60}$$

Le premier terme $F_{\texttt{coh}}(q,\tau)$ constitue la partie cohérente de la fonction de diffusion intermédiaire (ISF) donnée par l'équation (2.59) et le deuxième terme, $F_s(q,\tau)$, constitue la partie incohérente de la fonction corrélation (fonction d'auto-corrélation intermédiaire) :

$$F_s(q,\tau) = \left\langle e^{i\vec{q}\cdot\Delta\vec{r}_i(\tau)} \right\rangle, \tag{2.61}$$

où $\Delta\vec{r}_i(\tau)$ est le déplacement de la particule i durant le temps τ et $\langle . \rangle$ est la moyenne d'ensemble. En annulant $\langle b_i(q)\rangle$ dans l'équation (2.60), nous pouvons alors mesurer la partie incohérente de la fonction de corrélation d'intensité [124]. Rappelons que dans notre système et à $\theta = 90°$, $\frac{\langle b_i(q)\rangle^2}{\left\langle b_i^2(q)\right\rangle} \ll 1$ et donc $F(q,\tau) \approx F_s(q,\tau)$.

2.3.3 Diffusion de la lumière résolue dans le temps (Time Resolved Correlation, TRC)

Dans les expériences DLS conventionelles, le détecteur utilisé (tube photomultiplicateur ou photodiode avalanche) collecte la lumière diffusée par l'ensemble des particules à partir d'une seule aire de cohérence (speckle) et l'obtention d'une précision statistique nécessite des mesures sur des temps beaucoup plus longs que le temps typique de la relaxation τ_α du système en question (typiquement $\sim 10^3 - 10^4\tau_\alpha$). Pour les systèmes caractérisés par une dynamique lente, la condition d'ergodicité (Eq. 2.46) n'est plus vérifiée. Pour palier ce problème, on peut avoir recours à des capteurs de caméra CCD, caractérisés par une matrice de pixels, de manière à mesurer simultanément le signal de plusieurs speckles [128, 129, 130, 131]. Dans le cas des expériences à grands angles ($\theta = 90°$ dans notre cas), plusieurs vecteurs d'ondes $\vec{q}$ très proches sont sondés car le capteur CCD définit un petit angle solide centré autour de la direction de diffusion choisie. Compte tenue du nombre très grand de pixels de la caméra, l'intensité diffusée est correctement échantillonnée même si le système étudié est non-ergodique. Les différentes fonctions de corrélations peuvent être calculées sur les différents pixels possédant les mêmes propriétés statistiques des fluctuations temporelles de l'intensité (car associés à des valeurs de q très proches) pour être ensuite moyennées et donner la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)$. Le nombre suffisamment grand de speckles statistiquement indépendants (typiquement $\gtrsim 10^4$) permet d'obtenir une bonne précision sur la mesure et de réduire ainsi la durée totale de l'expérience d'un facteur égal au nombre de speckles échantillonnés. Plus précisement, la fonction de corrélation normalisée d'intensité (Eq. 2.45) se réécrit

$$g_2(\tau) = \frac{\left\langle \left\langle I_p(t) I_p(t+\tau) \right\rangle_p \right\rangle_t}{\left\langle \left\langle I_p(t) \right\rangle_p \right\rangle_t \left\langle \left\langle I_p(t+\tau) \right\rangle_p \right\rangle_t}, \tag{2.62}$$

où $I_p(t)$ est l'intensité du p-ème pixel, $\langle . \rangle_p$ est la moyenne sur tous les pixels et $\langle . \rangle_t$ est la moyenne sur la durée totale de l'expérience. En effet, l'utilisation d'une caméra CCD contenant un nombre assez grand de pixels permet d'obtenir un bon échantillonage et de ce fait, la moyenne sur le temps n'est pas strictement nécessaire. Il est donc possible, avec cette technique, d'étudier la dynamique lente de systèmes vitreux et de suivre leur évolution temporelle (phénomènes de vieillissement) sur des temps allant de quelques heures à quelques jours.

Degrés de corrélations d'intensité $c_I(t, t+\tau)$

La caméra CCD est utilisée pour acquérir, à des intervalles de temps réguliers, les figures speckles générées par les interférences des photons diffusés par l'ensemble des particules. Tout mouvement de particules au cours du temps se traduit par le changement de l'intensité des figures speckles (figure 2.9). La modification du champ speckle au cours du temps est quantifiée en introduisant les degrés de corrélations, $c_I\,(t,\tau)$, de l'intensité entre les images speckles aux temps t et $t+\tau$:

$$c_I(t,\tau) = \frac{\langle I_p(t) I_p(t+\tau)\rangle_p}{\langle I_p(t)\rangle_p \langle I_p(t+\tau)\rangle_p} - 1, \tag{2.63}$$

où $\langle . \rangle_p$ désigne la moyenne sur les différents pixels de la caméra CCD. La normalisation dans l'équation (2.63) garantit que les $c_I(t,\tau)$ ne sont pas affectés par un éventuel changement de l'intensité du laser au cours de l'expérience. La moyenne temporelle des degrés de corrélation donne le carré des fonctions de corrélation intermédiaires d'intensité (à une constante d'ordre 1 près) mesurées habituellement dans les expériences de diffusion de lumière conventionnelles

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t,\tau)\rangle_t \propto f^2(\tau), \tag{2.64}$$

où la moyenne est effectuée sur la durée de l'expérience pour une dynamique stationaire et sur des intervalles de temps $[t, t+\Delta t]$ pour les systèmes vieillissants où Δt est choisi empiriquement de façon à éviter tout changement significatif des degrés de corrélations $c_I(t,\tau)$ dû au vieillissement. La figure 2.10 montre un exemple de la fonction d'autocorrélation $g_2(\tau) - 1$ pour une suspension diluée de particules Brownienne, obtenue en

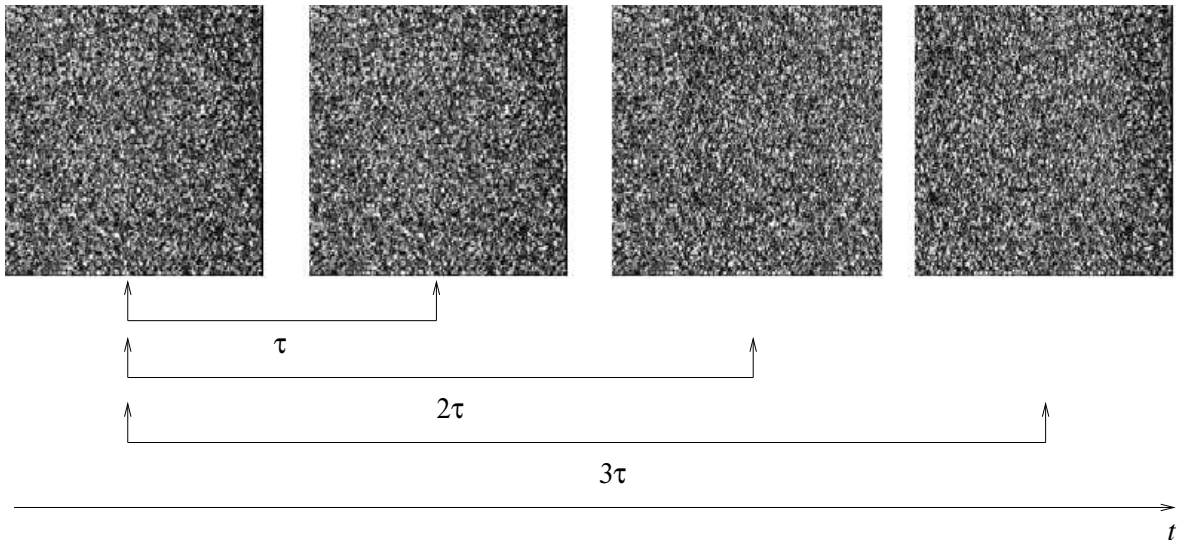


FIG. 2.9 – Images speckles enregistrées avec une caméra CCD au cours d'une expérience. Les degrés de corrélation d'intensité, $c_I(t,\tau)$, sont calculés entre les images prises à l'instant t et à l'instant $t+\tau$ et correctement normalisés pour corriger l'effet d'une possible variation de l'intensité du laser au cours de l'expérience.

moyennant dans le temps les degrés de corrélations $c_I(t,\tau)$ [99].

Notons ici quelques limitations de la technique TRC. A cause de la faible sensibilité de la caméra CCD, cette technique ne peut permettre d'étudier la dynamique de systèmes où l'intensité diffusée est faible [131]. Il faut noter aussi que le taux d'acquisition des images et le temps d'exposition de la caméra CCD limitent le plus petit retard entre deux images speckles successives à quelques milli-secondes. Enfin, le bruit électronique relatif à la caméra CCD est beaucoup plus important que celui d'un phototube.

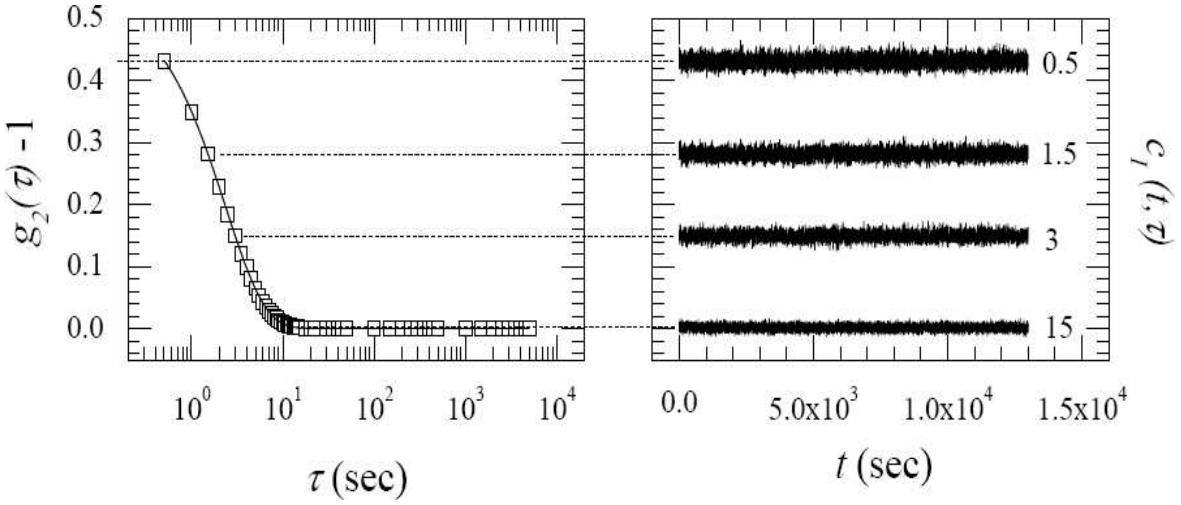
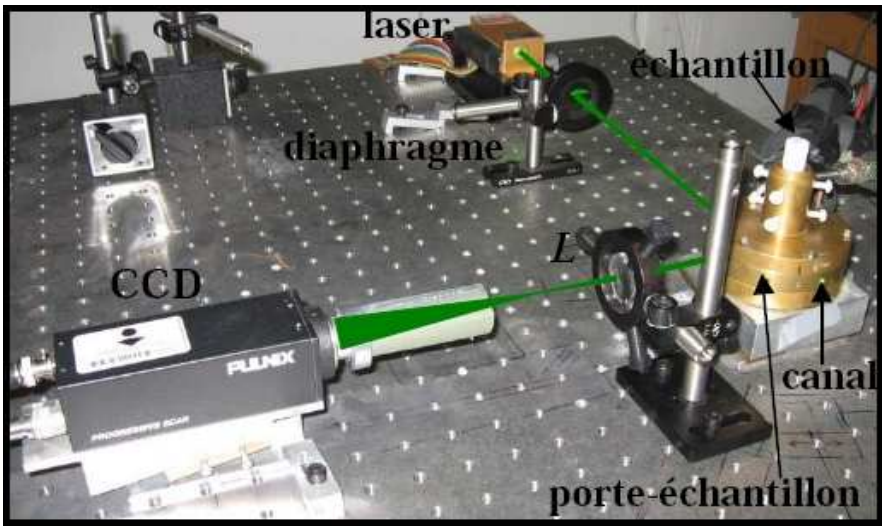


FIG. 2.10 – Fonction d'auto-corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ (figure à gauche) et degrés de corrélation $c_I(t,\tau)$ (figure à droite) dans le cas d'une suspension diluée. La fonction d'auto-corrélation d'intensité est obtenue en moyennant dans le temps les degrés de corrélations. D'après Duri (2005) [99].

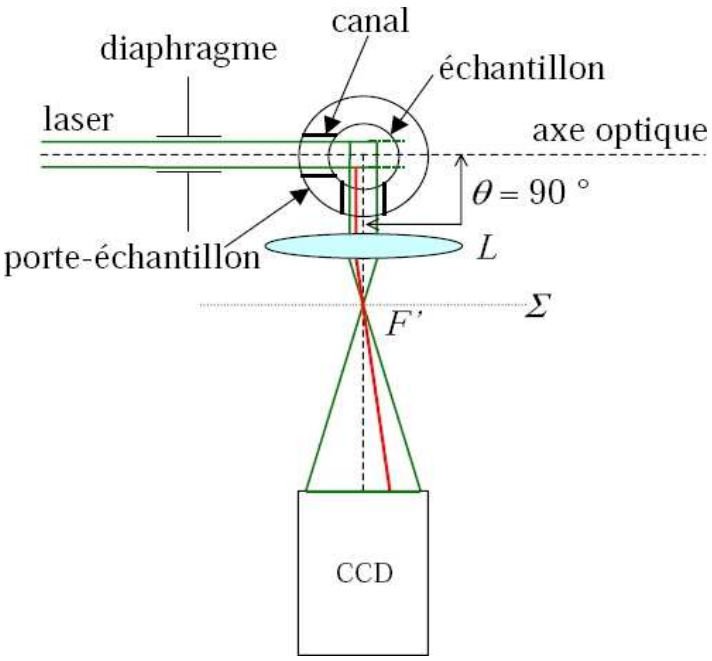
Montage expérimental

La figure 2.11 montre une photo de l'appareil de diffusion de lumière utilisant une caméra CCD et un schéma indicatif mettant en évidence le chemin du faisceau lumineux [99]. Le détecteur de la caméra est constituée de 640×484 pixels. Ce montage permet d'accéder à la dynamique lente, typiquement de $\sim 10^{-2}$ s à quelques $10^5 - 10^6$ s. La source de lumière utilisée est un laser Nd-YAG, doublé en fréquence et polarisé verticalement. La longueur d'onde dans le vide est $\lambda_0 = 532.5$ nm et la puissance maximale du laser est 150 mW. Le faisceau laser est de diamètre d'environ 1 mm. Le tube contenant l'échantillon (de diamètre $\simeq 1$ cm) est placé dans un bloc en cuivre à l'intérieur duquel circule un liquide de refroidissement, via un bain thermostaté pouvant contrôler la température durant l'expérience à ± 0.05°C.

Dans le cas des systèmes relativement moins concentrés ($\varphi \lesssim 0.50$), nous utilisons un appareil de diffusion de lumière conventionnel permettant de capturer la dynamique complète du système (typiquement 10^{-7} s $\leq \tau \leq 10$ s). Dans le cas de systèmes plus concentrés, nous obtenons la partie lente (relaxation α) avec la méthode TRC, expliquée précédemment, et la partie rapide de la dynamique (relaxation β) en appliquant la méthode *Brute Force* [132] à une mesure effectuée avec l'appareil de DLS conventionnel. Cette méthode consiste à acquérir une série de fonctions de corrélation, moyennées sur une période de temps longue devant le temps de relaxation β mais courte devant le temps caractéristique de relaxation du système τ_α, en tournant légèrement l'échantillon entre deux prises de données successives. Ceci permet d'échantillonner différentes configurations du système et donc d'obtenir une bonne moyenne d'ensemble en moyennant sur les différentes fonctions de corrélation acquises. Cette méthode permet d'améliorer l'échantillonnage et ainsi d'obtenir la partie rapide de la relaxation dans les systèmes non-ergodiques. Les données de la dynamique lente sont ensuite calibrées sur celles de la partie finale de la relaxation rapide. Cette façon de travailler nécessite une grande attention surtout quand nous travaillons avec des systèmes concentrés, évoluant dans le temps (vieillissants) et sensibles aux petites perturbations lors du déplacement de l'échantillon d'un appareil à l'autre ou lors de petites variations de la température. Pour cette raison, quand nous effectuons ce type de mesures sur des systèmes vieillissants, nous mesurons d'abord la relaxation lente avec l'appareil TRC en suivant l'évolution du système jusqu'à l'équilibre et ensuite nous déplaçons l'échantillon dans l'appareil DLS conventionnel et nous le laissons un certain temps pour éliminer l'effet de la petite perturbation dû au déplacement et enfin nous mesurons (dans les conditions les plus proches possible à celles de la TRC) la relaxation rapide avec la méthode Brute-Force.



(a)



(b)

FIG. 2.11 – (a) Photo de l'appareil de diffusion de la lumière TRC utilisant une caméra CCD, résolue spatialement pour un angle $\theta = 90°$. (b) Schéma de l'appareil de diffusion de la lumière mettant en évidence le chemin du faisceau lumineux. La configuration optique permet d'obtenir l'image du volume diffusant sur la caméra CCD. D'après Duri (2006) [99].

Fluctuations de la dynamique : susceptibilité dynamique à 4 points $\chi_4(\tau) = \mathtt{var}(c_I)$

Les fluctuations de la dynamique sont quantifiées via la fonction de corrélation à 4 points, $\chi_4(\tau)$, décrite dans le premier chapitre. Cette fonction est accessible avec la technique TRC, car elle est donnée par la variance des degrés de corrélations [76]

$$\chi_4(\tau) = \left\langle c_I(t,\tau)^2 \right\rangle_t - \left\langle c_I(t,\tau) \right\rangle_t^2 . \tag{2.65}$$

En effet, la variance des $c_I(t,\tau)$ mesure l'amplitude de ses fluctuations par rapport à sa valeur moyenne $g_2(\tau)$. En simulation numérique, $\chi_4(t)$ est définie de la même manière, une variance des fonctions de corrélation instantanées, multiplié par le nombre de particules N dans le système. Ce facteur N est omis dans les expériences. Des corrections de cette grandeur par rapport aux bruits statistiques ont été développées [133, 99]. La figure 2.12 montre un exemple de fluctuations de la dynamique calculées pour un gel colloïdal sur un intervalle de temps 280000 $s \leq t_w \leq$ 300000 s [99]. La fonction est non monotone, caractérisée par un pic centré sur le temps de relaxation structural du système à l'âge donné. La hauteur du pic est directement proportionnel au volume des régions dont la dynamique est spatialement corrélées.

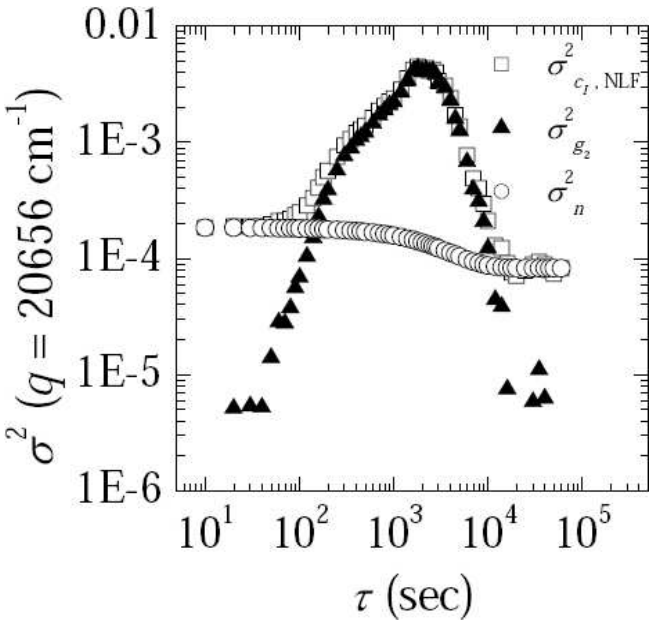


FIG. 2.12 – Variance des $c_I(t,\tau)$ pour un gel colloïdale calculée sur un intervalle de temps 280000 $s \leq t_w \leq$ 300000 s en fonction de τ pour $q = 20656\ cm^{-1}$. Carrés : variance des données brutes ; cercles : variance du bruit statistique ; triangles pleins : variance corrigée des fluctuations de la dynamique du gel. D'après Duri (2006) [99].

Chapitre 3
Simulation Dynamique Moléculaire de Sphères Quasi-Dures

Sommaire

3.1 Principe de la dynamique moléculaire 46
3.1.1 Modéliser les interactions physiques 46
3.1.2 Conditions aux limites périodiques (CLP) 47
3.1.3 Algorithme d'intégration des équations de Newton 48
3.1.4 Calcul des forces et liste des voisins 49
3.1.5 Initialisation et équilibration 50
3.1.6 Calcul des quantités moyennées 51
3.2 Dynamique moléculaire de sphères quasi-dures 53
3.2.1 Potentiel d'interaction 53
3.2.2 Équations en unités réduites 54
3.2.3 Préparation des échantillons et phase d'équilibration 55
3.2.4 Dynamique à l'équilibre : phase de production 59
3.2.5 Dynamique hors équilibre 61

Nous nous attacherons dans ce chapitre à détailler le modèle que nous utilisons et le protocole de préparation des différents échantillons dans nos simulations. Tout d'abord, nous rappellerons brièvement les principes de la dynamique moléculaire pour les liquides classiques. Ensuite, nous détaillerons le modèle de sphères quasi-dures que nous utilisons pour étudier à la fois la dynamique de systèmes concentrés à l'équilibre (dans l'ensemble micro-canonique NVE) et hors équilibre (dans l'ensemble canonique NVT).

3.1 Principe de la dynamique moléculaire

Dans les simulations de Dynamique Moléculaire (MD) [134, 135], l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction constituant un liquide classique est suivie en intégrant numériquement les équations de Newton

$$\begin{cases} m_i\vec{\gamma}_i = \vec{F}_i \ , \\ \vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N), \end{cases} \tag{3.1}$$

pour chaque particule i dans un système composé de N particules. Ici, m_i est la masse de la particule i, $\vec{\gamma}_i = d^2\vec{r}_i/dt^2$ son accélération, $\vec{F}_i$ est la force agissant sur elle due à l'interaction avec les $(N-1)$ autres particules, U est la fonction énergie potentielle du système et $\nabla_{\vec{r}_i} = \partial/\partial\vec{r}_i$ est l'opérateur dérivée par rapport à la position. Cette forme (3.1) implique la conservation de l'énergie totale du système E. La simulation se fera donc dans l'ensemble statistique micro-canonique (NVE) correspondant à un système isolé caractérisé par un nombre de particules N, un volume V et une énergie totale E fixes. La densité de probabilité dans l'espace des phases est $\delta(H(\vec{r}^{\,3N}, \vec{v}^{\,3N}) - E)$, avec $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i |\vec{v}_i|^2 + U$ l'Hamiltonien du système et δ est la fonction de Dirac qui sélectionne seulement les états d'énergie E.

3.1.1 Modéliser les interactions physiques

L'ingrédient de base dans les simulations MD est le potentiel permettant de reproduire les interactions dans le système physique. Ce potentiel est choisi en fonction du problème que l'on veut étudier et il est souvent défini en fonction des positions relatives des particules. Une forme simple est donnée par un potentiel de paires

$$U(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \tag{3.2}$$

Pour étudier les propriétés microscopiques de liquides simples, différents potentiels ont été développés. Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est l'un des plus utilisés :

$$\Phi(r) = 4\ \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}, \tag{3.3}$$

où ε, σ et r sont respectivement, l'échelle d'énergie, le diamètre et la distance entre deux particules. Ce potentiel tient compte des interactions attractives (le terme en r^{-6}) dominantes à grande distance et des interactions répulsives (le terme en r^{-12}) dominantes à faible distance. Le modèle de sphères dures est proposé pour simuler des

systèmes athermiques, caractérisés par des interactions purement répulsives de volume exclu

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r \leqslant \sigma, \\ 0 & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \tag{3.4}$$

Dans nos simulations, nous allons utiliser un potentiel qui est à la fois continu (comme le potentiel de Lennard-Jones) mais suffisamment abrupt pour bien décrire les sphères dures.

3.1.2 Conditions aux limites périodiques (CLP)

En MD, on simule un nombre fini de particules (de quelques centaines à quelques milliers). Afin de réaliser des simulations réalistes qui peuvent être confrontées à l'expérience, nous devons nous affranchir de la taille finie de nos systèmes et par conséquent des effets de surface. Si l'on ne fait rien, le système se termine abruptement aux bords et les particules proches de la surface ont moins de voisines que celles du volume : le système est donc hétérogène. Des conditions aux limites périodiques sont ainsi utilisées pour éliminer ces effets. La boîte est dupliquée à l'infini par une translation rigide dans toutes les directions cartésiennes. Toutes ces images évoluent ensemble et seule la boîte principale est représentée dans le programme. Une particule i de la boîte n'interagit pas seulement avec les autres particules de la même boîte mais aussi avec leurs images dans les boîtes voisines. On peut donc voir que les effets des surfaces sont virtuellement éliminés car il n'y a plus à proprement parler de bords : le système est désormais homogène.

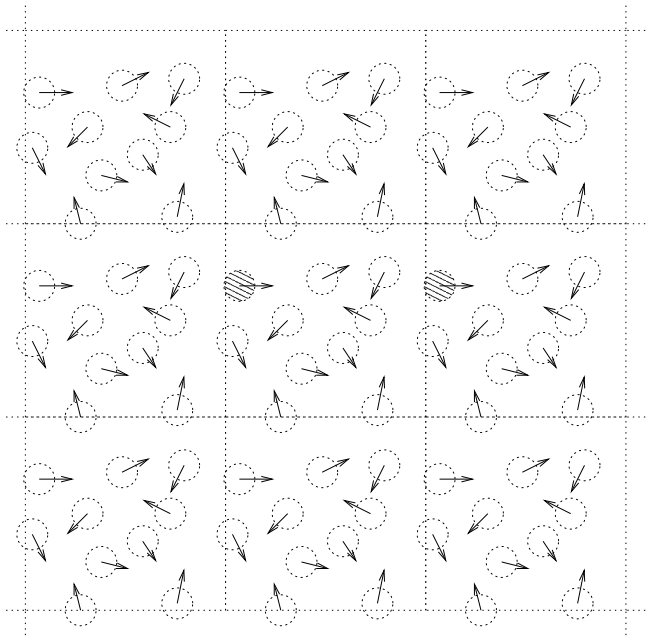


FIG. 3.1 – Conditions aux limites périodiques représentées en 2 dimensions. La boîte principale est dupliquée dans toutes les directions de l'espace. Si une particule sort d'un coté de la boîte, son image rentre de l'autre coté (particules hachurées).

3.1.3 Algorithme d'intégration des équations de Newton

La machine de base de la dynamique moléculaire est l'algorithme d'intégration des équations du mouvement. Celui-ci est basé sur la méthode des différences finies ; le temps est discrétisé et dt est le pas d'intégration. Connaissant les positions des particules et leurs vitesses à l'instant t, le schéma d'intégration donne les mêmes quantités au temps suivant $t+dt$. En itérant la procédure, l'évolution temporelle du système peut être suivie aux temps longs. L'enjeu numérique est donc d'obtenir un bon compromis entre une discrétisation fidèle des équations du mouvement, nécessitant un petit pas de temps dt, et une intégration efficace permettant de simuler les temps les plus longs possibles.

L'une des méthodes d'intégration les plus populaires pour la MD est l'*algorithme de Verlet* [136]. L'idée de base est d'écrire deux développements de Taylor à l'ordre 3 pour les positions à $t - dt$ et $t + dt$:

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t-dt) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}\vec{\gamma}_i(t)dt^2 - \frac{1}{6}\vec{\gamma}'_i(t)dt^3 + O(dt^4), \\ \\ \vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}\vec{\gamma}_i(t)dt^2 + \frac{1}{6}\vec{\gamma}'_i(t)dt^3 + O(dt^4), \end{cases} \tag{3.5}$$

où $\vec{v}_i(t)$ sont les vitesses, $\vec{\gamma}_i(t) = (1/m_i)\vec{F}_i(t)$ les accélérations et $\vec{\gamma}'_i(t)$ les dérivées troisièmes des positions. L'addition de ces deux équations donne :

$$\vec{r}_i(t+dt) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-dt) + \vec{\gamma}_i(t)dt^2 + O(dt^4). \tag{3.6}$$

Le calcul de la nouvelle position, quand le système évolue de dt, est effectué avec une précision de l'ordre de $(dt)^4$. L'algorithme est simple à implémenter et stable, expliquant sa grande popularité. Le problème avec cette version est que les vitesses ne sont pas générées directement. Leur calcul est quelquefois utile pour la mesure de l'énergie cinétique et surtout pour vérifier la conservation de l'énergie totale. Les vitesses sont calculées à partir des positions en utilisant :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+dt) - \vec{r}_i(t-dt)}{2dt}. \tag{3.7}$$

L'erreur associée à cette expression est de l'ordre de $(dt)^2$.

L'algorithme *velocity Verlet* corrige le défaut dans l'algorithme de Verlet, à savoir la définition des vitesses [137]. Celui-ci donne les positions et les vitesses au même instant $t + dt$ à partir des positions et des vitesses à l'instant t :

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}\vec{\gamma}_i(t)dt^2, \\ \\ \vec{v}_i(t+dt) = \vec{v}_i(t) + \dfrac{\vec{\gamma}_i(t) + \vec{\gamma}_i(t+dt)}{2}\, dt. \end{cases} \tag{3.8}$$

En pratique, ces deux équations sont obtenues en deux étapes. Premièrement, on évalue les vitesses à l'instant $t + dt/2$ en utilisant les forces et les vitesses à l'instant t :

$$\vec{v}_i(t + \frac{dt}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\vec{\gamma}_i(t)dt. \tag{3.9}$$

Cela est suffisant pour calculer les positions à l'instant $t + dt$:

$$\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{dt}{2})dt. \tag{3.10}$$

Ensuite, en utilisant les forces et les accélérations calculées à partir de ces nouvelles positions, on évalue les vitesses au temps $t + dt$:

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t + \frac{dt}{2}) + \frac{1}{2}\vec{\gamma}_i(t + dt)dt, \tag{3.11}$$

dont on peut déduire l'énergie cinétique à l'instant $t+dt$, alors que l'énergie potentielle est calculée simplement à partir des positions des particules. Ici les trajectoires sont calculées avec la même précision que dans l'algorithme de Verlet et les vitesses avec une précision de l'ordre de $(dt)^3$.

3.1.4 Calcul des forces et liste des voisins

Le calcul des forces dans la MD est l'opération la plus coûteuse en temps de calcul : la force agissant sur chaque particule i nécessite à priori le calcul des $(N-1)$ contributions provenant de l'interaction avec les autres particules. Pour un potentiel à courte portée, il est possible de tronquer ce potentiel à une distance finie R_c, appelé *rayon de troncature*, limitant ainsi le calcul de la force seulement aux particules entourant la particule i dans une sphère de rayon R_c. Notons qu'une simple troncature du potentiel induit un saut dans l'énergie et cela peut briser la conservation de l'énergie. Pour éviter ce problème, le potentiel est décalé de la valeur à R_c :

$$U(r) = \begin{cases} \Phi(r) - \Phi(R_c) & \text{si } r \leq R_c, \\ 0 & \text{si } r > R_c. \end{cases} \tag{3.12}$$

Cette opération est simple à programmer et permet de rendre les calculs moins coûteux. Cependant, le temps pour examiner toutes les séparations de paires, pour en choisir seulement les particules qui se trouvent dans la sphère de troncature, est proportionnel au nombre de paires distinctes $N(N-1)/2$, rendant les calculs longs. Quelques économies sont possible en utilisant des listes de proches voisins pour chaque particule. Pour cela et pour éviter de rechercher les voisins potentiels de chaque particule à chaque pas de temps de la dynamique, la sphère de troncature R_c est entourée d'une épaisseur de peau R_{skin}, donnant lieu à une sphère des voisins de rayon $R_{liste} = R_c + R_{skin}$ (figure 3.2). Connaissant la liste des voisins pour chaque particule durant la simulation, le temps nécessaire pour rechercher ces voisins potentiels est maintenant proportionnel à $N(n-1)/2$, où n est le nombre moyen de particules se trouvant dans la sphère de rayon R_{liste}. La valeur de R_{liste} doit être fixée de manière précise dans la simulation et la liste des voisins est actualisée de temps en temps en tenant compte des déplacements des particules. Si R_{liste} est important, la recherche des voisins prendra plus de temps car celle-ci contiendra beaucoup de particules. A l'inverse, si R_{liste} est trop petit, il faudra actualiser la liste des voisins trop fréquemment.

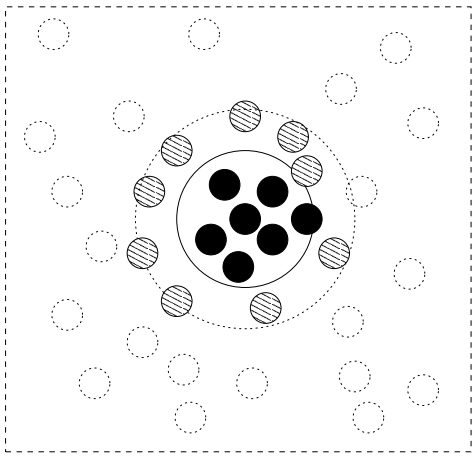


FIG. 3.2 – Sphère de troncature du potentiel (ligne en continu qui contient les particules noires) et sphère de voisins (ligne en pointillés qui contient, en plus des particules noires, les particules hachurées). La liste des voisins est actualisée de temps en temps dans la simulation en tenant compte des déplacements des particules.

3.1.5 Initialisation et équilibration

Pour commencer une simulation, on doit définir la boîte MD et assigner des positions et des vitesses initiales pour chaque particule. Deux manières différentes pour effectuer cette opération sont possibles. Les positions sont définies dans un réseau cristallin et les vitesses sont prises nulles ou selon une distribution Maxwellienne. Une autre possibilité est de prendre les positions et les vitesses initiales de la dernière configuration de la dernière simulation effectuée. Cette méthode est souvent utilisée quand plusieurs simulations de production sont envisagées. Si l'on veut mesurer à différentes températures, par exemple, on peut procéder avec une chaîne de simulations, où l'état initial pour chaque T est pris comme le point final de la simulation précédente à T' (plus faible si on chauffe, plus haute si on refroidit). On peut aussi mesurer à différentes densités. De manière standard et pour un nombre de particules N fixe, la densité du système peut être contrôlée simplement par le choix de la taille de la boîte L ; $\varrho = N/L^3$. On peut donc calibrer le volume et les positions des particules au cours de la simulation pour atteindre la densité que l'on veut. Le changement du volume doit être modeste, de l'ordre de quelques pourcents, pour éviter le chevauchement entre les particules.

Une fois l'état initial défini, on introduit un bain thermique pour amener le système vers son nouvel état d'équilibre. Cela peut se faire en assignant aux particules, tous les n_p pas de temps de la simulation, de nouvelles vitesses selon une distribution Maxwellienne ajustée à la température T. Il faut noter que dans ce cas, le système acquiert un faible moment total linéaire, correspondant au déplacement global du système. Il est donc pratique de soustraire cette composante des vitesses de chaque particule pour opérer dans les conditions de moment total nul. Si on considère une certaine quantité physique A, elle atteint généralement sa valeur d'équilibre A_0 suivant

$$\langle A(t)\rangle = A_0 + f(t/\tau_\alpha), \tag{3.13}$$

où f est une fonction du temps t et du temps caractéristique τ_α du système telle que $\lim f(t/\tau_\alpha) \to 0$ quand $t/\tau_\alpha \to \infty$ et $\langle A(t)\rangle$ désigne l'évolution moyenne de l'observable

A. Ce temps τ_α est déterminé par des mesures de fonctions de corrélations dynamiques, et il est donc important de vérifier à posteriori que l'équilibration du système avait été faite sur une durée assez longue.

3.1.6 Calcul des quantités moyennées

Mesurer une quantité moyenne en dynamique moléculaire veut dire réaliser une moyenne sur les différentes trajectoires et souvent sur plusieurs configurations indépendantes. Si on considère une quantité physique

$$A(t) = A(\vec{r}_1(t), ..., \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), ..., \vec{v}_N(t)), \tag{3.14}$$

sa valeur moyenne est donnée par

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_{conf}} \sum_{n=1}^{n_{conf}} A_n(t), \tag{3.15}$$

où $A_n(t)$ est la valeur de $A(t)$ dans la configuration n du système et n_{conf} est le nombre de configurations utilisées. Les quantités communément mesurées sont l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, l'énergie totale, la température, la pression, les fonctions de corrélation statique et dynamiques et les déplacements carrés moyens que nous définissons ci-dessous.

Énergies

L'énergie potentielle moyenne est donnée par

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \Phi(|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)|) \right\rangle, \tag{3.16}$$

et l'énergie cinétique moyenne par :

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i \left(\vec{v}_i(t)\right)^2 \right\rangle. \tag{3.17}$$

L'énergie totale $E = E_c + U$ est conservée dans une dynamique Newtonienne. L'énergie cinétique et l'énergie potentielle fluctuent au cours de la simulation pour garder constante l'énergie totale. Cependant, de faibles fluctuations de cette quantité existent à cause des erreurs dans l'algorithme d'intégration et qui peuvent être réduites davantage par la diminution du pas de temps de la dynamique dt.

Température

La température est directement reliée à l'énergie cinétique par la formule d'équipartition, assignant une énergie cinétique moyenne $k_B T/2$ (k_B est la constante de Boltzmann) par degré de liberté :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T. \tag{3.18}$$

Pression

La mesure de la pression dans la MD est basée sur la fonction viriel

$$W(\vec{r}_1(t), ..., \vec{r}_N(t)) = \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{\,tot}, \tag{3.19}$$

où $\vec{F}_i^{\,tot}$ est la force totale agissant sur la particule i. Le résultat est connu sous le nom de *l'équation de viriel*

$$P = \frac{1}{V}\left(Nk_BT - \frac{1}{3}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle\right), \tag{3.20}$$

où les deux termes de droite correspondent, respectivement, à la pression cinétique et à la pression potentielle. Les quantités instantanées $U(t)$, $E_c(t)$, $E(t)$, $T(t)$ et $P(t)$ sont données par des relations analogues aux précédentes mais sans prendre la moyenne d'ensemble.

Fonctions de corrélations et Déplacement carré moyen

Les informations structurales sont données par la fonction de corrélation statique (*facteur de structure statique*) :

$$S(q) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle. \tag{3.21}$$

Cette quantité est très utile pour le contrôle du système au cours de la simulation, par exemple, pour vérifier si le système cristallise au cours de la dynamique.

La fonction d'auto-corrélation intermédiaire est donnée par

$$f_s(q,t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))} \right\rangle, \tag{3.22}$$

ce qui nous informe sur le *temps de relaxation* τ_α du système. En pratique, $S(q)$ et $f_s(q,t)$ sont aussi moyennées sur un certain nombre de vecteurs d'ondes dont le module est compris entre $q - \delta q$ et $q + \delta q$ pour avoir une meilleure statistique.

Le déplacement carré moyen (MSD) est donné par

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \left(|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2\right) \right\rangle; \tag{3.23}$$

il contient des informations sur la diffusivité des particules. Le coefficient de diffusion D est donné par

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\Delta r^2(t). \tag{3.24}$$

3.2 Dynamique moléculaire de sphères quasi-dures

3.2.1 Potentiel d'interaction

Nous simulons un système polydisperse composé de $N = 864$ particules dans une boîte cubique, de volume $V = L^3$, interagissant avec un potentiel purement répulsif (figure 3.3) de la forme

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{36}, \tag{3.25}$$

où ε est l'échelle d'énergie, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; avec σ_i et σ_j les diamètres des particules i et j et r_{ij} est la distance qui les sépare. Cette forme du potentiel est une approximation continue du potentiel de sphères dures [28, 138, 139, 140, 141] et le système peut être comprimé à des densités plus élevées. Les paramètres de contrôle pour ce type de système sont la densité des particules $\varrho = N/V$ et la température T.

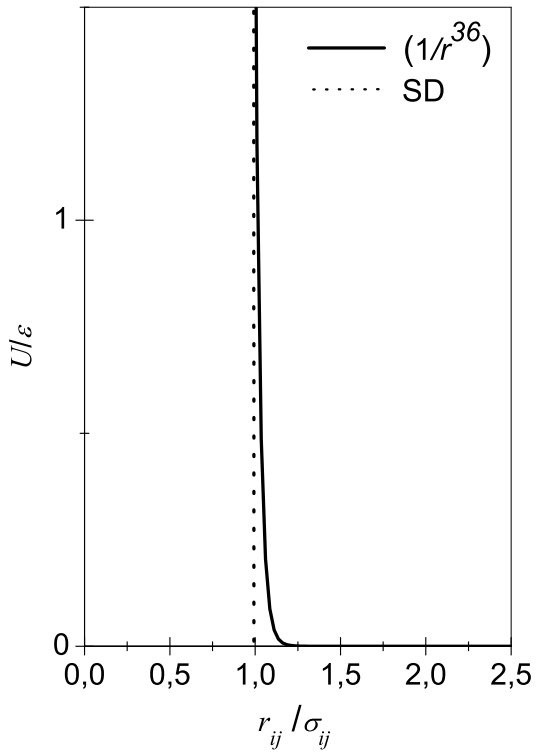


FIG. 3.3 – Potentiel répulsif pour des sphères quasi-dures comparé à celui des sphères dures (SD).

En se basant sur les propriétés d'échelle d'un potentiel en loi de puissance, Hansen et McDonald [142] ont montré que toutes les propriétés d'équilibre de ces systèmes dépendent en fait d'un seul paramètre de couplage donné par :

$$\Gamma = \varrho \, T^{-1/12}. \tag{3.26}$$

Dans la suite de nos simulations, nous varions Γ en variant la densité des particules et en gardant la température fixe. Pour cette raison, nous ne parlerons que de la frac-

tion volumique $\varphi = \pi \langle \sigma_i^3 \rangle / 6L^3$, où $\langle . \rangle$ désigne la moyenne sur la distribution de taille des particules. Pour éviter les fluctuations de la fraction volumique d'une simulation à l'autre, nous choisissons une distribution plate de diamètres de 0.9 à 1.1, telle que $\sigma_i = 0.9 + 0.2 \left(\frac{i-1}{N-1}\right)$, conduisant à une polydispersité $\left(\langle \sigma_i^2 \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2\right)^{1/2} / \langle \sigma_i \rangle \sim 6\%$. Cependant, avec ce choix de la valeur de la polydispersité, le système peut cristalliser lorsque la fraction volumique des particules augmente au dessus de la fraction volumique de fusion φ_f (0.494 pour les sphères dures monodisperse). Par conséquent, il ne peut être utilisé pour l'étude des propriétés dynamiques et statiques. Des travaux théoriques effectués pour comprendre la transition de phase dans les systèmes polydisperse de sphères dures [109, 110, 143, 111] ont permis de conclure que la transition liquide-cristal peut tolérer des polydispersités inférieures à 10%. Au-delà de cette valeur, le système ne cristallise pas [144]. Voigtmann et *al.* [28] qui ont étudié le même système ($N = 1000$) avec le même potentiel (Eq.3.3), ont mentionné qu'avec ce choix de la valeur de la polydispersité (6%), quelques échantillons à hautes fractions volumiques montrent une tendance à la cristallisation. Dans nos simulations, plus de 50% des échantillons cristallisent à des fractions volumiques supérieures à $\varphi = 0.58$ sur les fenêtres de temps des simulations. Nous effectuons alors plusieurs simulations pour chaque système et nous exploiterons seulement celles qui n'ont pas présenté de cristallisation.

Dans la partie du travail que nous consacrons à l'étude des systèmes hors équilibre, le système évoluera au cours du temps et par conséquent, l'invariance par translation dans le temps n'est plus respectée. Cela implique un manque de statistiques dans les quantités que nous mesurons puisque nous ne moyennons pas dans le temps, comme nous le faisons dans les simulations à l'équilibre. Pour cette raison, nous réalisons des simulations avec un nombre de particules $N = 4000$, plus élevé que dans les simulations à l'équilibre, pour avoir une meilleure statistique. Cependant, en augmentant le nombre de particules (ici d'un facteur d'environ 4), nous avons 4 fois plus de chances que nos échantillons cristallisent (nous rappelons que plus de la moitié des échantillons avec $N = 864$ particules qui cristallisent à des fractions volumiques élevées). En effet, en travaillant avec 4000 particules et en gardant la même polydispersité (6%), tous les échantillons cristallisent au cours du temps pour des fractions volumique supérieures à 0.57. Pour cette raison, nous augmentons le facteur désordre en tailles des particules en choisissant une distributions de diamètres de 0.8 à 1.2, fixant la polydispersité à environ 12%.

3.2.2 Équations en unités réduites

Dans ce qui suit, toutes les quantités physiques sont exprimées en unités réduites : $\sigma = \langle \sigma_i \rangle$ pour les unités de longueurs, ε pour l'unité d'énergie et m pour l'unité de masse. On écrit alors

$$r_{ij}^* = \frac{r_{ij}}{\sigma}, \quad T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}. \tag{3.27}$$

Le potentiel d'interaction peut s'écrire

$$U^*(r_{ij}^*) = \frac{U(r_{ij})}{\varepsilon} = \left(\frac{1}{r_{ij}^*}\right)^{36}. \tag{3.28}$$

En tenant compte de l'équation (3.8) donnant les déplacements des particules au cours du temps et de la vitesse thermique $v_{th} = \sqrt{k_B T/m}$, les temps sont exprimés en unités

de τ_0, telles que :

$$t^* = \frac{t}{\tau_0} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}\,\frac{t}{\sigma}, \tag{3.29}$$

Nous fixons la vitesse thermique dans nos simulations à $1/\sqrt{3}$ et la température à $1/3$ comme dans [28]. L'équation de Newton est donnée par :

$$\frac{d^2\vec{r}_i{}^*}{dt^{*2}} = 36\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{1}{\vec{r}_{ij}^{\,*}}\right)^{37}. \tag{3.30}$$

3.2.3 Préparation des échantillons et phase d'équilibration

Pour commencer les simulations, nous allons d'abord préparer un échantillon dans une phase liquide diluée. Nous commençons alors d'une configuration cristalline à faible fraction volumique et nous assignons aux particules des vitesses tirées au hasard suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Ensuite, nous appliquons un bain thermique et nous équilibrons le système. Cet échantillon va nous servir par la suite comme point de départ pour la préparation des échantillons plus concentrés.

Échantillon dilué

Pour la configuration initiale, nous fixons la fraction volumique à $\varphi = 0.50$ et nous définissons les positions selon une structure cristalline CFC. Les vitesses sont prises suivant une distribution Maxwellienne de la forme

$$P(\vec{v}_i)d\vec{v}_i = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv_i^2/2k_BT}d\vec{v}_i, \tag{3.31}$$

que l'on peut ajuster pour obtenir la température désirée T via le théorème d'équipartition (Eq.3.18). Le système ainsi construit n'est pas dans son état d'équilibre. Nous réalisons alors une équilibration sur un temps suffisant afin de fondre le cristal initial et obtenir un liquide à l'équilibre. Pour cela, nous laissons diffuser les particules pendant 4×10^5 pas de dynamique moléculaire, avec un pas d'intégration $dt = 0.01$, tout en remplaçant les vitesses, tous les n_p pas de temps, par de nouvelles vitesses tirées aléatoirement à partir de la distribution précédente. Notons que pour un système bien équilibré, le choix de n_p n'a aucune influence dans la simulation. A cette fraction volumique, le système atteint son état d'équilibre au bout de quelques pas de temps de la dynamique. A ce moment là, nous enregistrons quelques configurations indépendantes (positions et vitesses) tous les 1000 pas de temps, qui nous servirons par la suite pour la préparation des échantillons à différentes fractions volumiques. La figure 3.4 montre l'évolution des énergies cinétique, potentielle et totale durant cette phase d'équilibration à la température T. Les énergies potentielle et totale du système augmentent au cours du temps lorsque le cristal fond et atteint au bout de quelques temps (environ 1000) une valeur stationaire. En mesurant les facteurs de structures statiques et en regardant les clichés des particules à différents temps de la simulation (figure 3.5), nous nous assurons que la phase liquide a bien été obtenue.

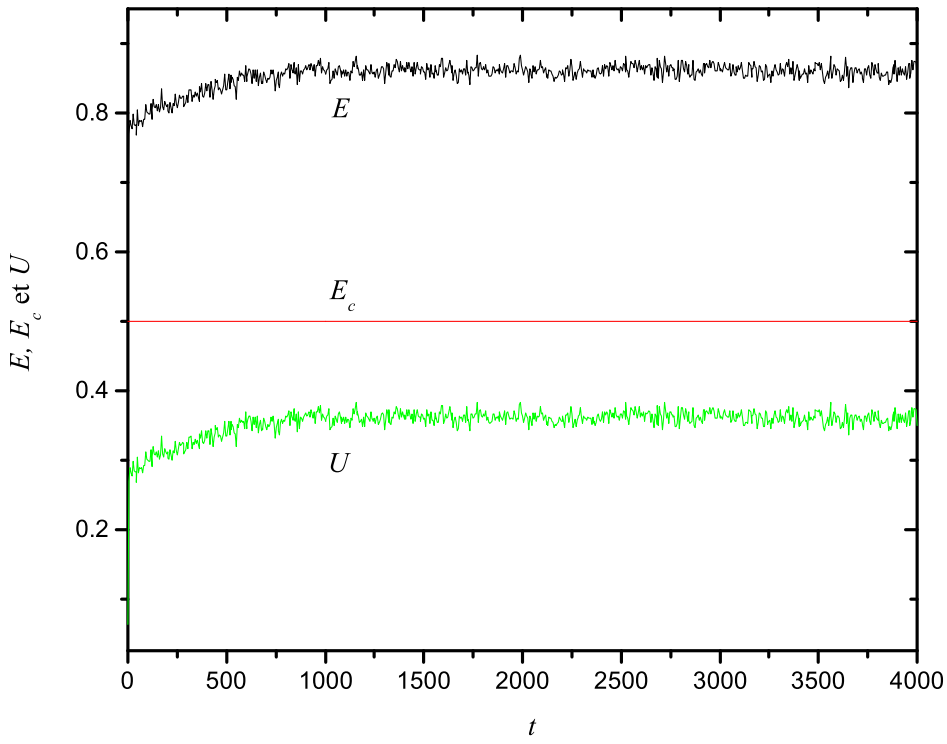
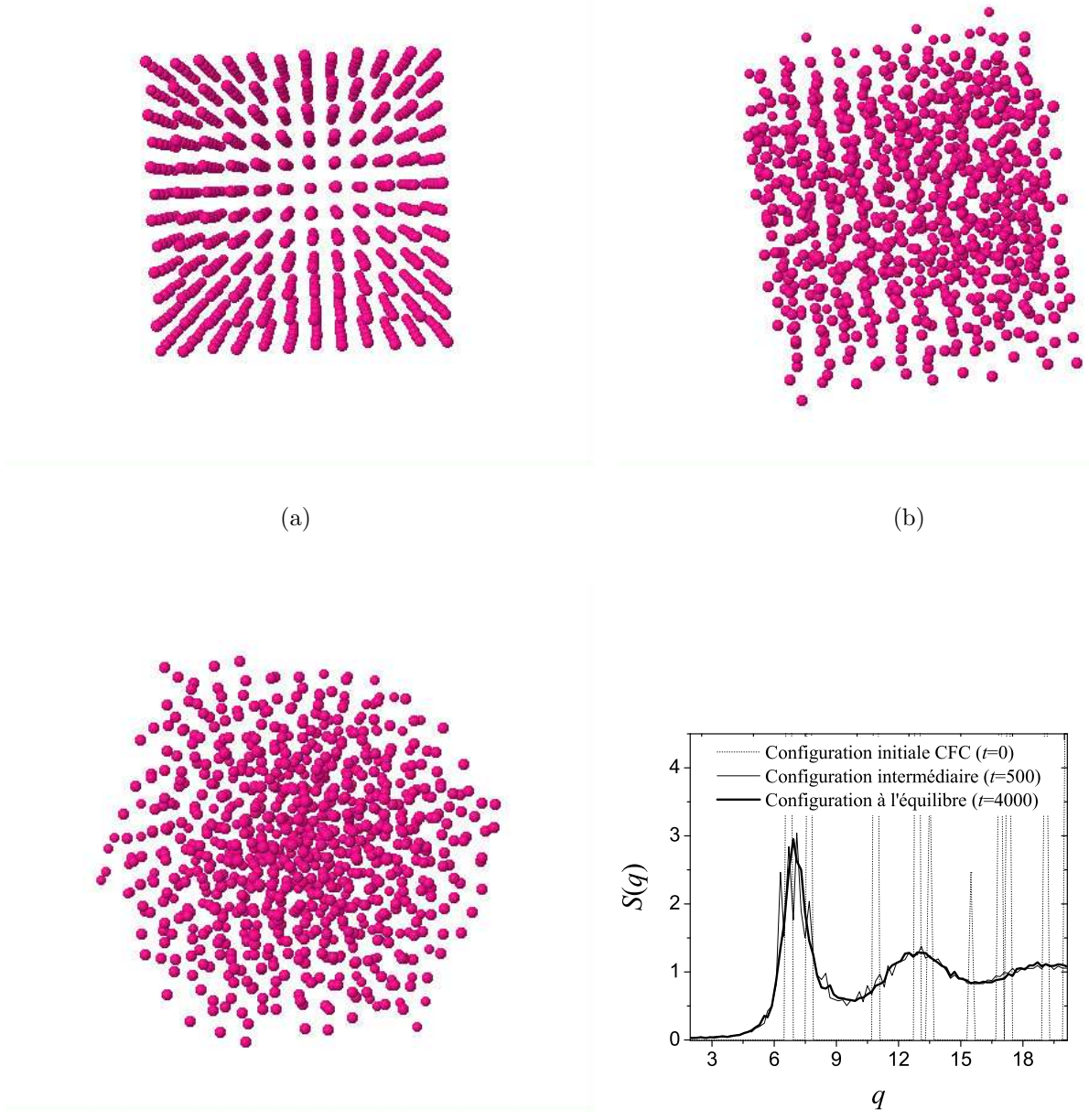


FIG. 3.4 – Préparation de l'échantillon dilué à la fraction volumique $\varphi = 0.50$. Initialement, les particules sont disposées selon un réseau cristallin et les vitesses sont tirées aléatoirement d'une distribution Maxwellienne. Ensuite, les particules sont laissées diffuser pendant $t = 4000$ en assignant, de temps en temps, de nouvelles vitesses selon la distribution Maxwellienne ajustées à la température désirée T.



(a) (b)

(c) (d)

FIG. 3.5 – Clichés et facteurs de structures statiques pour l'échantillon initial ($\varphi = 0.50$) à différents temps. (a) configuration initiale en CFC ($t = 0$). (b) configuration au temps intermédiaire avant le régime stationaire ($t = 500$). (c) configuration en fin de phase d'équilibration ($t = 4000$). (d) $S(q)$ pour les trois configurations.

Échantillons à différentes fractions volumiques

A partir des configurations indépendantes enregistrées, nous préparons, par *compression*, différents échantillons à différentes fractions volumiques ($\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$, $\varphi = 0.58$, $\varphi = 0.585$, $\varphi = 0.587$ et $\varphi = 0.592$ dans ce travail).

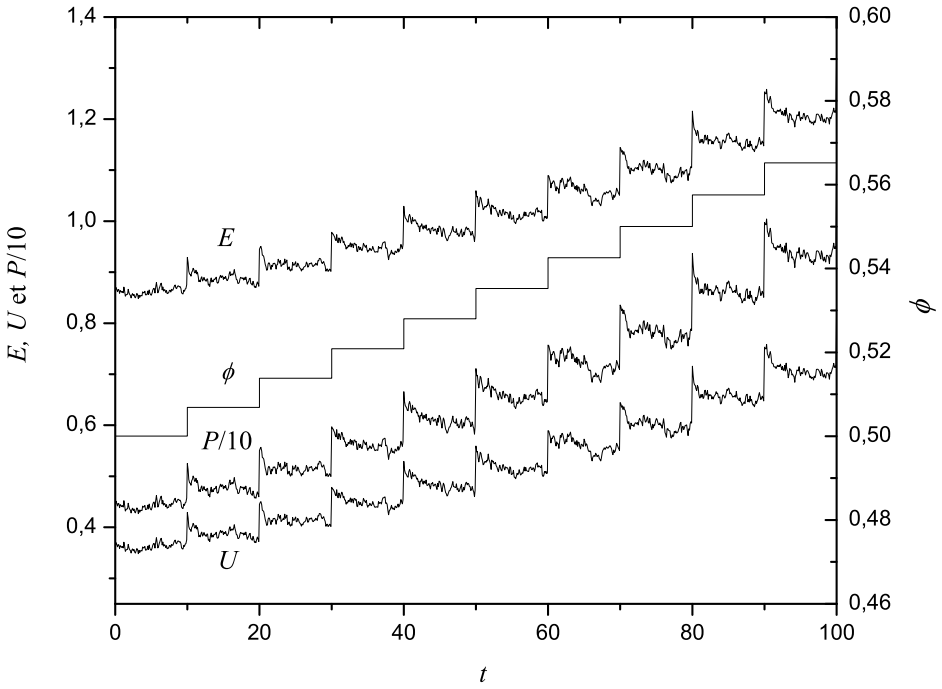


FIG. 3.6 – Évolution des énergies et de la pression lors de la compression de l'une des configurations équilibrées et initialement à $\varphi = 0.50$.

La méthode consiste à réaliser en dehors du programme principal des compressions, tous les n_{compr} pas de temps, en recalibrant les positions et la taille de la boîte suivant :

$$\vec{r}_i(t' = k\ t_{compr}) = \alpha\ \vec{r}_i(t), \quad L(t' = k\ t_{compr}) = \alpha\ L(t), \tag{3.32}$$

avec α un facteur proche de 1 (< 1 pour une compression) et k un entier. Le coefficient de compression doit être faible pour éviter le chevauchement entre les particules (de l'ordre de quelques pourcents dans nos simulations). La figure 3.6 montre l'évolution des énergies, de la pression du système au cours de la compression de l'une des configurations et des fractions volumiques correspondantes à chaque étape. A chaque compression, nous laissons un laps de temps ($t = 10$ dans ce cas) à l'échantillon pour relaxer avant une nouvelle compression. Lors de la compression, le système gagne de l'énergie et s'éloigne davantage de son état d'équilibre. Comme auparavant, nous réalisons une équilibration pour chacun des échantillons ainsi préparés sur des temps beaucoup plus longs dépendant de la fraction volumique du système. Le système évoluera au cours du temps vers un état d'équilibre, en diminuant son énergie pour atteindre au bout d'un certain temps une valeur stationaire. Cependant, ce temps d'équilibration n'est pas connu à l'avance pour une fraction volumique donnée. Pour cette raison, nous réa-

lisons cette phase tout en enregistrant, de temps en temps, les configurations pour une éventuelle phase d'équilibration supplémentaire, si nécessaire.

Au cours de cette phase, le système peut quand même se réorganiser dans une structure cristalline, une situation de plus faible énergie. La figure 3.7 montre 10 simulations d'équilibration sur une fenêtre de temps de 5.10^4 pour un échantillon concentré à la fraction volumique $\varphi = 0.585$ dont une des simulations a cristallisé au cours du temps. L'énergie potentielle s'éloigne brusquement de sa valeur moyenne et nous voyons apparaître des pics de Bragg dans les facteurs de structures statiques (cf. l'encart dans la figure 3.7).

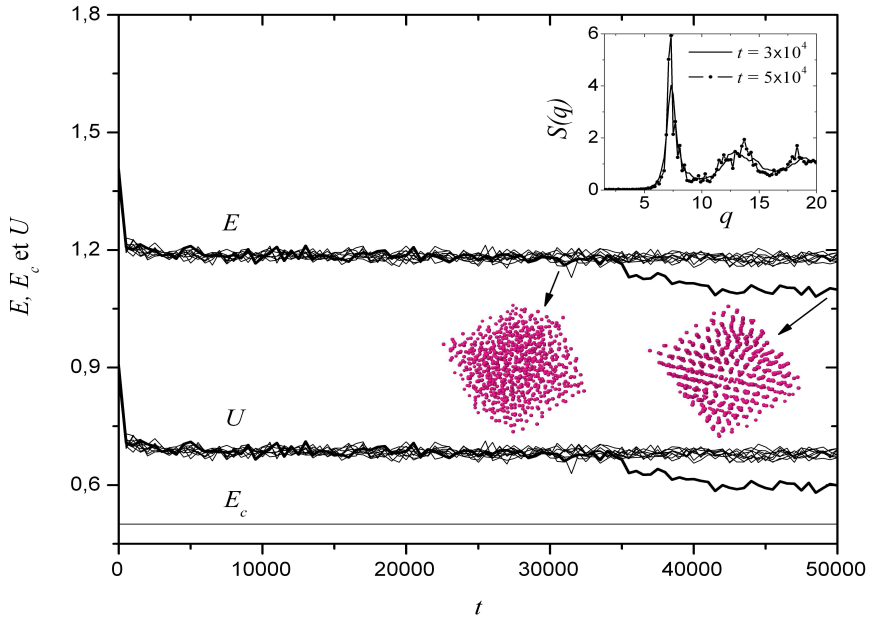


FIG. 3.7 – Équilibration d'un échantillon concentré ($\varphi = 0.585$) dont un échantillon a cristallisé au cours du temps. Sur l'encart, les facteurs de structures avant et après cristallisation pour cet échantillon.

3.2.4 Dynamique à l'équilibre : phase de production

A la fin de l'équilibration de chacun des échantillons préparés, nous effectuons des phases de productions à énergie E constante où nous calculons les différentes quantités moyennées déjà introduites. Dans cette phase, nous fixons, à l'instant initial t_0, l'énergie totale à la valeur moyenne calculée, à la fin de l'équilibration, sur l'ensemble des différentes simulations et nous laissons ensuite le système évoluer librement. L'énergie cinétique et l'énergie potentielle fluctuent ensemble, au cours du temps, autour de leurs valeurs moyennes tout en conservant l'énergie totale du système. La température fluctue autour de la valeur thermodynamique T.

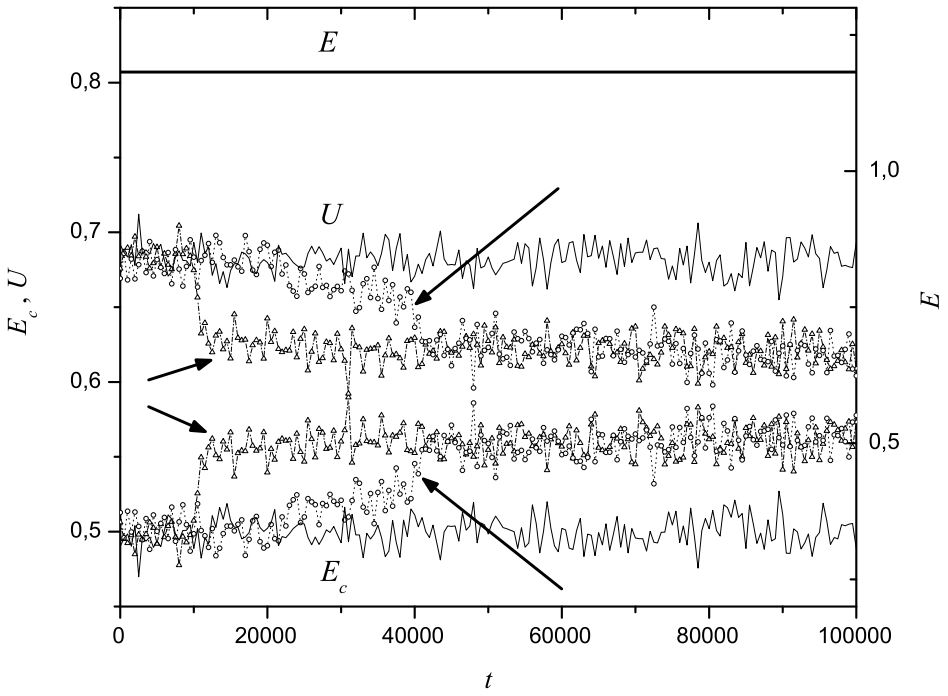


FIG. 3.8 – Phase de production pour un échantillon à la fraction volumique $\varphi = 0.585$ présentant de la cristallisation sur quelques simulations, indiqués par les flèches.

Notons encore ici que le système peut cristalliser durant la fenêtre de temps de la production. Dans la figure 3.8, nous montrons quelques simulations de productions pour un échantillons à la fraction volumique $\varphi = 0.585$. Lors de la cristallisation, l'énergie potentielle du système diminue brusquement et par conséquent l'énergie cinétique augmente (le système se réchauffe) car l'énergie totale reste conservée. A cette fraction volumique, plus de 50% des échantillons cristallisent dans nos simulations.

Facteur de structure statique dans les différents systèmes

La figure 3.9 montre les facteurs de structure statiques calculés pour les différents échantillons étudiés dans ce travail (de $\varphi = 0.053$ correspondant à l'état liquide dilué à $\varphi = 0.592$ pour le liquide métastable) et obtenus immédiatement après la procédure d'équilibration. La mesure du facteur de structure statique à différents moment de la procédure de production ne montre aucun changement avec le temps impliquant que le système reste dans un état métastable. $S(q)$ possède un premier pic centré autour du vecteur d'onde $q_m\sigma = 7.8$, correspondant à l'inverse de la distance entre premiers voisins. Aucune variation significative du facteur de structure n'est observée en passant d'un liquide à l'équilibre à un liquide métastable, mis à part une petite augmentation de la hauteur du premier pic et un petit décalage vers les valeurs de q plus grandes. Ces résultats sont consistants avec le fait de comprimer le système et confirment le point de vue que la transition vitreuse est plutôt un scénario dynamique et non pas de nature structurale [107, 145].

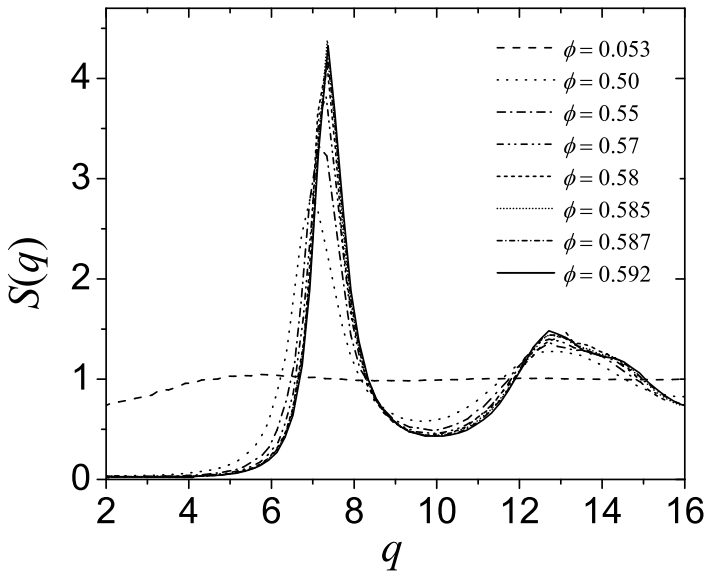


FIG. 3.9 – Facteurs de structure calculés pour les différentes fractions volumiques étudiées.

3.2.5 Dynamique hors équilibre

Différentes approches sont possibles pour réaliser des simulations dans l'ensemble canonique à nombre de particules N, volume V et température T constants. Une approche simple à implémenter [146], consiste à remplacer périodiquement les vitesses de manière aléatoire suivant la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann avec une fréquence bien définie. Cette méthode, que nous employons durant toutes les phases d'équilibration, ressemble à un couplage occasionnel avec un bain thermique extérieur fictif à la température T fixe. Cependant, le choix de la fréquence de changement des vitesses n'est pas évident et l'application de cette méthode introduit des oscillations dans les fonctions de corrélations dynamiques [147]. Alors nous utilisons une méthode un peu plus *douce* qui consiste tout simplement à recalibrer les vitesses au cours de la simulation pour maintenir la température désirée [148]. Cela peut être accomplie en remplaçant les vitesses à chaque n_{scal} pas de temps par

$$\vec{v}_i(t' = k\ t_{scal}) = \sqrt{\frac{T}{T(t)}}\ \vec{v}_i(t), \tag{3.33}$$

où T est la température désirée, $T(t)$ la température instantanée et k un entier. La valeur de n_{scal} est fixée à 100 pas de temps de la dynamique. Procéder de cette manière pour coupler le système à un thermostat en recalibrant les vitesses de temps en temps n'est pas très rigoureux même dans le cas de systèmes stationaires. Toutefois, il existe la méthode de Nosè et Hoover [149] qui est plus rigoureuse pour effectuer ce couplage mais seulement dans le cas de systèmes à l'équilibre.

Chapitre 4

Dynamique Hétérogène et Croissance des Échelles de Longueurs à l'approche de φ_g

Sommaire

4.1 Dynamique à l'équilibre 64
- 4.1.1 Fonctions de corrélation $f(t)$ et d'autocorrélation $f_s(t)$ 64
- 4.1.2 Déplacements carrés moyens (Mean Square Displacement, MSD) 66
- 4.1.3 Evolution du temps de relaxation avec la fraction volumique, $\tau_\alpha(\varphi)$ 66
- 4.1.4 Evolution du paramètre d'étirement avec la fraction volumique, $p(\varphi)$ 70
- 4.1.5 Estimation des erreurs dans φ pour les suspensions colloïdales 70

4.2 Fluctuations de la dynamique à l'équilibre 73
- 4.2.1 Fluctuations spontanées de la dynamique 73
- 4.2.2 Fluctuations induites de la dynamique 76
- 4.2.3 Relation entre fluctuations spontanées et fluctuations induites : théorème de fluctuation-dissipation (TFD) 79

4.3 Croissance des longueurs de corrélation dynamique 85

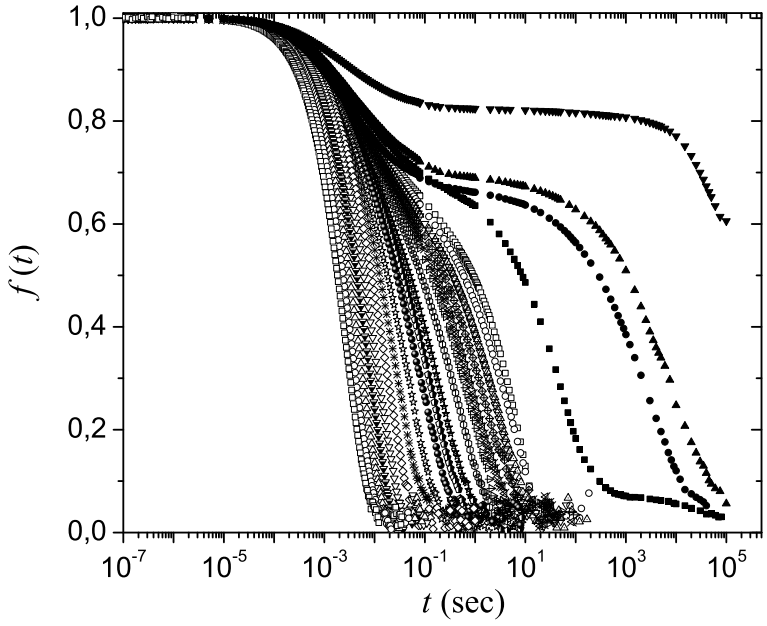
Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la *dynamique à l'équilibre* et à ses *fluctuations* dans les suspensions colloïdales de sphères dures et dans le modèle numérique de sphères quasi-dures. Nous présenterons tout d'abord les résultats de la dynamique à l'équilibre dans les deux systèmes pour différentes fractions volumiques. Nous discuterons ensuite la mesure des *fluctuations spontanées* de la dynamique et la difficulté de mesurer cette quantité dans nos suspensions colloïdales. Pour cette raison, nous nous intéresserons aux *fluctuations induites* par variation de la fraction volumique φ, le paramètre de contrôle le plus pertinent pour nos systèmes. L'utilisation du théorème de *fluctuation-dissipation* nous permettra de relier ces deux quantités et d'introduire ainsi une nouvelle quantité, accessible expérimentalement, permettant de quantifier l'*hétérogénéité dynamique* et de mettre en évidence, *quantitativement*, la croissance des longueurs de *corrélations spatiales* dans les liquides surfondus à l'approche de leurs transitions vitreuses.

4.1 Dynamique à l'équilibre

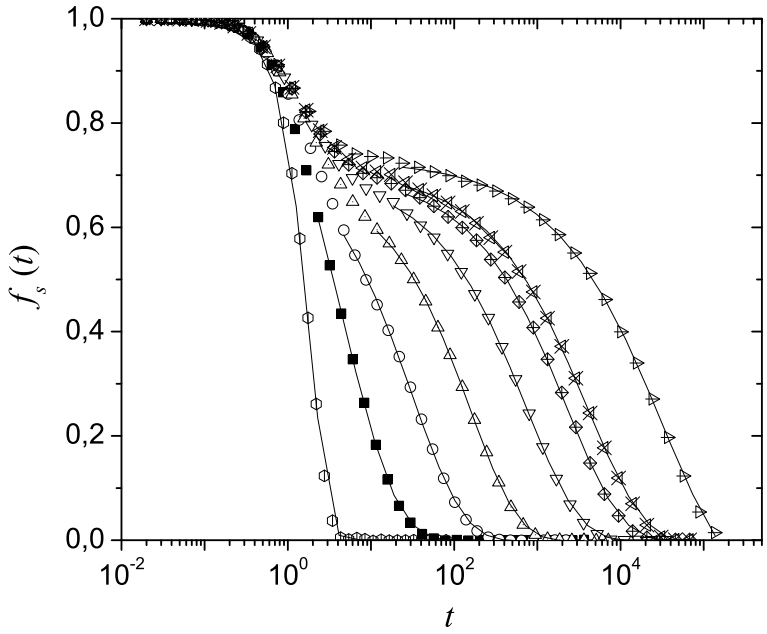
Les fonctions de corrélation jouent un rôle important dans l'étude des propriétés statiques et dynamiques à l'échelle microscopique dans différents systèmes [145, 61, 64, 150, 151, 152]. A hautes température pour les liquides moléculaires ou à faibles fractions volumiques pour les suspensions colloïdales de sphères dures, les particules possèdent un volume libre significatif leur permettant d'explorer facilement tout l'espace. Les fonctions de corrélation statiques mesurées dans ces systèmes sont semblables à celles mesurées pour un gaz. Les fonctions de corrélation dynamiques décroissent rapidement, en général exponentiellement. Quand le liquide est surfondu en baissant rapidement la température ou en augmentant la fraction volumique, les particules ont de moins en moins de volume libre et la dynamique devient de plus en plus lente [145, 153, 154, 155, 156, 157, 124, 158] et hétérogène dans l'espace et dans le temps [29, 159, 93, 160, 35, 161, 42].

4.1.1 Fonctions de corrélation $f(t)$ et d'autocorrélation $f_s(t)$

Dans cette première partie du chapitre, nous nous intéressons au phénomène du ralentissement de la dynamique lorsque φ est augmentée, à la fois dans les suspensions colloïdales de sphères dures et dans le modèle de sphères quasi-dures. La figure 4.1 montre l'évolution temporelle pour différentes fractions volumiques φ, des fonctions de corrélation intermédiaires d'intensité, $f(t)$, mesurées pour les suspensions colloïdales de sphères dures par diffusion de la lumière conventionnelle (DLS) et les fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t)$, calculées en Dynamique Moléculaire pour les sphères quasi-dures. Notons que dans le cas des suspensions colloïdales, nous mesurons, en plus des fonctions de corrélations obtenues par DLS, les parties lentes de la dynamique pour les deux derniers échantillons avec la technique TRC, afin d'accéder à la décorrélation complète aux temps longs. Pour des systèmes concentrés, les fonctions $f(t)$ et $f_s(t)$ présentent une première relaxation rapide, suivie d'une deuxième relaxation significativement plus lente qui tend vers zéro à la limite des temps longs. La décroissance initiale rapide (relaxation-β) correspond aux mouvements locaux des particules dans les cages formées par les particules voisines. La décroissance lente (relaxation-α) correspond à la sortie des particules de leurs cages et par conséquent à la diffusion à



(a)



(b)

FIG. 4.1 – (a) Fonctions de corrélation intermédiaire d'intensité $f(t)$, mesurées pour les suspensions colloïdales de sphères dures à différentes fractions volumiques allant de $\varphi = 0.15$ à $\varphi = 0.5223$ (de gauche à droite). Les échelles de temps caractéristiques de la relaxation-α allant de quelques millisecondes à plus de 10^5 secondes (plus de 7 décades). (b) Fonctions d'auto-corrélation $f_s(t)$, calculées pour les sphères quasi-dures à différentes fractions volumiques $\varphi = 0.053$, $\varphi = 0.50$, $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$, $\varphi = 0.58$, $\varphi = 0.585$, $\varphi = 0.587$ et $\varphi = 0.592$ (de gauche à droite). Les échelles de temps caractéristiques de la relaxation-α s'étendent sur plus de 4 décades. Les lignes continues sont des ajustements en exponentielles étirées de la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), $f(t) = f_\infty \exp\left[-\left(t/\tau_\alpha\right)^p\right]$.

longues distances. Entre ces deux régimes, la dynamique développe un plateau dont la durée et la hauteur augmentent avec la fraction volumique, reliées respectivement au temps nécessaire pour que la particule s'échappe de la cage et à la taille de celle-ci. En augmentant φ, le volume libre entre les particules diminue et les excursions à longues distances deviennent de plus en plus difficiles : la dynamique des particules ralentit et le temps caractéristique de la relaxation structurale augmente très rapidement. Il faut noter aussi la faible dépendance de la relaxation rapide β avec la fraction volumique qui implique que les particules possèdent un volume libre significatif pour les mouvements locaux dans les cages. A la transition vitreuse φ_g, la théorie de couplage de modes (MCT) [4, 40] prédit une divergence du temps caractéristique de relaxation-α et, par conséquent, une extension du plateau dans les fonctions de corrélation sur toute la fenêtre de temps de la mesure : les particules deviennent effectivement piégées dans leurs cages et s'arrêtent donc de diffuser. En effet, les réarrangements des particules, nécessaires pour chercher un état d'équilibre, ne sont plus possibles dans ce cas : le système est donc hors équilibre. En pratique, φ_g est définie quand le temps de diffusion est trop grand pour être observé durant la fenêtre de temps de l'expérience ou de la simulation. Cette manière de définir φ_g vient du fait qu'on ne sait pas exactement si une transition existe réellement et pour cette raison on doit mesurer de façon arbitraire l'endroit où il y a une perte d'ergodicité.

4.1.2 Déplacements carrés moyens (Mean Square Displacement, MSD)

Dans les suspensions colloïdales, la dynamique est diffusive ($\langle \Delta r^2 \rangle \propto t$) aux temps courts et aux temps longs avec une nette démarcation entre les deux régimes avec l'apparition d'un plateau, correspondant à une dynamique sous-diffusive $\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^\nu$, avec $0 \leq \nu \leq 1$. Pour les systèmes atomiques, la dynamique (Newtonienne) est balistique aux temps courts ($\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^2$) et devient diffusive aux temps longs séparés par un plateau marquant la transition entre les deux régimes. La figure 4.2 montre les déplacements carrés moyens (MSD) calculés en Dynamique Moléculaire pour les sphères quasi-dures. Le comportement indiqué par l'apparition d'un plateau dans les MSD est observé à partir de la fraction volumique $\varphi \sim 0.50$. La ligne horizontale en pointillés ($\langle \Delta r^2 \rangle$=1) marque l'intersection avec les courbes MSD indiquant les temps nécessaires pour qu'une particule se déplace sur une distance égale à son diamètre. Rappelons que les quantités calculées en Dynamique Moléculaire (ici les MSD) sont données en unités réduites (en unité de diamètre dans ce cas). Dans le cas des suspensions colloïdales, nous mesurons les fonctions de corrélation intermédiaires d'intensité, une combinaison des parties cohérente et incohérente (même si la dernière est dominante) et par conséquent, nous ne pouvons pas accéder au MSD (voir section 2.2 du chapitre 2).

4.1.3 Evolution du temps de relaxation avec la fraction volumique, $\tau_\alpha(\varphi)$

Dans les deux cas étudiés ici, c'est le régime de diffusion aux temps longs qui devient inobservable à la transition vitreuse. Il est donc plausible que des similarités existent entre les deux systèmes. En général, la relaxation lente α peut être bien décrite par une fonction exponentielle étirée (fonction de Kohlrausch-Williams-Watts, KWW) :

$$f(t) = f_\infty \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha} \right)^p \right], \tag{4.1}$$

où τ_α est le temps caractéristique de la relaxation du système, p est le paramètre d'étirement (≤ 1) et f_∞ est l'amplitude de f reliant la fin de la relaxation-β et le

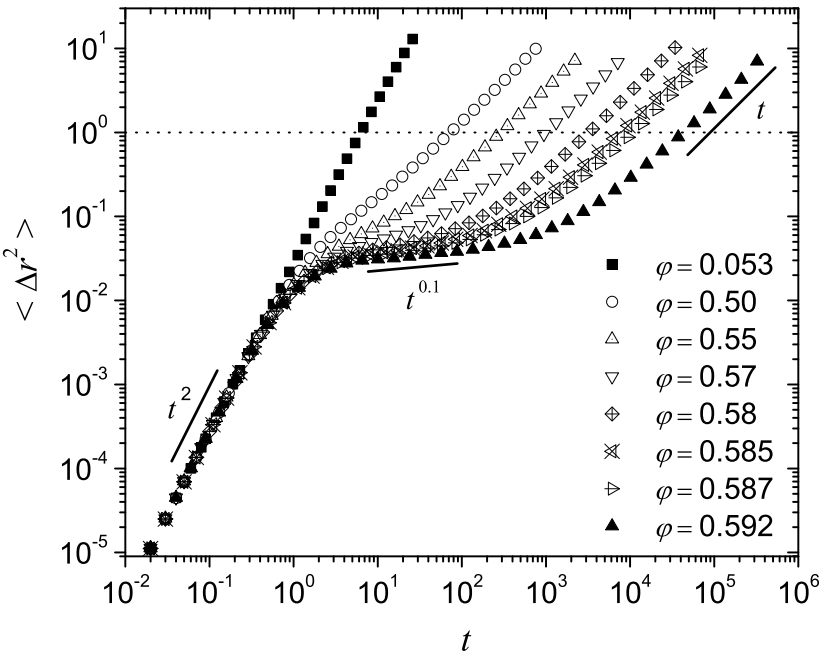


FIG. 4.2 – Déplacements carrés moyens (MSD) calculés dans le modèle de sphères quasi-dures pour différentes fractions volumiques allant de $\varphi = 0.053$ à $\varphi = 0.592$. La dynamique est balistique aux temps courts $\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^2$ et devient diffusive aux temps longs $\langle \Delta r^2 \rangle \propto t$. L'apparition du plateau sous-diffusif $\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^\nu$, avec $0 \leq \nu \leq 2$, dans le MSD est observé à partir de la fraction volumique $\varphi \sim 0.50$. La ligne horizontale en pointillés indique l'intersection avec les MSD marquant les temps nécessaires pour qu'une particule se déplace sur une distance égale à son diamètre.

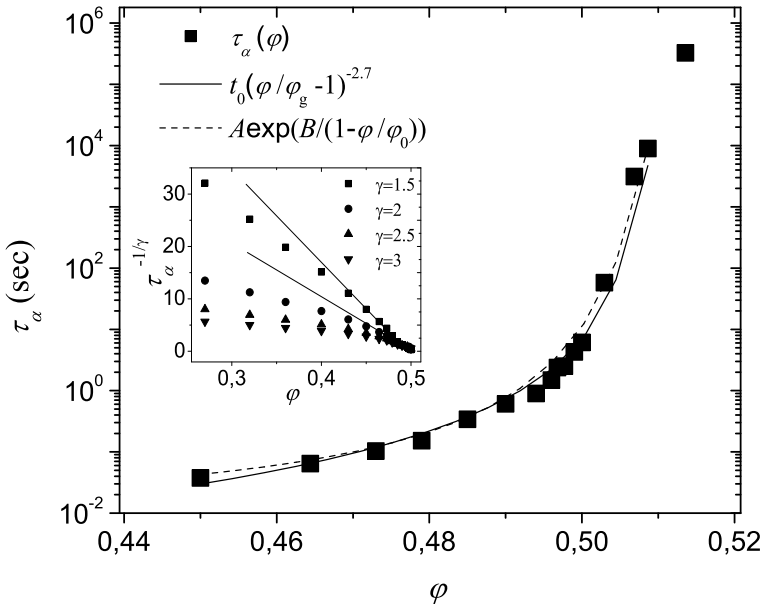
début de la relaxation-α, appelé aussi le paramètre non ergodique. A la transition vitreuse, le temps de relaxation diverge et la fonction (4.1) se réduit à $f(t) = f_\infty$ marquant un plateau pour tous les temps plus grands que ceux de la relaxation-β. Ce paramètre f_∞ augmente avec la fraction volumique reflétant des mouvements de plus en plus restreints dans les cages et qui cessent complétement à la fraction volumique de compacité maximum, $\varphi_{\texttt{RCP}}$, où par conséquent $f_\infty = 1$. La fonction KWW décrit assez bien la décroissance lente des fonctions de corrélation en dessous de la transition vitreuse et permet de supposer des scénarios possibles de la dynamique au niveau microscopique conduisant à ce type de relaxation (voir la section 1.1.2 du chapitre 1). Les lignes continues dans la figure 4.1.(b) montrent des ajustements de type KWW pour les parties lentes des fonctions d'auto-corrélation $f_s(t)$, nous permettant d'extraire les quantités τ_α et p. Nous effectuons les mêmes ajustements (qui ne sont pas représentées dans la figure 4.1.(a)) pour les parties lentes de $f(t)$ afin d'extraire ces paramètres. La figure 4.3 montre l'évolution du temps de relaxation τ_α avec la fraction volumique dans les deux systèmes. Quand φ augmente, τ_α augmente de plusieurs ordres de grandeurs. Cette évolution est similaire à l'augmentation de la viscosité du système avec la fraction volumique discutée dans le chapitre 1 (voir figure 1.1) : l'augmentation rapide de cette grandeur macroscopique (la viscosité) est accompagné de l'augmentation rapide des

temps de relaxation microscopiques. Pour les suspensions colloïdales étudiées (de $\varphi = 0.15$ à $\varphi = 0.5223$), les temps de relaxation, τ_α, augmentent de plus de 7 décades et dans le cas des sphères quasi-dures ($\varphi = 0.50$ à $\varphi = 0.592$), ils augmentent de plus de 4 décades. L'évolution $\tau_\alpha(\varphi)$ peut être approximée, près de la transition vitreuse, par une loi de puissance prédite par la théorie MCT [4], de la forme

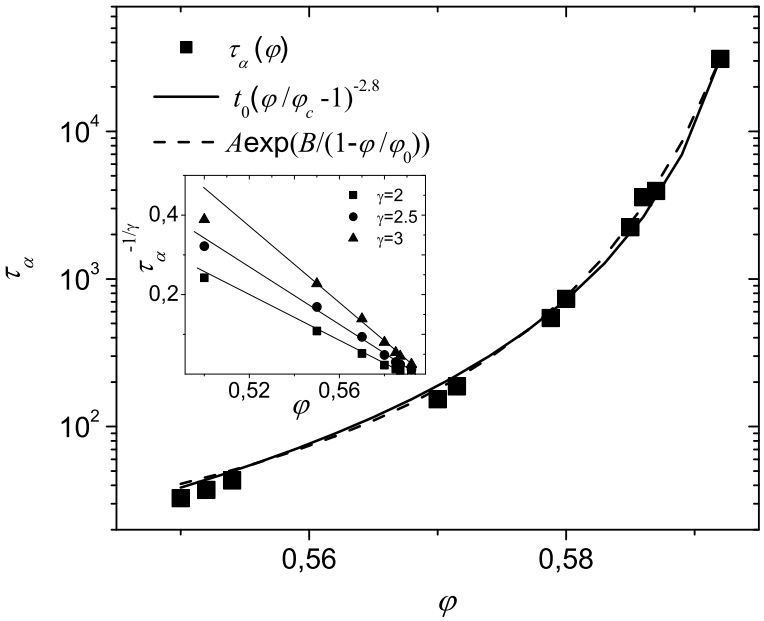
$$\tau_\alpha = t_0 \left| \frac{\varphi}{\varphi_c} - 1 \right|^{-\gamma}, \tag{4.2}$$

où t_0 est un temps microscopique, φ_c est la fraction volumique critique de la transition vitreuse et γ est l'exposant MCT. Dans le cadre de l'approche asymptotique de la théorie MCT près de la transition vitreuse, $\gamma \simeq 2.5$, et dans la théorie de Tokuyama et Oppenheim [162], construite spécifiquement pour les suspensions colloïdales de sphères dures, $\gamma \simeq 2$. Les deux théories décrivent assez bien la décroissance temporelle des fonctions de corrélation et prédisent une divergence du temps caractéristique de relaxation-α à l'approche de la transition vitreuse. Cependant, l'équation (4.2) est valable seulement à l'approche de la transition vitreuse et la région de validité de cette loi assymptotique n'est pas connue à priori. Pour cette raison, il faut définir une limite inférieure pour la fraction volumique afin de réaliser des ajustements avec cette fonction. Dans les encarts de la figure 4.3, nous traçons l'évolution de $\tau_\alpha^{-1/\gamma}(\varphi)$ pour différents exposants $\gamma = 1.5$, $\gamma = 2$, $\gamma = 2.5$ et $\gamma = 3$ dans les deux cas et réalisons ensuite des ajustements linéaires pour les quatres derniers points à hautes fractions volumiques. Dans le cas des suspensions colloïdales de sphères dures, nous voyons clairement la déviation par rapport à la ligne droite pour les faibles fractions volumiques pour toutes les valeurs des exposants γ. Dans le cas de sphères quasi-dures, seul le premier point à $\varphi = 0.50$ est légèrement dévié. Nous ajustons alors les données, à partir de $\varphi \approx 0.45$ pour les suspensions colloïdales et à partir de $\varphi \approx 0.55$ pour les sphères quasi-dures et en utilisant cette fois-ci les paramètres t_0, φ_c et γ, donnés par l'équation (4.2), comme des paramètres libres. Nous obtenons $t_0 \simeq 0.0013$ s, $\varphi_c \simeq 0.504$ et $\gamma \simeq 1.7$ pour les suspensions colloïdales et $t_0 \simeq 0.03$, $\varphi_c \simeq 0.596$ et $\gamma \simeq 2.8$ dans le modèle de sphères quasi-dures. Les exposants γ obtenus sont légèrement différents des exposants prédits par MCT et la théorie de Tukuyama et Oppenheim. Ceci est dû sans doute aux incertitudes induites par le choix de la région de validité de la loi asymptotique. Voigtmann *et al.* [28], dans leur analyse MCT de la dynamique lente dans le modèle de sphères quasi-dures, ont choisi plutôt de fixer $\gamma = 2.46$, comme le prédit la théorie MCT et ils ont obtenu $\varphi_c \approx 0.594$. La théorie MCT prédit quelques comportements, comme l'évolution du temps de relaxation structurale du système quand le paramètre de contrôle change, qui peuvent être comparés directement avec les expériences et les simulations. Cependant, le domaine de validité de la théorie est restreint à une petite fenêtre de temps, donc elle doit sans doute ignorer quelques détails physiques dans son formalisme. Il faut donc comprendre la nature de la dynamique à l'échelle microscopique au-delà de ce que nous apporte la théorie MCT et tenter ensuite de la relier aux mécanismes responsables du ralentissement de la dynamique. Notons que, par analogie avec la transition vitreuse des liquides moléculaires fragiles, nous pouvons également utiliser des ajustements de la forme de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

$$\tau_\alpha(\varphi) = A \exp\left(\frac{B}{1 - \varphi/\varphi_0}\right), \tag{4.3}$$



(a)



(b)

FIG. 4.3 – Temps de relaxation τ_α en fonction de la fraction volumique φ pour les suspensions colloïdales (a) et dans le modèle de sphères quasi-dures (b). L'évolution $\tau_\alpha(\varphi)$ est décrite par une loi de puissance $\tau_\alpha = t_0\,|\varphi/\varphi_c - 1|^{-\gamma}$ avec $t_0 \simeq 0.0013$ s, $\varphi_c \simeq 0.504$ et $\gamma \simeq 1.7$ pour les suspensions colloïdales et $t_0 \simeq 0.03$, $\varphi_c \simeq 0.596$ et $\gamma \simeq 2.8$ dans le modèle de sphères quasi-dures. Les lignes discontinues sont des ajustements de la forme de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) par analogie avec les liquides moléculaires fragiles. $A \simeq 0.009$ s, $B \simeq 0.23$ et $\varphi_0 \simeq 0.52$ pour les suspensions colloïdales et $A \simeq 1.95$, $B \simeq 0.3$ et $\varphi_0 \simeq 0.61$ pour les sphères quasi-dures. Dans les encarts est donnée l'évolution de $\tau_\alpha^{-1/\gamma}(\varphi)$ pour différents exposants $\gamma = 1.5$, $\gamma = 2$, $\gamma = 2.5$ et $\gamma = 3$ dans les deux systèmes, permettant de donner une limite inférieure pour φ dans les ajustements en loi de puissance.

pour montrer que les deux systèmes étudiés ici se comportent de manière analogue. Dans ce cas, nous trouvons $A \simeq 0.009$ s, $B \simeq 0.23$ et $\varphi_0 \simeq 0.52$ pour les suspensions colloïdales et $A \simeq 1.95$, $B \simeq 0.3$ et $\varphi_0 \simeq 0.61$ pour les sphères quasi-dures.

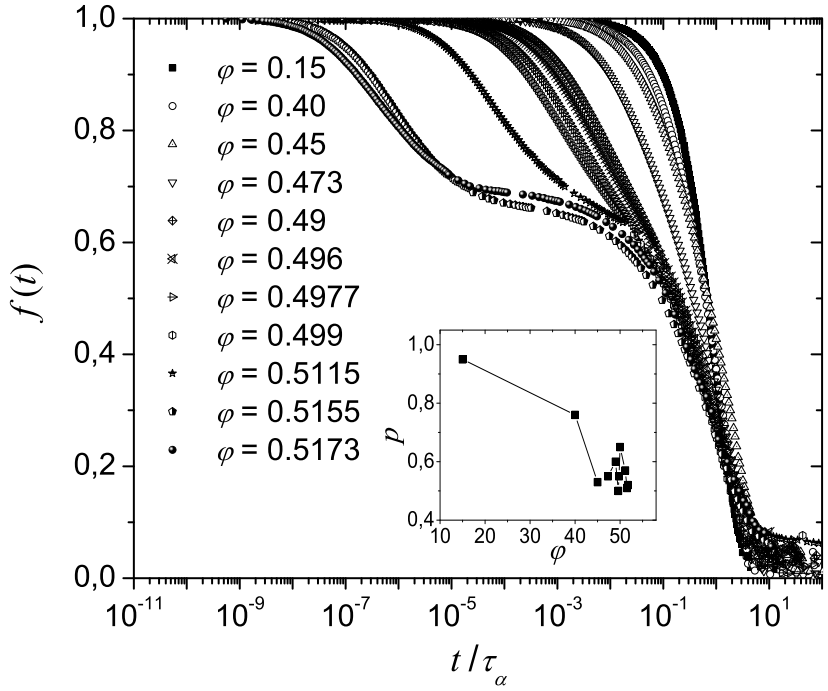
4.1.4 Evolution du paramètre d'étirement avec la fraction volumique, $p(\varphi)$

Considérons maintenant l'évolution du paramètre d'étirement dans la loi KWW avec la fraction volumique du système. La figure 4.4 donne les fonctions de corrélation f et f_s en fonction du paramètre d'échelle t/τ_α. Les encarts dans la figure 4.4 donnent l'évolution du paramètre d'étirement p en fonction de la fraction volumique. Dans le cas des liquides dilués, $p = 1$ (décroissance exponentielle) pour une dynamique Brownienne et $p = 2$ pour une dynamique Newtonienne où seules les parties initiales diffusive et balistique sont visibles sur l'échelle de temps de la relaxation de $f(t)$ et $f_s(t)$ respectivement. En augmentant la fraction volumique, les parties lentes de la dynamique (à l'équilibre) passent à une forme non-exponentielle avec un paramètre d'étirement $p \approx 0.5 - 0.6$. Les fonctions de corrélation se croisent alors à la coordonnée $1/e$. Dans le cas des sphères quasi-dures, aux fractions volumiques étudiées ici, toutes les fonctions d'auto-corrélation sont étirées avec $p \approx 0.6 - 0.7$, ce qui implique que toutes les fonctions $f_s(t/\tau_\alpha)$ se superposent pratiquement sur une seule courbe maîtresse. Ces résultats sont en accord avec le principe de superposition temps-fraction volumique prédit par la théorie MCT, $f(t) \simeq f(t/\tau_\alpha)$, qui consiste à dire que la dynamique aux temps longs dans les liquides surfondus près de la transition vitreuse, exprimée en fonction du paramètre d'échelle t/τ_α, est indépendante du paramètre de contrôle, φ. Il faut noter quand même que les sphères dures obéissent à plusieurs prédictions de la théorie MCT.

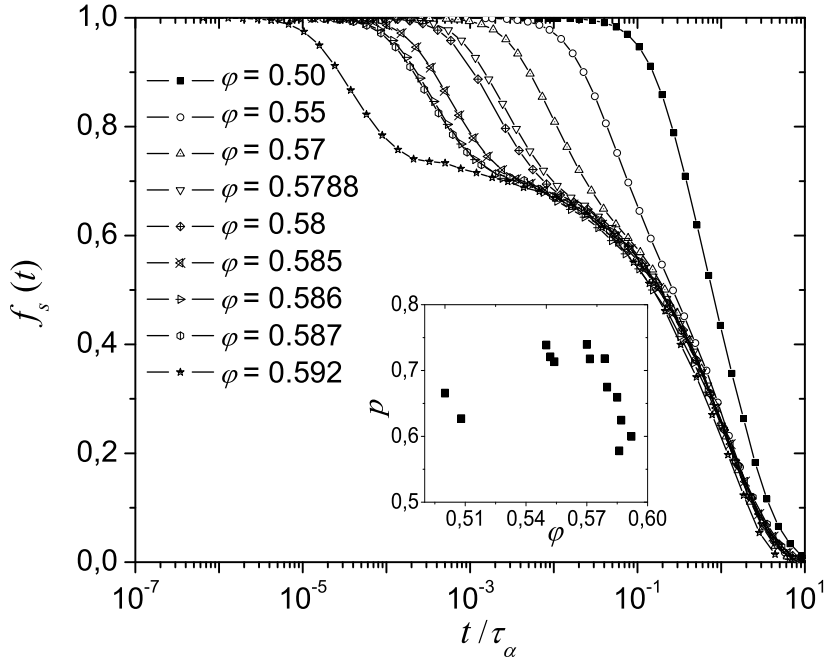
L'étirement dans les fonctions de corrélation est relié à l'hétérogénéité dynamique dans le système. En effet, pour des systèmes très dilués, les positions des particules ne sont pas corrélées et chaque particule relaxe exponentiellement dans le cas des colloïdes ou selon $\exp\left[-q^2 k_B T t^2/2m\right]$ dans le cas d'une dynamique Newtonienne, avec le même temps de relaxation. Quand la fraction volumique augmente, les mouvements des particules deviennent de plus en plus corrélés dans l'espace et dans le temps. On peut alors imaginer, par exemple, des régions dynamiquement hétérogènes dans le milieu, qui relaxent exponentiellement mais avec des temps de relaxation τ_α différents et impliquant, en moyenne, une relaxation non exponentielle de la dynamique. Dans les sections qui suivent, nous verrons en détail comment quantifier les hétérogénéités dynamiques via la mesure des fonctions de corrélation à 2 points dans l'espace et 2 points dans le temps.

4.1.5 Estimation des erreurs dans φ pour les suspensions colloïdales

Avant de passer à la deuxième partie concernant l'hétérogénéité dynamique, comparons les résultats de la dynamique moyenne dans nos suspensions colloïdales avec ceux de van Megen *et al.* [145], afin de dégager une estimation des erreurs dans la détermination de la fraction volumique dans notre cas (voir la discussion dans le chapitre 2). Les particules que nous utilisons sont polydisperses ($\delta \sim 10\%$), de diamètre moyen $\sigma = 280$ nm, et suspendues dans un mélange de decalin/tetralin, de viscosité $\eta_0 \simeq 2.23$ cp que nous avons mesurée avec un viscosimètre d'Oswald à 25°C. Tous les échantillons sont préparés à partir de la fraction volumique de compacité maximale



(a)



(b)

FIG. 4.4 – Remise à l'échelle des fonctions $f(t/\tau_\alpha)$ (a) et $f_s(t/\tau_\alpha)$ (b). En augmentant la fraction volumique dans les deux systèmes, la relaxation devient non exponentielle avec un paramètre d'étirement $p \approx 0.6 - 0.7$. Les courbes se croisent à la coordonnées $1/e$ dans le cas des suspensions colloïdales. Dans le cas des sphères quasi-dures concentrées étudiées ici, toutes les fonctions sont étirées avec $p \approx 0.6 - 0.7$, ce qui implique que toutes les parties lentes se superposent pratiquement sur une seule courbe maîtresse.

$\varphi_{\mathtt{RCP}} \sim 0.67$. Les particules utilisées par van Megen *et al.* sont monodisperses ($\delta \lesssim 5\%$), de diamètre moyen $\sigma = 340$ `nm`, et suspendues dans un mélange de decalin/carbon disulfide, de viscosité $\eta_0 \simeq 1.37$ `cp` à 25°C. Dans le cas des particules monodisperses, la méthode de préparation des échantillons à différentes fractions volumiques à partir des expériences de cristallisation est beaucoup plus précise. La figure 4.5 montre l'évolution des temps de relaxation avec la fraction volumique, $\tau_\alpha(\varphi)$, dans nos systèmes et ceux de van Megen *et al.* . L'écart entre les deux mesures pour les échantillons les plus concentrés, correspondant aux mêmes temps de relaxation, est $\approx 4\%$. Cependant, nous ne pouvons pas recalibrer nos données sur celles de van Megen *et al.* à cause de la polydispersité. En effet, si l'on tient compte du fait que la dynamique dans le cas des particules polydisperses est plus rapide que dans le même système à faible polydispersité (effet de la fluidification lors de l'introdution de particules de tailles différentes), alors nos données peuvent être recalibrées entre les deux lignes en pointillés dans la figure 4.5. Notons que l'effet de tailles différentes entre nos particules et celles de van Megen *et al.* est principalement absorbée par la différence dans la viscosité des solvants utilisés. En effet, en considérant $\tau_\alpha \propto \sigma^2/D_l$, où σ est le diamètre de la particule et D_l est la constante de diffusion aux temps longs, et en supposant $D_l \propto D_0 = k_B T/3\pi\eta_0\sigma$, où D_0 est la constante de diffusion aux temps courts, alors $\tau_\alpha \sim \sigma^3\eta_0$. Le rapport de cette quantité entre les deux systèmes est de l'ordre de 0.9. Pour cela, nous traçons les temps de relaxation recalibrés par $\sigma^3\eta_0$ pour tenir compte de la petite différence due aux tailles différentes des particules et de la viscosité des solvants. En plus, si l'on effectue un ajustement des données de van Megen *et al.* en loi de puissance décrite par l'équation (4.2) avec des paramètres libres, nous obtenons $\varphi_c \simeq 0.545$, plus grand que dans notre cas de $\approx 4\%$. En conclusion, cette comparaison nous permet seulement de

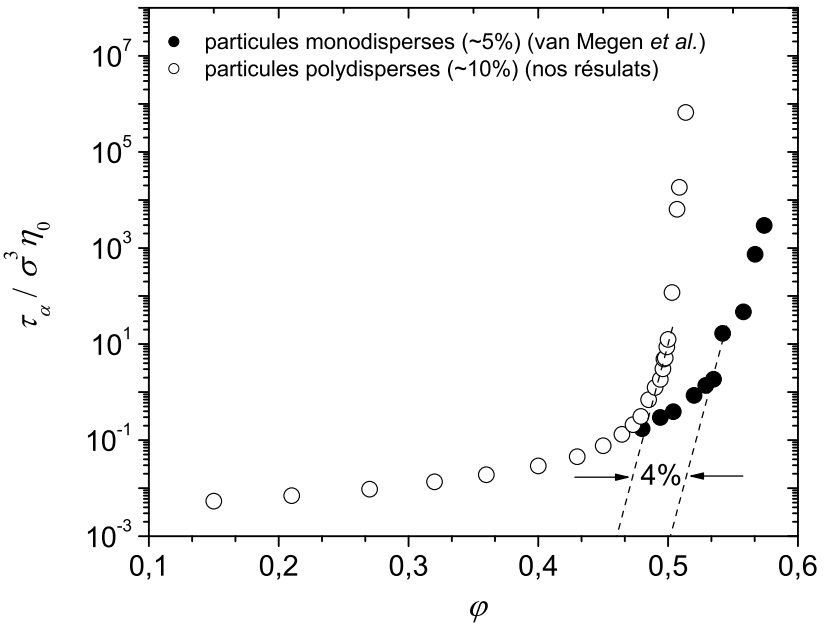


FIG. 4.5 – Comparaison de $\tau_\alpha(\varphi)$ pour nos particules polydisperse et et les particules monodisperses de van Megen *et al.* [145]. L'erreur dans nos estimations des fractions volumiques pour nos expériences ne dépassent pas les 4%.

donner l'erreur maximale commise dans la détermination de la fraction volumique dans nos expériences, qui est inférieure à 4% en valeur absolue.

4.2 Fluctuations de la dynamique à l'équilibre

Comme nous venons de le voir, les fonctions de corrélation dynamiques permettent d'étudier la dynamique à l'échelle microscopique dans plusieurs systèmes en dégageant les échelles de temps caractéristiques de relaxation dans les différents régimes. Les fonctions de corrélation à 4 points, $\chi_4(t)$, permettent de rendre compte de l'hétérogénéité dynamique dans les liquides surfondus en quantifiant les évènements coopératifs par la mesure de l'amplitude des fluctuations spontanées autour de la dynamique moyenne du système [93, 92, 98]. Malheureusement, les mesures de $\chi_4(t)$ restent un challenge dans les expériences car les mesures de la dynamique doivent être résolue dans l'espace et dans le temps [76]. En effet, le volume du système (le volume diffusant en diffusion de la lumière) doit être suffisamment grand pour avoir une bonne statistique (ce qui n'est pas toujours le cas, par exemple, en microscopie confocale) mais suffisamment petit pour pouvoir détecter de telles tailles des corrélations spatiales. En effet, si le volume diffusant est beaucoup plus grand que le volume des régions qui se réarrangent coopérativement, les fluctuations seront de très faible amplitude et deviennent impossible à mesurer dans la pratique. Les mesures de χ_4 ont été effectuées dans le cas des gels [99, 100, 60, 59] et dans les milieux granulaires [55, 56, 57], alors qu'elles sont plus difficiles à effectuer dans les suspensions colloïdales. Le but de ce travail est donc d'exploiter une nouvelle quantité, $\chi_\varphi(t)$, plus accessible expérimentalement [54], afin de mesurer *quantitativement* la taille des hétérogénéités dynamiques dans les suspensions colloïdales. En Dynamique Moléculaire, la mesure de $\chi_4(t)$ est plus facile. Cela se fait en calculant χ_4 dans l'ensemble NVE, donnant la partie des fluctuations χ_4^{NVE}, et ensuite calculer la partie des fluctuations induites χ_φ. Un point très important des simulations est qu'elle permet de confirmer que χ_φ est une très bonne estimation des fluctuations de la dynamique dans le système.

4.2.1 Fluctuations spontanées de la dynamique

Rappelons ici brièvement les quantités importantes (définies dans le chapitre 1) afin d'introduire facilement les nouvelles quantités qui nous intéressent. Considérons

$$\rho(t) = V^{-1} \int \mathrm{d}^3\vec{r}\rho(\vec{r},t), \tag{4.4}$$

la densité instantanée du système (moyenne dans le volume V), de valeur moyenne ρ. La fluctuation spontanée de cette observable est donnée par $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho$. La dynamique moyenne est mesurée par la moyenne d'ensemble du corrélateur $F(t) = \langle C(t)\rangle = \langle \delta\rho(t)\delta\rho(0)\rangle$ où $C(t)$ peut être écrit en une somme des contributions locales [142] :

$$C(t) = V^{-1} \int \mathrm{d}^3\vec{r}\, c(\vec{r},t). \tag{4.5}$$

Les fluctuations de la dynamique $\chi_4(t)$ sont données par la variance de $C(t)$:

$$\chi_4(t) = N\left\langle \delta C^2(t)\right\rangle = N\left(\left\langle C(t)^2\right\rangle - \langle C(t)\rangle^2\right) = \rho\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left\langle \delta c(\vec{r},t)\delta c(\vec{0},t)\right\rangle, \tag{4.6}$$

où N est le nombre de particules dans le système (nous rappelons que le facteur N est omis dans les mesures des fluctuations par la technique de diffusion de la lumière TRC). La fonction $\chi_4(t)$ est donnée par une intégrale du corrélateur $\left\langle \delta c(\vec{r},t)\delta c(\vec{0},t)\right\rangle$ dans tout le volume. Physiquement, on s'attend à ce que ces corrélations décroissent avec la distance : ceci permet d'introduire une longueur caractéristique, ξ, donnant l'échelle typique de la décroissance des corrélations spatiales. Quand nous divisons $\chi_4(t)$ par l'amplitude des fluctuations à distance nulle, $\left\langle \delta c^2(\vec{0},t)\right\rangle$, cela nous donne le volume des régions spatialement corrélées

$$\chi_4(t) \cong \left(\frac{\xi(t)}{\sigma}\right)^{\mathcal{D}}, \tag{4.7}$$

où $\xi(t)$ est la longueur de corrélation dynamique à l'instant t, σ est le diamètre de la particule (ou de l'atome) et $\mathcal{D}$ dépend de la géométrie des hétérogénéités dynamiques, que nous considérons dans ce qui suit sphériques, $\mathcal{D} = 3$. Notons que $\left\langle \delta c^2(\vec{0},t)\right\rangle$ est de l'ordre de 1 ou inférieur puisque les fonctions de corrélation sont normalisées à 1 à $t = 0$.

En diffusion de la lumière TRC, $C(t)$ est équivalent aux degrés de corrélation $c_I(t_w,t)$ (Eq. 2.63) et $\langle C(t)\rangle = \langle c_I(t_w,t)\rangle = g_2(t) - 1 \propto f(t)^2$ est le carré de la fonction de corrélation intermédiaire d'intensité (Eq. 2.64). $\chi_4(t)$ est la variance des degrés de corrélation, donnée par :

$$\chi_4(t) = \left\langle c_I(t_w,t)^2\right\rangle - \langle c_I(t_w,t)\rangle^2 . \tag{4.8}$$

En Dynamique Moléculaire, $C(t)$ est la forme instantanée du corrélateur $f_s(t)$

$$C(t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \cos\left(\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]\right). \tag{4.9}$$

$\chi_4(t)$ mesurée dans l'ensemble NVE pour le modèle de sphères quasi-dures

La figure 4.6 montre la dépendance temporelle de $\chi_4(t)$ pour différentes fractions volumiques dans les simulations de Dynamique Moléculaire à l'équilibre (dans l'ensemble NVE) pour le modèle de sphères quasi-dures. Les données sont présentées en échelle log-log, afin de mieux voir les différents régimes temporels. La fonction $\chi_4(t)$, mesurant les mouvements corrélés entre les paires de particules, est nulle aux temps courts, présente un maximum à un certain temps intermédiaire et décroît aux temps longs à 1/2 dans notre cas, correspondant à la limite aux temps longs de la moyenne du cosinus carré dans l'équation (4.6). Le maximum de $\chi_4(t)$ est atteint au temps de relaxation du système $t \approx \tau_\alpha$ où les fluctuations de la dynamique sont plus importantes et la dynamique est plus sensible à la variation du paramètre de contrôle φ. Des comportements similaires ont été reportés dans d'autres liquides modèles [159, 92] pour les susceptibilités généralisées donnant les corrélations des déplacements des particules en fonction du temps. Les fluctuations de la dynamique observées dans ces cas sont plus prononcées dans le régime de la relaxation-α. L'amplitude des pics, notée χ_4^*, augmente avec la fraction volumique indiquant l'augmentation des échelles de longueurs des corrélations spatiales à l'approche de l'état vitreux. La longueur des corrélations dynamiques $\xi(\tau_\alpha)$

extraite de $\chi_4(t)$ aux temps de relaxation τ_α est une fonction croissante avec la fraction volumique. Quand l'échelle de temps est de l'ordre de $t = 1.5 \times 10^4$, $\chi_4^* \approx (\xi/\sigma)^3 \simeq 22$, ce qui donne $\xi/\sigma \approx 3$. Ces fluctuations χ_4^{NVE} constituent une partie des fluctuations totales de la dynamique dans le système.

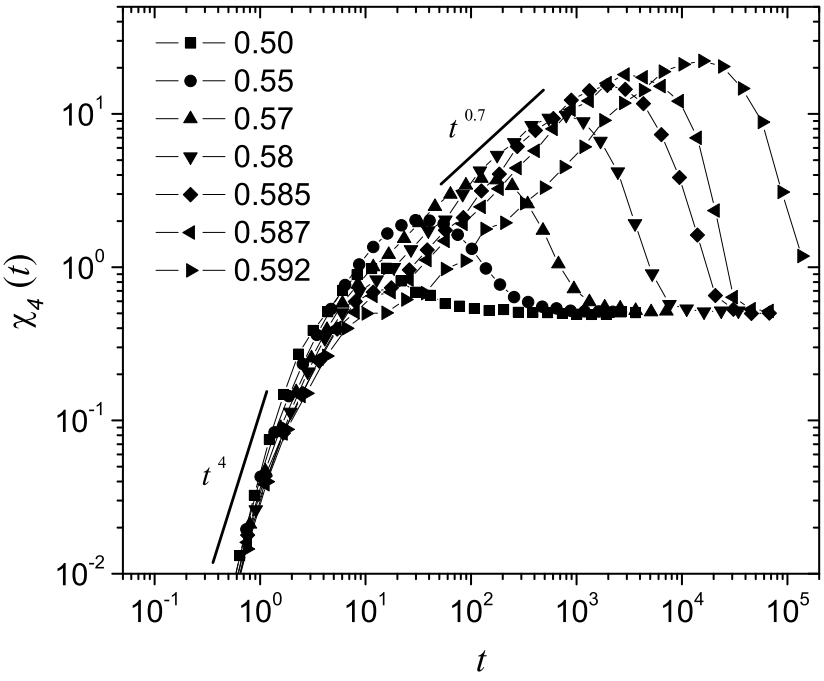


FIG. 4.6 – Évolution temporelle des fonctions de corrélations à 4 points $\chi_4^{NVE}(t)$ pour différentes fractions volumiques, calculées dans le modèle de sphères quasi-dures. Les pics de $\chi_4^{NVE}(t)$, localisés aux temps de relaxation τ_α, augmentent avec la fraction volumique indiquant l'augmentation des échelles de longueurs des corrélations spatiales à l'approche de l'état vitreux. $\chi_4(t)$ varie initialement comme $\sim t^4$ dans le régime balistique et croît ensuite vers son maximum avec une loi de puissance $\chi_4(t) \sim t^\mu$ avec $\mu \approx 0.7$. Pour $t \gg \tau_\alpha, \chi_4 \to 1/2$.

Notons ici quelques limites des fonctions de corrélation $\chi_4(t)$. Dans le cas des systèmes dilués, les particules se déplacent de manière balistique pour une dynamique Newtonienne, $\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) = \vec{v}_i\ t + O(t^2)$, où $\vec{v}_i$ est la vitesse de la particule i à l'instant t. A l'équilibre toutes les vitesses sont des variables gaussienne indépendantes de variance $\langle \vec{v}_i \vec{v}_j \rangle = \delta_{ij} 3k_BT/m$. En utilisant cette propriétés, on obtient [96]

$$f_s(q,t) = \exp\left[-\vec{q}^{\,2}\frac{k_BT}{2m}t^2\right], \tag{4.10}$$

et

$$\chi_4(t) = f_s^2(q,t)\left[\cosh\left(-2\vec{q}^{\,2}\frac{k_BT}{m}t^2\right) - 1\right]. \tag{4.11}$$

Pour des particules en interaction, cette équation est valable seulement dans la limite des temps courts. Cela implique une première loi de puissance :

$$\chi_4(t) = \frac{1}{2}(\vec{q}^{\,2})^2\left(\frac{k_BT}{m}\right)^2 t^4 + O(t^6). \tag{4.12}$$

$\chi_4(t)$ varie alors initialement comme $\sim t^4$ dans le régime balistique. Le système entre ensuite dans un régime intermédiaire correspondant au plateau des fonctions de corrélation, résultat de l'effet des cages. Dans ce cas $\chi_4(t)$ croît vers son maximum avec une loi de puissance $\chi_4(t) \sim t^\mu$ avec $\mu \approx 0.7$. Finalement, $\chi_4(t)$ atteint un maximum localisé au temps de relaxation du système et décroît rapidement par la suite à sa limite aux temps longs, qui est égal à $1/2$ dans nos simulations. La théorie de couplage de modes (MCT) prédit, en plus de la divergence du temps de relaxation $\tau_\alpha \sim |\varphi/\varphi_c - 1|^{-\gamma}$, où γ est relié aux exposants a et b des fonctions de corrélation dynamiques par $\gamma = 1/2a + 1/2b$, la forme des fonctions $\chi_4(t)$ dans les différents régimes de relaxation [96]. Dans le régime de la relaxation-β, quand les fonctions de corrélation approchent le plateau, on peut écrire :

$$\chi_4(t) \sim t^a; \quad t \sim \tau_\beta, \tag{4.13}$$

Dans le régime de la relaxation-α, entre la sortie du plateau et la décroissance complète de $f_s(t)$, $\chi_4(t)$ se met sous la forme

$$\chi_4(t) \sim t^b; \quad t \sim \tau_\alpha. \tag{4.14}$$

Cependant, la détermination directe des exposants a et b n'est pas aisée, car les régimes de validité des lois de puissance ne sont pas clairement dictées par les données. Les exposants a et b prédits par la théorie MCT sont donc calculés à partir du paramètre $\lambda = \Gamma^2(1-a)/\Gamma(1-2a) = \Gamma^2(1+b)/\Gamma(1+2b)$, où Γ est la fonction gamma. En utilisant $\lambda = 0.735$, calculé avec l'approximation de Percus-Yevick pour les sphères dures, et à partir de $\gamma = 2.46$ prédit par Voigtmann *et al.* [28], on déduit $a = 0.311$ et $b = 0.582$, tandis que la valeur de γ obtenue en ajustant le temps de relaxation, $\gamma = 2.8$, conduit à $a = 0.282$ et $b = 0.485$. L'exposant μ trouvé pour la croissance de $\chi_4(t)$ vers son maximum est donc légèrement sous-estimé par la théorie MCT.

Dans le cas des suspensions colloïdales, la dynamique est diffusive et les équations (4.11) et (4.12), valables aux temps courts, se mettent respectivement sous la forme

$$\chi_4(t) = f^2(q,t)\left[\cosh(-4\vec{q}^{\,2}Tt) - 1\right], \tag{4.15}$$

$$\chi_4(t) = 2(\vec{q}^{\,2})^2T^2t^2 + O(t^6). \tag{4.16}$$

4.2.2 Fluctuations induites de la dynamique

Comme il est difficile de mesurer les fluctuations spontanées de la dynamique dans les suspensions colloïdales, nous utilisons alors les fonctions de réponse qui permettent de sonder les fluctuations induites de la dynamique par une variation du paramètre de contrôle du système (température, densité,...) [163]. Le principe consiste à soumettre le système à une perturbation extérieure, et d'observer ensuite comment il y répond. La perturbation imposée doit être assez faible pour que le résultat de l'expérience n'altère pas la nature du système : on est alors dans le domaine de la *réponse linéaire*. Dans notre cas pour les suspensions colloïdales, nous avons proposé [54] de mesurer les fluctuations induites de la dynamique par variation infinitésimale de la fraction volumique, φ. Nous introduisons alors la susceptibilité dynamique comme la réponse du corrélateur $F(t)$ ($f(t)$ dans le cas des suspensions colloïdales et $f_s(t)$ dans le modèle de sphères quasi-dures) à une faible variation de la fraction volumique φ :

$$\chi_\varphi(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial \varphi}. \tag{4.17}$$

Des quantités analogues peuvent être définies dans le cas où le paramètre de contrôle est la température ($\chi_T(t) = \partial F(t)/\partial T$), la pression ($\chi_P(t) = \partial F(t)/\partial P$) ou dans le domaine fréquentiel dans les mesures de susceptibilités diélectriques, $\chi_T(\omega) = \partial \tilde{F}(\omega)/\partial T$, où $\tilde{F}(\omega)$ est la susceptibilité diélectrique. Nous montrerons au paragraphe 4.2.3 que le théorème de fluctuation-dissipation permet d'établir une relation entre fluctuations induites et fluctuations spontanées de la dynamique.

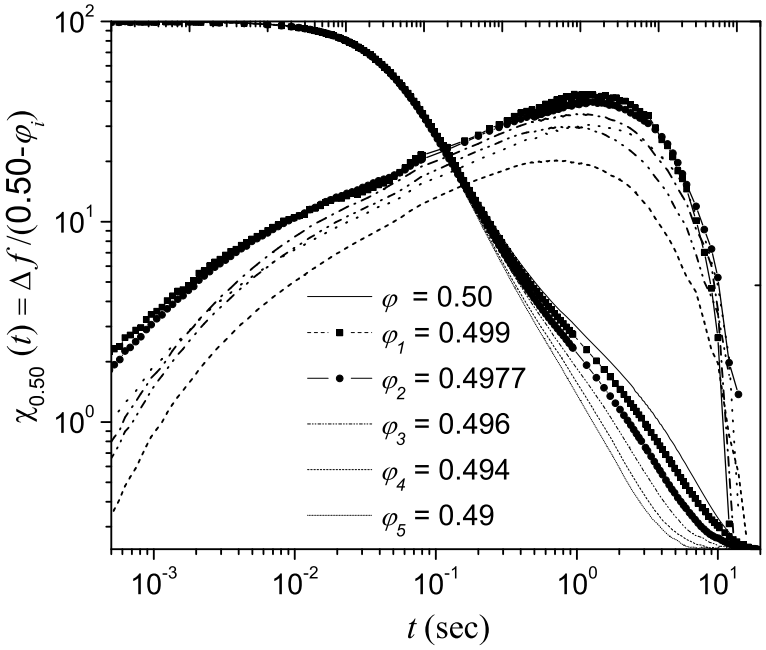
Dans les deux cas, expériences et simulations, nous mesurons la dynamique du système à l'équilibre à deux fractions volumiques proches, φ et $\varphi + \delta\varphi$, et ensuite nous estimons $\chi_\varphi(t)$ par différence finie ; $\chi_\varphi(t) = \delta F(t)/\delta\varphi$. Notons alors les limites

$$\lim_{t\to 0} F(t) = 1 \Rightarrow \lim_{t\to 0} \chi_\varphi = 0, \tag{4.18}$$

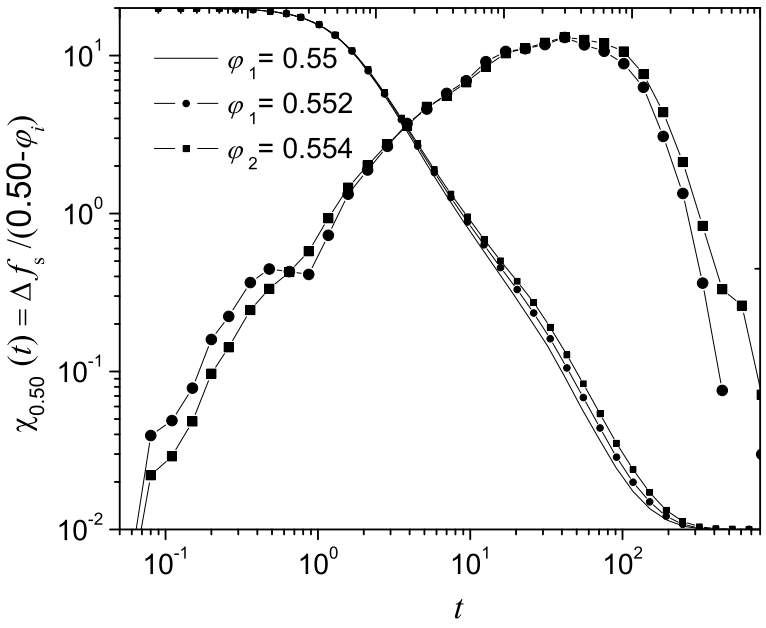
$$\lim_{t\to \infty} F(t) = 0 \Rightarrow \lim_{t\to \infty} \chi_\varphi = 0. \tag{4.19}$$

La susceptibilité dynamique $\chi_\varphi(t)$ est par construction nulle aux temps courts et aux temps longs avec un pic à un certain temps intermédiaire. Nous montrerons dans la section suivante que cette fonction a une forme analogue à χ_4, c'est-à-dire l'intégrale d'une corrélation spatiale entre deux objets statistiques, permettant ainsi de dégager une longueur de corrélation spatiale.

Du point de vue pratique, la différence de fractions volumiques $\delta\varphi$ doit être petite pour rester dans le cadre de la réponse linéaire : en d'autres termes, $\partial F(t)/\partial\varphi$ doit être indépendante du choix de $\delta\varphi$. Cependant, choisir $\delta\varphi$ très petit implique une mauvaise statistique. La valeur la plus petite $\delta\varphi$ que l'on peut choisir peut être estimée en comparant le bruit statistique du corrélateur $F(t)$ avec la réponse $\chi_\varphi(t) \times \delta\varphi$. La figure 4.7.(a) montre $\chi_\varphi(t)$ mesurée dans une suspension colloïdale à $\varphi = 0.50$ en utilisant $f(t)$ mesurée pour plusieurs suspensions à des fractions volumiques très proches ($\varphi = 0.499$, $\varphi = 0.4977$, $\varphi = 0.496$, $\varphi = 0.494$ et $\varphi = 0.49$). Les deux premières courbes χ_φ obtenues avec les deux suspensions à $\varphi = 0.499$ et $\varphi = 0.4977$ se superposent presque parfaitement. Avec les autres suspensions, nous voyons clairement une diminution de χ_φ au fur et à mesure que $\delta\varphi$ augmente. Dans ce cas, nous pouvons supposer un intervalle de φ, $[0.50,\ 0.4977]$, pour cet échantillon permettant de construire sa fonction réponse tout en restant dans la limite de la réponse linéaire. Ceci fixe $\delta\varphi \lesssim 0.013$ dans ce cas. Dans le cas du modèle de sphères quasi-dures, la figure 4.7.(b) montre $\chi_\varphi(t)$ calculée pour le système à $\varphi = 0.55$ avec deux systèmes à $\varphi = 0.552$ et $\varphi = 0.554$. Les deux réponses sont similaires, indiquant que l'hypothèse de la réponse linéaire est bien satisfaite. Dans ce cas $\delta\varphi \lesssim 0.004$. Pour le système le plus concentré étudié en Dynamique Moléculaire ($\varphi = 0.585$) pour la mesure des fluctuations induites $\chi_\varphi(t)$, la différence de fractions volumiques doit être $\delta\varphi \lesssim 0.001$.



(a)



(b)

FIG. 4.7 – Susceptibilités dynamiques $\chi_\varphi(t)$ obtenues par différences finies du corrélateur $F(t)$ à une perturbation infinitésimale de φ. (a) $\chi_\varphi(t)$ mesurée pour la suspension colloïdale à $\varphi = 0.50$ avec les suspensions à $\varphi = 0.499$, $\varphi = 0.4977$, $\varphi = 0.496$, $\varphi = 0.494$ et $\varphi = 0.49$. (b) $\chi_\varphi(t)$ calculée dans le modèle de sphères dures à $\varphi = 0.55$ avec deux systèmes à $\varphi = 0.552$ et $\varphi = 0.554$. Dans le cas des suspensions colloïdales, seulement les échantillons à $\varphi = 0.499$ et $\varphi = 0.4977$ donnent les mêmes amplitudes des fluctuations permettant de fixer une limite $\delta\varphi \sim 0.013$ pour cet échantillon. Dans le cas des sphères quasi-dures, les deux systèmes à $\varphi = 0.552$ et $\varphi = 0.554$ donnent les mêmes amplitudes ($\delta\varphi$ varie de ~ 0.004 pour les systèmes moins concentrés et ~ 0.001 pour les systèmes plus concentrés).

4.2.3 Relation entre fluctuations spontanées et fluctuations induites : théorème de fluctuation-dissipation (TFD)

L'utilisation du théorème de fluctuation-dissipation (TFD ou FDT en anglais) permet de relier les deux quantités $\chi_4(t)$ et $\chi_\varphi(t)$. Il s'agit d'une relation permettant d'étudier la relaxation d'un système donné après avoir appliqué une faible perturbation. Dans l'ensemble isobare-isotherme NPT, pertinent pour les expériences, nous pouvons établir la relation TFD suivante [54]

$$\rho \frac{k_B T \kappa_T}{V} \varphi \chi_\varphi(t) = \sqrt{N} \left\langle \delta C(t) \delta \rho(0) \right\rangle , \tag{4.20}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $\kappa_T = -V^{-1} \left(\partial V / \partial P\right)_T$ est le coefficient de compressibilité isotherme, $\rho(t)$ et $C(t)$ sont les valeurs instantanées de la densité et du corrélateur $f(t)$ (ou $f_s(t)$) respectivement. Ces deux quantités sont données par des sommes sur les contributions locales, données par les équations (4.4) et (4.5) [142]. Les fluctuations totale de $\rho(t)$ sont données par [134]

$$\frac{\langle \delta \rho^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{k_B T \kappa_T}{V}. \tag{4.21}$$

Dans le cas des sphères dures, la dynamique conserve seulement la densité. En utilisant l'invariance par translation et les équations (4.4) et (4.5), l'équation (4.20) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\sqrt{\rho k_B T \kappa_T} \, \varphi \chi_\varphi(t) = \rho \int \mathrm{d}^3 \vec{r} \left\langle \delta c(\vec{r}, t) \delta \hat{\rho}(\vec{0}, 0) \right\rangle , \tag{4.22}$$

où $\delta\hat{\rho}$ désigne les fluctuations de densité normalisées par la racine carrée moyen, $\delta\hat{\rho} = \delta\rho / \sqrt{\langle \delta\rho^2 \rangle}$. La quantité χ_φ quantifie alors les corrélations spatiales entre les fluctuations de la dynamique locale $\delta c(\vec{r}, t)$ et celles de la densité $\delta\hat{\rho}(\vec{0}, 0)$. Elle croît donc si ces deux dernières deviennent de plus en plus corrélées spatialement. Berthier *et al.* [94, 95] ont étudié théoriquement et numériquement une famille de fonctions de corrélation multi-points, qui quantifient les hétérogénéités dynamiques dans plusieurs systèmes vitreux. Ils ont aussi étudié en détail les prédictions de la théorie de couplage de modes (MCT) et les modèles à contraintes cinétiques (KCM) concernant la dépendance en temps, en la température et du vecteur d'onde des fonctions de corrélation multi-points ainsi que leurs dépendances de l'ensemble statistique et de la nature microscopique de la dynamique. $\chi_\varphi(t)$ et $\chi_4(t)$ sont deux quantités différentes mais semblent contenir la même physique. Rappelons que $\chi_4(t) = \rho \int \mathrm{d}^3 \vec{r} \left\langle \delta c(\vec{r}, t) \delta c(\vec{0}, t) \right\rangle$ quantifie les corrélations spatiales des fluctuations de la dynamique mesurées en deux points différents de l'espace.

En utilisant le formalisme thermodynamique des transformations entre les ensembles statistiques [164], nous pouvons alors écrire une relation directe entre $\chi_4(t)$ et $\chi_\varphi(t)$ [54]. Les fluctuations de $C(t)$, mesurées par $\chi_4(t)$ dans l'ensemble NPT, peuvent être décomposées en deux termes : les fluctuations de $C(t)$ mesurées dans l'ensemble isobare-isoenthalpie NPH où toutes les configurations ont la même enthalpie plus un terme additionnel qui fait intervenir χ_φ :

$$\chi_4(t) = \chi_4^{NPH}(t) + \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t). \tag{4.23}$$

La quantité $\chi_4^{NPH}(t)$, qui est une variance, est toujours positive. Ceci permet d'écrire

$$\chi_4(t) \geq \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t). \tag{4.24}$$

Nous pouvons alors proposer une quantité plus facile à mesurer expérimentalement, $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t)$, qui constitue une limite inférieure rigoureuse aux fluctuations spontanées, $\chi_4(t)$. Notons que cette inégalité entre $\chi_4(t)$ et $\chi_\varphi(t)$, donnée par la relation (4.24), peut être établie en appliquant le formalisme standard des probabilités. En effet, en appliquant l'inégalité de Cauchy-Schwarz pour l'équation (4.20), on peut écrire :

$$\langle \delta C(t) \delta\rho(0) \rangle \leq \sqrt{\langle \delta C^2(t) \rangle} \sqrt{\langle \delta\rho^2(0) \rangle}. \tag{4.25}$$

Les deux termes sous les racines sont donnés respectivement par les relations (4.6) et (4.21), ce qui permet d'écrire facilement l'inégalité entre les fluctuations spontanées et induites (Eq. 4.24). Dans le cas des liquides moléculaires où le paramètre de contrôle est la température, nous pouvons écrire une relation analogue :

$$\chi_4(t) \geq \frac{k_B}{c_P} T^2 \chi_T^2(t), \tag{4.26}$$

où $c_P = (\partial H/\partial T)_P$ est la chaleur spécifique à pression constante et H est l'enthalpie par particule.

Dans le cas des sphères quasi-dures, le paramètre de contrôle est $\Gamma = \rho\ T^{-1/12} = c\varphi\ T^{-1/12}$ où $c = 6/\left(\pi \left\langle \sigma_i^3 \right\rangle\right)$ et σ_i est le diamètre d'une particule. Même si la température ne joue pas un rôle important, nous devons quand même tenir compte des fluctuations induites par la faible variation de T associée à une variation de Γ. Dans ce cas, l'équation (4.23) s'écrit

$$\chi_4(t) = \chi_4^{NVE}(t) + \frac{k_B}{c_V} T^2 \chi_T^2(t) + \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t), \tag{4.27}$$

où la chaleur spécifique à volume constant c_V remplace c_P. Le terme $k_B T^2 \chi_T^2(t)/c_V$ est faible devant $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t)$. En effet, nous pouvons écrire

$$\chi_T(t) = \left.\frac{\partial F(t)}{\partial T}\right|_\varphi = \left.\frac{\partial F(t)}{\partial \Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right|_\varphi, \tag{4.28}$$

$$\chi_\varphi(t) = \left.\frac{\partial F(t)}{\partial \varphi}\right|_T = \left.\frac{\partial F(t)}{\partial \Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right|_T, \tag{4.29}$$

où

$$\left.\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right|_\varphi = -\frac{c}{12}\varphi\ T^{-13/12}, \tag{4.30}$$

$$\left.\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right|_T = c T^{-1/12}, \tag{4.31}$$

ce qui donne

$$T^2 \chi_T^2 = \frac{1}{144}\ \varphi^2 \chi_\varphi^2. \tag{4.32}$$

Les préfacteurs k_B/c_V et $\rho k_B T \kappa_T$ sont donnés par des arguments de fluctuations dans les différents ensembles statistiques [134]. En effet, dans l'ensemble microcanonique NVE, l'énergie est fixée et la chaleur spécifique est obtenue en examinant les fluctuations dans les composantes cinétique et potentielle [164]. Pour un ensemble de N particules, c_V est donnée à partir de la relation :

$$\left\langle \delta E_c^2 \right\rangle = \left\langle \delta E_p^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B^2 T^2 \left(1 - \frac{3 N k_B}{2 c_V} \right), \tag{4.33}$$

où $\left\langle \delta E_c^2 \right\rangle$ et $\left\langle \delta E_p^2 \right\rangle$ sont les fluctuations dans les énergies cinétique et potentielle, mesurées dans nos simulations. Dans l'ensemble NPT, l'énergie et le volume fluctuent et les fluctuations du volume, reliées à la compressibilité isothermique κ_T, sont caractérisées par l'amplitude des fluctuations de densité du système à la limite des petites valeurs du vecteur d'onde [134, 142]

$$\rho \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{V} = \rho k_B T \kappa_T = \lim_{q \to 0} S(q). \tag{4.34}$$

Notons que cette relation permet de remonter à la pression osmotique, qui est donnée pour des particules colloïdales monodisperses par $S(0) = k_B T (\partial \rho / \partial \Pi)_T$ et qui est difficile à mesurer expérimentalement de manière directe à cause des faibles valeurs de Π. Le terme $k_B T^2 \chi_T^2(t)/c_V$ dans l'équation (4.27) est donné par

$$\frac{k_B}{c_V} T^2 \chi_T^2 = \left(\frac{k_B/c_V}{144 S(0)} \right) \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t). \tag{4.35}$$

Dans le cas des sphères quasi-dures, nous calculons les préfacteurs k_B/c_V de l'équation (4.33) et $\rho k_B T \kappa_T$ à partir des limites de $S(q)$ quand q tend vers 0, puisque les facteurs de structures statiques sont directement calculés à partir des simulations dans ce cas. Dans les suspensions colloïdales, $\rho k_B T \kappa_T$ est obtenu à partir de l'équation d'état de Carnahan-Starling :

$$\rho k_B T \kappa_T = \frac{(1-\varphi)^3}{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}. \tag{4.36}$$

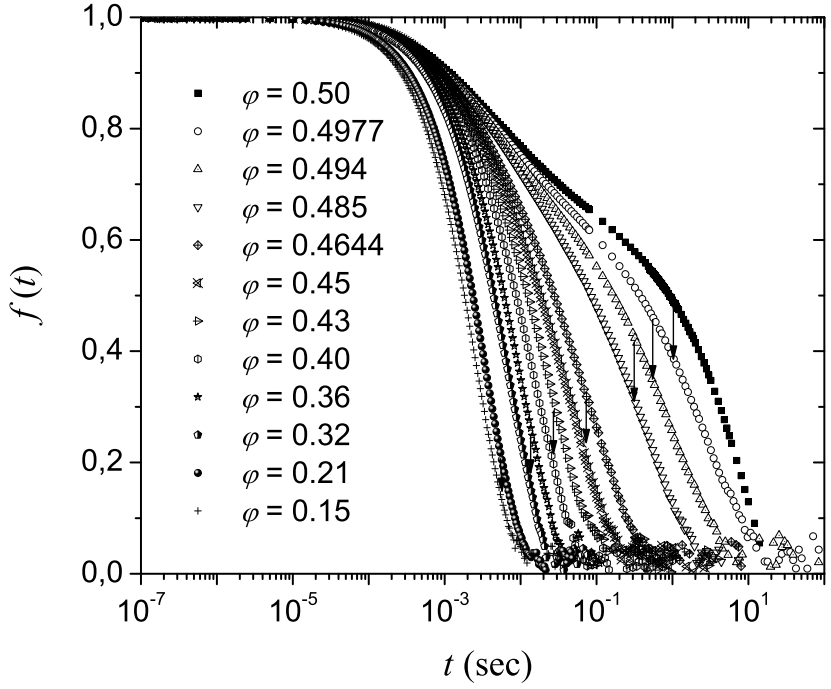
La table 4.1 donne les différentes valeurs des préfacteurs k_B/c_V et $\rho k_B T \kappa_T$ dans notre modèle de sphères quasi-dures et $\rho k_B T \kappa_T$ pour les suspensions colloïdales. Dans les sphères quasi-dures, le rapport entre $\frac{k_B}{c_V} T^2 \chi_T^2$ et $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^2(t)$, donné par la relation (4.35), est inférieur à 1/10.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent les fonctions de corrélation $f(t)$ et les fonctions d'auto-corrélation $f_s(t)$ mesurées à des fractions volumiques proches ainsi que les susceptibilités dynamiques $\chi_\varphi(t)$ obtenues par différences finies. L'amplitude des pics augmente dans les deux cas avec la fraction volumique, comme dans le cas de $\chi_4(t)$, indiquant la croissance des régions spatialement corrélées à l'approche de la transition vitreuse dans les deux systèmes étudiés. Des résultats analogues ont été obtenus expérimentalement au CEA-Saclay par L'Hôte et Ladieu qui ont étudié le glycérol près de sa transition vitreuse ($T_g \approx 185$ K) [54]. En effet, une inégalité similaire est donnée entre $\chi_4(\omega)$ et $\chi_T(\omega)$, où $\chi_4(\omega)$ donne l'amplitude des fluctuations spontanées autour de $\tilde{F}(\omega)$ dans les mesures de susceptibilité diélectrique. Dans ce cas, la partie réelle de la susceptibilité diélectrique $\epsilon'(\omega)$ est mesurée tous les 1 K dans un intervalle de

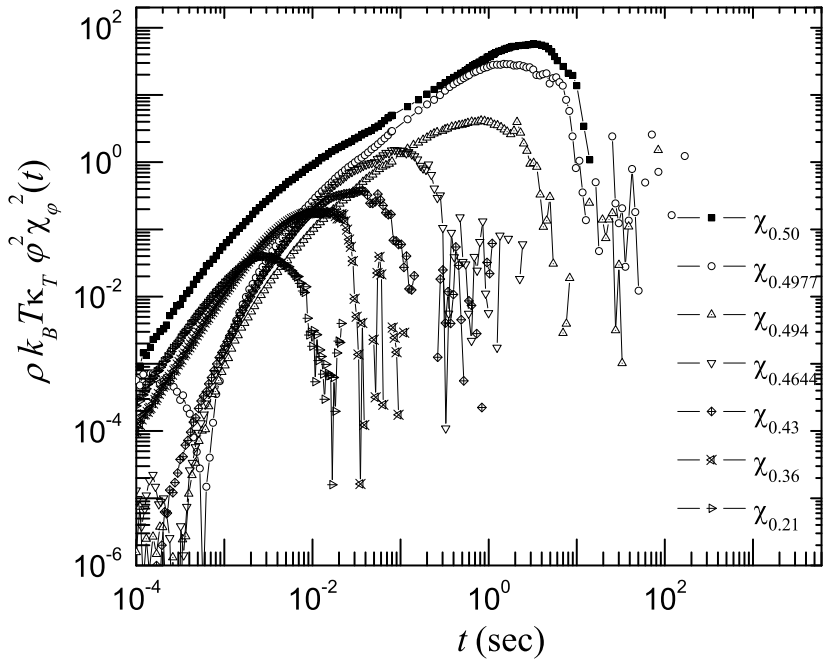
	φ	k_B/c_V	$S(0) = \rho k_B T \kappa_T$
Suspensions colloïdales de sphères dures	0.50	—	7.7×10^{-2}
	0.4977	—	7.8×10^{-2}
	0.494	—	8×10^{-2}
	0.4644	—	9.7×10^{-2}
	0.43	—	0.12
	0.36	—	0.18
	0.21	—	0.4
Sphères quasi-dures	0.585	0.37	2.8×10^{-2}
	0.58	0.38	3×10^{-2}
	0.57	0.33	3.1×10^{-2}
	0.55	0.38	3.3×10^{-2}
	0.50	0.39	3.6×10^{-2}

TAB. 4.1 – Préfacteurs $\rho k_B T \kappa_T$ calculés pour les suspensions colloïdales de sphères dures à partir de l'équation de Carnahan-Starling (Eq. 4.36) et k_B/c_V et $\rho k_B T \kappa_T$ pour les sphères quasi-dures calculés respectivement à partir de l'équation (4.33) et de la limite de $S(q)$ quand q tend vers 0.

température allant de 192 à 232 K. La figure 4.10 montre l'évolution de $\chi_T(\omega)$ en fonction de l'inverse de la fréquence, $1/\omega$. La hauteur des pics augmente à l'approche de la transition vitreuse T_g et la dynamique devient corrélée sur des distances de plus en plus grandes. En utilisant la relation (4.7) et en supposant que la borne dans la relation (4.26) est saturée, on estime que les longueurs de corrélation augmentent dans ce cas de 0.9 `nm` à $T = 232$ K à 1.5 `nm` à $T = 192$ K. Ce mécanisme semble commun à plusieurs liquides surfondus près de la transition vitreuse et met en évidence la croissance des échelles de longueurs dynamiques, permettant d'expliquer l'origine microscopique du ralentissement de la dynamique quand la température décroît ou quand la fraction volumique augmente. La dynamique devient de plus en plus lente parce que des régions de plus en plus grandes dans le système doivent se déplacer de manière corrélée pour permettre le mouvement d'une seule particule et ainsi la relaxation du système.

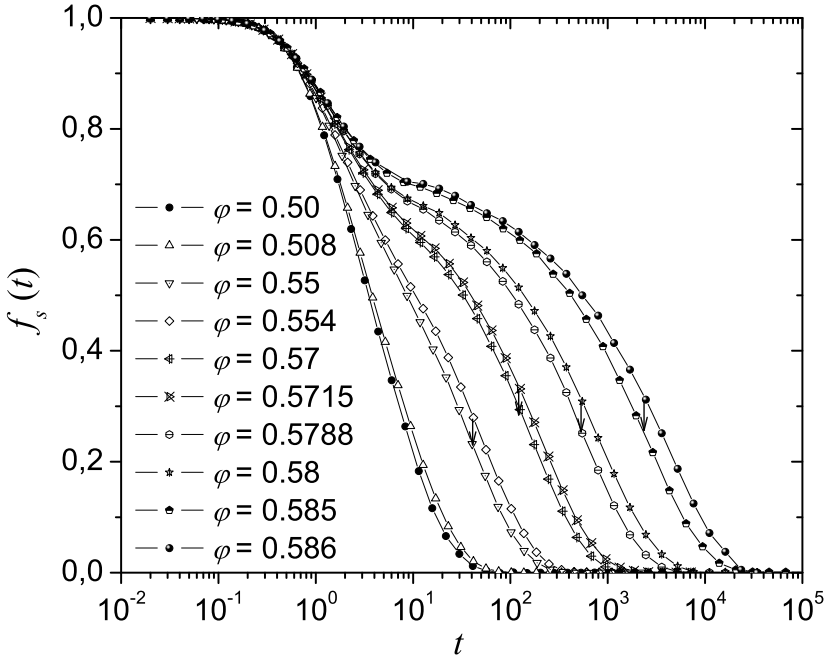


(a)

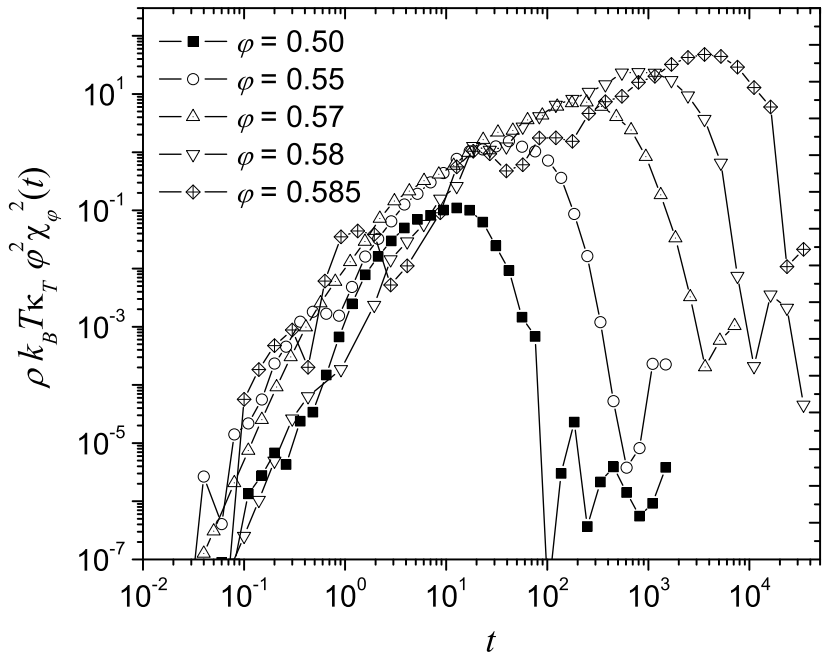


(b)

FIG. 4.8 – (a) Fonctions de corrélations $f(t)$ et (b) susceptibilités dynamiques $\chi_\varphi(t)$ (en "unités de χ_4") en fonction du temps pour différents systèmes à différentes fractions volumiques obtenues en diffusion de la lumière pour les suspensions colloïdales à $\varphi = 0.50$, $\varphi = 0.4977$, $\varphi = 0.494$, $\varphi = 0.4644$, $\varphi = 0.43$, $\varphi = 0.36$ et $\varphi = 0.21$.



(a)



(b)

FIG. 4.9 – (a) Fonctions de corrélations $f_s(t)$ et (b) susceptibilités dynamiques $\chi_\varphi(t)$ en fonction du temps pour différents systèmes à différentes fractions volumiques obtenues dans le modèle de sphères quasi-dures à $\varphi = 0.50$, $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$, $\varphi = 0.58$ et $\varphi = 0.585$.

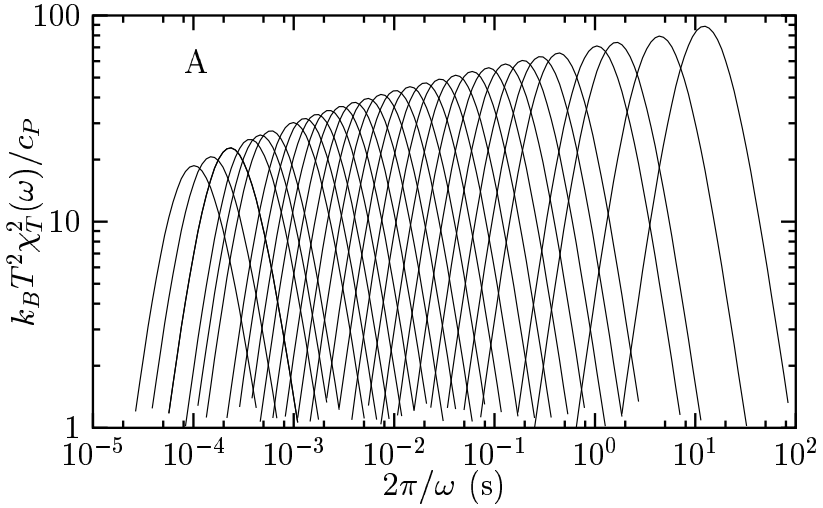


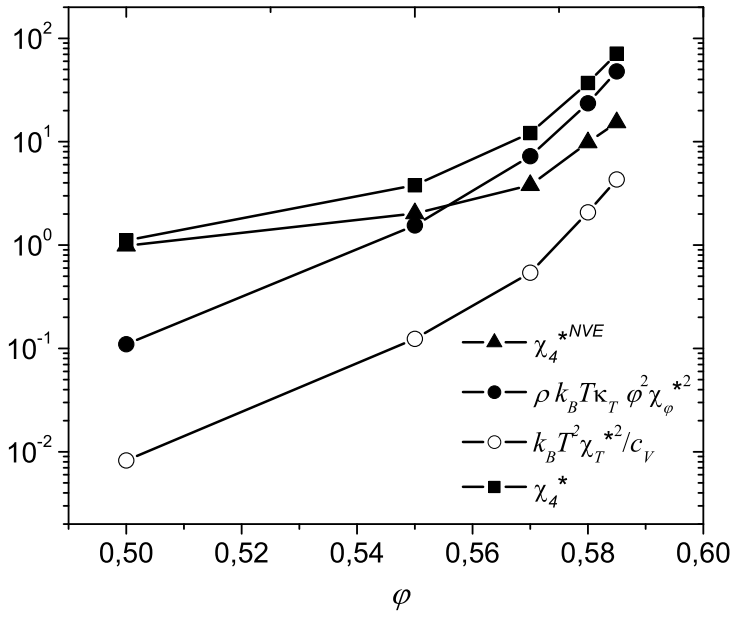
FIG. 4.10 – Susceptibilités dynamiques χ_T en fonction de l'inverse de la fréquence, $1/\omega$, dans le glycérol à l'approche de la transition vitreuse $T_g \approx 185$ K. La partie réelle de la susceptibilité diélectrique $\epsilon'(\omega)$ (en unité de χ_T) est mesurée tous les 1 K dans un intervalle de température allant de 192 à 232 K. La hauteur des pics augmente à l'approche de T_g et la dynamique devient corrélée sur des distances de plus en plus grandes. Les longueurs de corrélation augmentent dans ce cas de 0.9 nm à $T = 232$ K à 1.5 nm à $T = 192$ K. D'après Berthier *et al.* (2005) [54].

4.3 Croissance des longueurs de corrélation dynamique

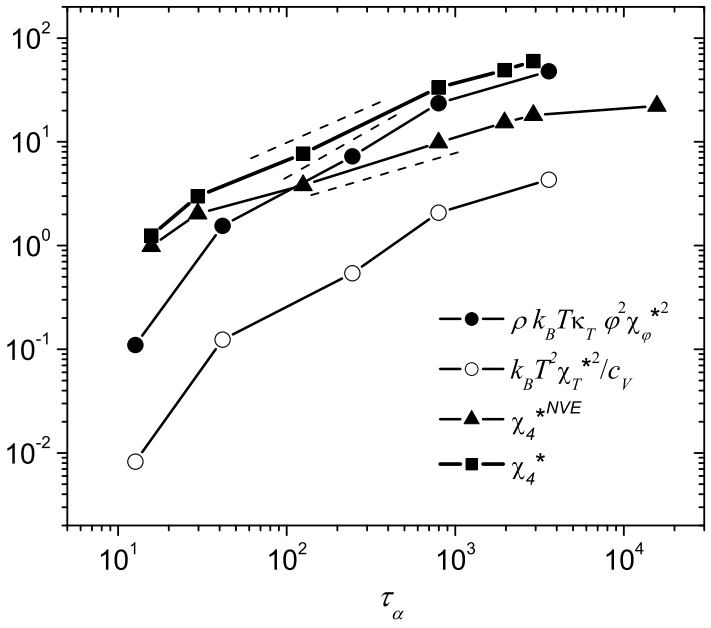
Nous allons maintenant nous intéresser aux échelles de longueurs dynamiques ξ, mesurées par l'amplitude des pics dans les fonctions $\chi_4(t)$ et $\chi_\varphi(t)$. Cela veut dire que nous nous intéressons aux longueurs de corrélation dynamique à des échelles de temps $t \sim \tau_\alpha$ où les fluctuations de la dynamique sont les plus importantes. Des travaux antérieurs ont montré que les échelles de longueurs extraites des fonctions de corrélations à 4 points sont des fonctions croissantes quand T diminue [159, 160, 25]. La figure 4.11.(a) présente les résultats de Dynamique Moléculaire de l'évolution des pics, χ_4^{*NVE}, $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$, $k_B T^2 \chi_T^{*2}/c_V$ en fonction de la fraction volumique et les fluctuations totales dans le système, données par la somme

$$\chi_4^* = \chi_4^{*NVE} + \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2} + k_B T^2 \chi_T^{*2}/c_V. \tag{4.37}$$

Quand la fraction volumique augmente, l'amplitude des pics augmente confirmant la croissance des corrélations spatiales de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Simultanément, les pics se décalent vers les temps les plus longs en suivant la relaxation-α comme le montre la figure 4.11.(b) donnant les différentes amplitudes des pics en fonction des temps de relaxation τ_α pour chaque système. Le résultat important que nous pouvons dégager de ces courbes est que la contribution $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$, et par conséquent $k_B T^2 \chi_T^{*2}/c_V$, sont plus faibles par rapport à χ_4^{*NVE} pour les faibles fractions volumiques lorsque la dynamique est rapide. Toutefois, ces deux contributions croissent plus rapidement que χ_4^{*NVE} lorsque φ augmente et la dynamique devient lente. Finalement elles deviennent dominantes à l'approche de la transition vitreuse. Cela se produit à la fraction volumique $\varphi \sim 0.56$, correspondant à l'échelle de temps $\tau_\alpha \sim 3 \times 10^2$. La croissance rapide de $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$ par rapport à χ_4^{*NVE} à hautes fractions volumiques est due essentiellement à la croissance des échelles de temps avec



(a)



(b)

FIG. 4.11 – Amplitude des pics χ_4^{*NVE}, $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$ et $k_B T^2 \chi_T^{*2}/c_V$ et la somme $\chi_4^* = \chi_4^{*NVE} + \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2} + k_B T^2 \chi_T^{*2}/c_V$ en fonction de la fraction volumique φ (a) et en fonction du temps de relaxation τ_α (b). $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$ est plus faible que χ_4^{*NVE} pour les faibles fractions volumiques (pour les faibles τ_α) et augmente ensuite rapidement et devient dominant à hautes fractions volumiques (pour les grands τ_α). Les lignes en pointillés dans la figure (b) montrent le comportement en loi de puissance de $\chi_4 \sim \tau_\alpha^\vartheta$, où $\vartheta \approx 0.48$ pour χ_4^{*NVE}, $\vartheta \approx 0.92$ pour $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi_\varphi^{*2}$ et $\vartheta \approx 0.74$ pour χ_4^*, impliquant que $\chi_4^{*NVE} \sim \chi_\varphi^* \sim \tau_\alpha^{0.48}$.

une loi de puissance $\tau_\alpha \sim |\varphi/\varphi_c - 1|^{-\gamma}$. En effet, en utilisant le principe de superposition temps-φ prédit par la théorie MCT, $F(t) \simeq F(t/\tau_\alpha)$, dans les liquides surfondus près de la transition vitreuse, on peut écrire alors

$$\chi_\varphi(t) = -t\ \frac{\gamma\,|\varphi/\varphi_c - 1|^{\gamma-1}}{t_0\varphi_c}\frac{\mathtt{d}F}{\mathtt{d}(t/\tau_\alpha)}, \tag{4.38}$$

impliquant l'évolution des pics de $\chi_\varphi(t = \tau_\alpha)$:

$$\chi^*_\varphi(\tau_\alpha) \propto |\varphi/\varphi_c - 1|^{-1}. \tag{4.39}$$

$\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi$ croît donc vite avec l'augmentation de la fraction volumique. Des résultats comparables ont été obtenus en simulations numériques dans les liquides de Lennard-Jones et dans le modèle BKS [94, 95]. Il faut noter ici que la taille du système peut jouer un rôle important dans cette étude. Berthier *et al.* [94] ont obtenus par simulations numériques dans le liquide de Lennard-Jones des résultats comparables pour deux systèmes de tailles différentes, l'un contenant 256 atomes et l'autres contenant 1000 atomes. Dans ces deux cas, $k_B T^2 \chi_T^2/c_V$ est plus faible par rapport à χ_4^{NVE} à hautes températures mais augmente plus rapidement et devient dominante aux faibles températures proches de la transition vitreuse. En effet, quand nous mesurons les fluctuations de la dynamique dans un système relativement petit, nous sous-estimons ces fluctuations, principalement dans χ_4^{NVE} et par conséquent, nous observons une saturation artificielle dans les inégalités (4.24) et (4.26). Pour cela, nous avons mesuré ces fluctuations dans un systèmes contenant 4 fois plus de particules (4000 particules) et nous avons obtenu des résultats similaires. La dynamique moyenne n'est pas affectée non plus, ce qui implique que χ_φ n'est pas affectée par la taille finie du système pour les différentes valeurs des fractions volumiques étudiées. Nous pouvons donc conclure que $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi$ est une bonne approximation de χ_4^* pour des systèmes concentrés :

$$\chi_4^* \approx \rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi. \tag{4.40}$$

Dans les simulations, $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi$ donne une bonne approximation des fluctuations de la dynamique pour $\varphi > 0.57$. Ces résultats indiquent cependant qu'une attention particulière doit être prise quand nous analysons les premières décades du ralentissement de la dynamique où tous les termes contribuent différemment à χ_4 et dépendent différemment de la fraction volumique [98, 165]. En effet, dans la figure 4.11.(b), nous effectuons des ajustements en loi de puissance $\sim \tau_\alpha^\vartheta$ pour l'évolution des pics sur des fenêtres de temps définies, afin de comprendre comment les hétérogénéités évoluent lorsque la dynamique ralentit. Nous trouvons $\vartheta \approx 0.48$ pour χ_4^{*NVE}, $\vartheta \approx 0.92$ pour $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi$ et $\vartheta \approx 0.74$ pour χ_4^*. Ceci donne donc $\chi_4^{*NVE} \sim \chi_\varphi^* \sim \tau_\alpha^{0.48}$. Dans le cadre de la théorie MCT, l'exposant ϑ est relié à l'exposant γ, décrivant la divergence du temps de relaxation à l'approche de la transition vitreuse, par $\vartheta = 1/\gamma$ [97]. En posant $\gamma \simeq 2.8$, trouvé pour l'ajustement en loi de puissance de $\tau_\alpha(\varphi)$, ceci donne $1/\gamma \simeq 0.36$. La valeur de ϑ obtenue plus haut ($\vartheta \simeq 0.48$) est plus grande que la valeur prédite par $1/\gamma$, à cause certainement des incertitudes dans l'exposant γ lors des ajustements. En posant la valeur de γ prédite par la théorie MCT, $\gamma = 2.5$, nous obtiendrons un résultat plus proche, $\vartheta = 0.4$. Pour ce qui est de la taille des régions coopératives, pour l'échantillon le plus concentré étudié ici pour les mesures des fluctuations de la dynamique ($\varphi = 0.585$), nous obtenons $\chi_4^{*NVE} \approx 15$, $\rho k_B T \kappa_T \varphi^2 \chi^{*2}_\varphi \approx 50$

et $k_BT^2\chi_T^{*2}/c_V \approx 3$, donnant $\chi_4^* = (\xi/\sigma)^3 \approx 15 + 50 + 3 = 68$ et impliquant une longueur de corrélation $\xi/\sigma \approx 4$. Notons que cette taille, à cette fraction volumique, est de l'ordre de la moitié de la boîte de simulation, $L/2$.

La figure 4.12 donne l'amplitude des pics $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2}$ en fonction de la fraction volumique et des temps de relaxation pour les suspensions colloïdales de sphères dures. Les simulations numériques ont permis de montrer que cette quantité donne une très bonne estimation des fluctuations totale de la dynamique près de la transition vitreuse. Un ajustement en loi de puissance de l'évolution de χ_φ^{*2} avec le temps de relaxation donne dans ce cas $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2} \sim \tau_\alpha$, impliquant une croissance $\chi_\varphi \sim \tau_\alpha^{0.5}$. Ce résultat est en très bon accord avec les simulations de sphères quasi-dures, où il a été observé que $\chi_4^{*NVE} \sim \chi_\varphi^* \sim \tau_\alpha^{0.48}$. Pour la suspension la plus concentrée étudiée ici ($\varphi = 0.50$), ayant un temps de relaxation $\tau_\alpha \sim 4$ s, nous obtenons $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2} \approx 60$, donnant une taille caractéristique de corrélation spatiale de l'ordre de 4 diamètres particulaires. Il faut noter que, si l'on tient compte des erreurs dans l'estimation de la fraction volumique, la suspension colloïdale étudiée ici est $\sim 4\%$ en dessous de la fraction volumique de la transition vitreuse $\varphi_g \simeq 0.58$. Ceci veut dire que l'échelle de longueurs des corrélations spatiales peuvent atteindre une dizaine de diamètres particulaires à l'approche de la transition vitreuse.

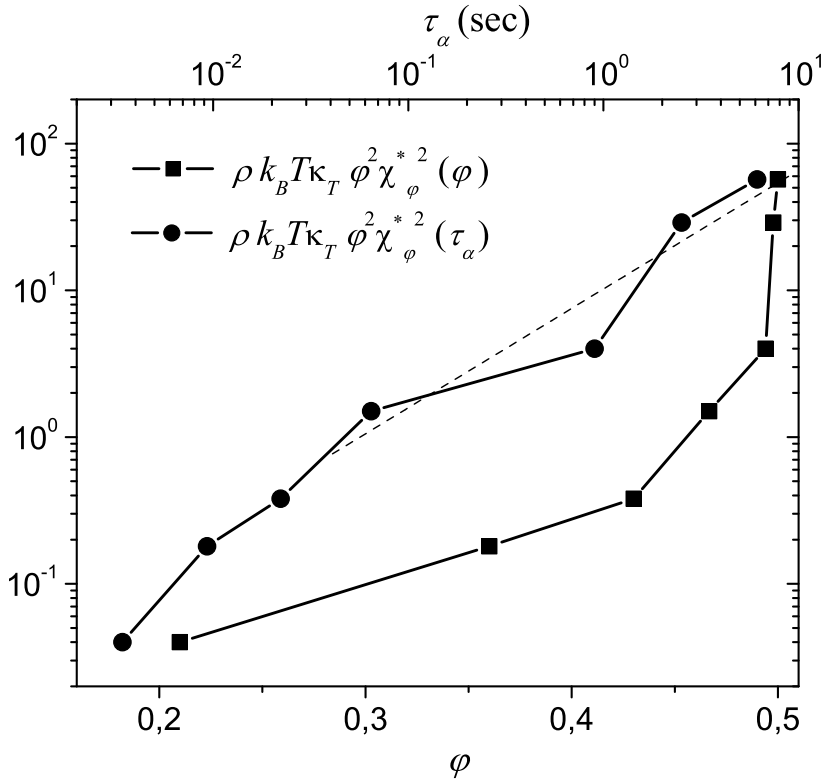


FIG. 4.12 – Amplitude des pics $\rho k_BT\kappa_T\varphi^2\chi_\varphi^{*2}$ en fonction de la fraction volumique et des temps de relaxation pour les suspensions colloïdales de sphères dures. Pour l'échantillon le plus concentré étudié ici ($\varphi = 0.50$), ayant un temps de relaxation $\tau_\alpha \sim 4$ s, la taille des corrélations spatiales est ≈ 4 diamètres particulaires. La ligne en pointillés montre que $\chi_\varphi \sim \tau_\alpha^{0.5}$.

Weeks *et al.* [42, 166] ont montré par imagerie directe de la microscopie confocale que les réarrangements de particules dans les suspensions colloïdales (particules de 2.36 μm de diamètre) s'effectuent par amas de particules rapides (des particules qui ont effectué des déplacements plus grands) et de particules lentes (correspondant à des déplacements faibles). La taille de ces amas augmente avec la fraction volumique et devient de l'ordre de 70 particules dans un système à la fraction volumique $\varphi \approx 0.56$, proche de la transition vitreuse. En supposant des amas sphériques, la longueur de corrélation spatiale est alors $\xi/\sigma \simeq 4$ diamètres particulaires. Ces auteurs ont montré aussi que les régions où se produisent les réarrangements sont composées de particules ayant qui ont effectué de grands déplacements mais qui ne se déplacent pas toutes dans la même direction. Les corrélations entre les directions de mouvement des particules dépendent fortement de la fonction de corrélation de paire et deviennent de plus en plus à longue portée à l'approche de la transition vitreuse. Cependant, cette technique souffre du manque de statistique vu le nombre de particules sondées dans une cellule de (69 μm $\times$65 μm $\times$14 μm). Ces résultats par visualisation directe ont permis néanmoins de confirmer la nature coopérative du mouvement des particules dans les suspensions colloïdales à l'approche de la transition vitreuse et de rendre compte des détails microscopiques expliquant la nature des réarrangements et par conséquent de la relaxation lente dans ces matériaux.

En conclusion, dans cette partie du travail et dû à la difficulté de mesurer les fluctuations spontanées de la dynamique dans les suspensions colloïdales, nous avons proposé une nouvelle quantité plus facile à mesurer expérimentalement, permettant d'estimer quantitativement la taille des régions dynamiquement coopératives et de rendre compte de la croissance des longueurs de corrélation dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Ces mesures des fluctuations induites de la dynamique sont nécessaires aussi en Dynamique Moléculaire de sphères quasi-dures, en plus de celles obtenues à l'équilibre dans l'ensemble NVE, afin de mesurer les fluctuations totales dans le système. Les simulations confirment que mesurer χ_ϕ expérimentalement donne une estimation rigoureuse des fluctuations totales de la dynamique. Quand la fraction volumique augmente, la dynamique ralentit à cause de la croissance de la taille des régions dynamiquement coopératives dans le système. La taille de ces régions est de l'ordre de quelques diamètres particulaires dans les deux cas, pour les fractions volumiques étudiées. Des travaux récents ont été effectués pour mieux caractériser les dépendances en temps et avec le paramètre de contrôle sur une large gamme de matériaux et différents paramètres [167]. Cependant, des questions restent ouvertes concernant par exemple :

- la géométrie précise de l'hétérogénéité dynamique (fractales, chaînes,..), fixant l'exposant $\mathcal{D}$ (que nous avons supposé égal à 3 dans toutes nos estimations),
- comment faire la connexion entre les échelles de longueurs et les échelles de temps, la connexion entre la coopérativité et l'hétérogénéité dynamique,
- de combien ces échelles de longueurs peuvent croître très proche de la transition vitreuse ? et peuvent-elles expliquer l'universalité de la dynamique dans les verres ?
- est-ce-que c'est la même échelle de longueur qui est responsable du ralentissement dans la relaxation-β et dans la relaxation-α ? existe-t-il une longueur de corrélation unique associée à l'hétérogéniété dynamique ?
- ces échelles de longueurs sont elles importantes pour comprendre d'autres phé-

nomènes comme par exemple les fractures dans ces matériaux ?...
Il est aussi important d'étendre nos résultats à la dynamique hors équilibre (vieillissement), caractérisant la dynamique dans les liquides vitreux, pour mieux comprendre comment évoluent avec l'âge du système la coopérativité et les échelles de longueurs.

Chapitre 5

Vieillissement et Équilibration des Suspensions Colloïdales de Sphères Dures

Sommaire

5.1 Dynamique hors équilibre 92

5.1.1 Degrés de corrélation $c_I(t_w, \tau)$ et fonction de corrélation d'intensité $f(t_w, \tau)$ 92

5.1.2 Accélération de la dynamique dû à l'échauffement de l'échantillon 95

5.1.3 Effet de la sédimentation 99

5.1.4 Les hétérogénéités dynamiques 101

5.1.5 Dépendance de la dynamique avec l'âge du système 103

5.1.6 Vieillissement et équilibration des sphères quasi-dures 105

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéresserons à la *dynamique hors équilibre* (phénomène de *vieillissement*) dans les suspensions colloïdales de sphères dures et dans le modèle de sphères quasi-dures. Nous discuterons tout d'abord quelques effets indésirables dans les expériences de diffusion de la lumière TRC qui modifient la nature de la dynamique, comme l'échauffement de l'échantillon dû faisceau laser ainsi que l'effet de la sédimentation des particules. Nous discuterons ensuite l'effet des grandes fluctuations de la dynamique, inhérentes aux systèmes concentrés proches de la transition vitreuse, qui ne permettent pas d'obtenir des mesures propres de la relaxation du système. Tout en remédiant à ces problèmes, nous montrerons que les systèmes concentrés proches de la transition vitreuse peuvent être équilibrés si le temps de la mesure est suffisamment grand pour atteindre l'état d'équilibre. Enfin, nous montrerons des résultats des simulations de la dynamique hors équilibre dans le modèle de sphères quasi-dures en accord avec les résultats expérimentaux.

5.1 Dynamique hors équilibre

Quand un liquide (à l'équilibre) est surfondu, par exemple, lors de la centrifugation d'une suspension colloïdale ou lors de la compression d'un système de sphères quasi-dures, il est donc mis loin de son état d'équilibre : on dit alors qu'il est hors équilibre. Lorsque la perturbation est arrêtée, le système relaxe très lentement à la recherche d'un nouvel état d'équilibre. Pendant cette relaxation, les quantités dynamiques mesurées, comme les fonctions de corrélation ou les déplacements carrés moyens, dépendent du temps d'attente $t_{\rm w}$, le temps écoulé depuis la fin de la préparation du système jusqu'au début de l'expérience. Cela veut dire que, si l'on effectue deux expériences sur le même système à différents moments, les quantités mesurées diffèrent. Lorsque la dynamique ralentit avec le temps $t_{\rm w}$, comme c'est le cas dans nos systèmes, on dit alors que le système vieillit [168, 169, 59]. L'échelle de temps nécessaire pour aller vers un état d'équilibre devient de plus en plus grande lorsque la fraction volumique augmente, allant de quelques secondes à plusieurs jours pour les systèmes très concentrés. Une conséquence directe du vieillissement et du ralentissement de la dynamique est que l'histoire de l'échantillon doit être prise en compte et les conditions de l'expérience doivent être très bien contrôlées. Pour obtenir des résultats reproductibles dans ce régime, nous devons réaliser des expériences sur des échantillons ayant exactement la même histoire, ce qui n'est pas aisé à réaliser expérimentalement, voire impossible.

5.1.1 Degrés de corrélation $c_I(t_{\rm w},\tau)$ et fonction de corrélation d'intensité $f(t_{\rm w},\tau)$

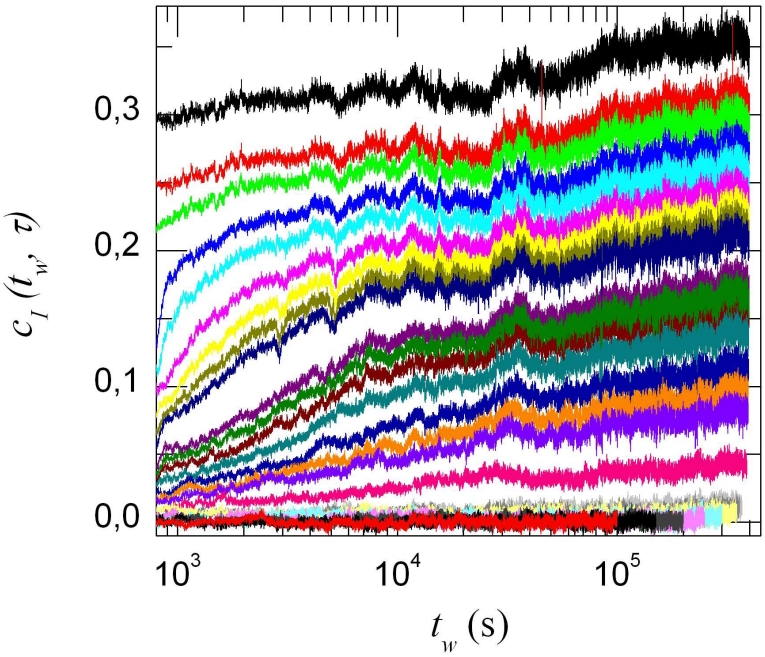
Rappelons ici brièvement la procédure de préparation des différentes suspensions pour l'étude du phénomène de vieillissement (pour plus de détails, voir la section 2.2 du chapitre 2). Les différents tubes à différentes fractions volumiques sont obtenus à partir d'un tube mère à $\varphi = 0.40$. La méthode consiste à centrifuger les tubes (initialement donc à $\varphi = 0.40$) afin d'obtenir un sédiment dense ($\varphi \approx 0.67$ dans le cas des particules polydisperses), pour ensuite enlever la quantité nécessaire du surnageant (solvant) et obtenir le système à la fraction volumique ($\varphi > 0.40$) qui nous intéresse. Nous mélangeons ensuite le sédiment avec le surnageant restant pour obtenir une suspension homogène. L'âge initial du système, $t_{\rm w} = 0$, est choisi à l'instant de la fin de la redispersion des différentes suspensions.

La figure 5.1(a) montre l'évolution instantanée des degrés de corrélation, $c_I(t_w, \tau)$, pour une suspension colloïdale à la fraction volumique $\varphi = 0.5173$, pour différents retards τ allant de 0 à 4×10^5 s, pris pendant la relaxation-α du système. A partir de ce graphe, on voit d'une part que, si l'on fixe le retard τ, le degré de corrélation c_I augmente continûment avec t_w avant de saturer à une valeur d'équilibre. Ceci signifie que le champ speckle met de plus en plus de temps pour perdre la mémoire de sa configuration initiale et ainsi décorréler : le système vieillit car sa dynamique ralentit. D'autre part, si l'on fixe le temps d'attente t_w, le degré de corrélation mesuré entre deux images du champ speckle décroît quand le temps de retard τ est plus grand et s'annule quand il est très grand devant τ_α, le temps caractéristique de relaxation du système pour lequel deux images du champ speckle ne se ressemblent plus. L'évolution initiale des degrés de corrélation $c_I(t_w, \tau)$ avec le temps d'attente t_w est une signature évidente du vieillissement du système. Le régime initial de vieillissement est suivi par un régime stationaire ($t_w > 10^5$ s) où les degrés de corrélation ne dépendent quasiment plus de t_w et le système retrouve donc la propriété d'invariance par translation dans le temps. Nous présentons les données en échelle logarithmique afin de mieux apprécier l'évolution temporelle de la dynamique durant le régime de vieillissement. Dans la figure 5.1(b), nous montrons la dépendance avec le temps d'attente t_w des fonctions de corrélation intermédiaires d'intensité, que nous noterons $f(t_w, \tau)$. Rappelons que $f \propto \sqrt{g_2 - 1} = \sqrt{\langle c_I \rangle}$. Pour cela, nous moyennons les degrés de corrélation $c_I(t_w, \tau)$ (pour obtenir $g_2 - 1$) sur des intervalles de temps $[t_w, t_w + \Delta t]$, où Δt est choisi empiriquement de façon à éviter tout changement significatif des degrés de corrélation dû au vieillissement. Les parties lentes de la dynamique données par $g_2 - 1$ sont ensuite multipliées par une constante afin de les superposer aux parties finales de la relaxation rapide obtenues par la méthode Brute Force, comme nous l'avons discuté dans la section 2.3.3. Enfin, en prenant la racine de ces fonctions, nous obtenons $f(t_w, \tau)$. Les fonctions de corrélation obtenues se décalent vers les temps les plus longs et la dynamique du système devient donc de plus en plus lente quand t_w augmente.

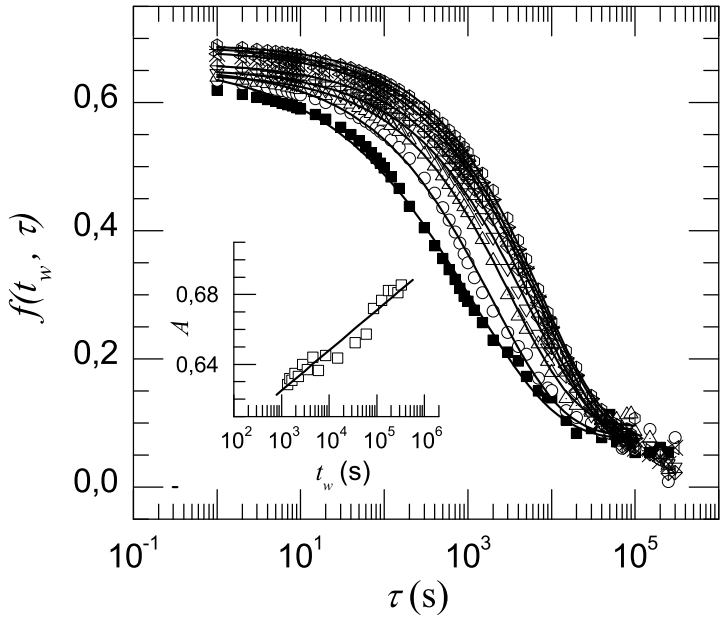
L'évolution des différents paramètres (temps de relaxation τ_α, paramètre d'étirement p et amplitude A de f) avec le temps d'attente t_w est obtenue en ajustant la relaxation-α avec des exponentielles étirées (KWW), que nous réécrivons ici dans le régime hors équilibre sous la forme

$$f(t_w, \tau) = A(t_w) \exp\left[- \left(\frac{\tau}{\tau_\alpha(t_w)} \right)^{p(t_w)} \right]. \tag{5.1}$$

Nous reviendrons par la suite, dans le paragraphe 5.1.5, à la dépendance du temps de relaxation τ_α et de l'exposant p avec t_w. Notons cependant le comportement avec l'âge de l'amplitude A, reliée à la taille moyenne des cages, présenté dans l'encart de la figure 5.1(b). Dans le régime de vieillissement, A croît (de façon linéaire) avec t_w. L'augmentation de A est une conséquence directe de l'augmentation de l'effet de cage dans le régime de vieillissement. En effet, aux temps d'attente courts, le système se trouve loin de l'état d'équilibre. Les particules alors se réarrangent afin de rejoindre l'équilibre. Ces réarrangements deviennent de plus en plus difficile avec l'âge du système et par conséquent la dynamique ralentit. Ce processus implique aussi la recherche d'une taille moyenne des cages (à l'équilibre), correspondant à la fraction volumique du système. Les cages deviennent alors plus serrées avec t_w. Nous pouvons citer dans ce contexte



(a)



(b)

FIG. 5.1 – (a) Degrés de corrélation $c_I(t_\mathrm{w}, \tau)$ mesurés par TRC pour l'échantillon à $\varphi = 0.5173$. De haut en bas, les retards sont logaritmiquement espacés, allant de $\tau = 0$ à 4×10^5 s. (b) Les fonctions de corrélation d'intensité $f(t_\mathrm{w}, \tau)$ obtenues en moyennant les c_I sur des fenêtres de temps $[t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w} + \Delta t]$, où Δt est choisi de façon à éviter tout changement significatif des degrés de corrélations dû au vieillissement. De gauche à droite, les temps d'attente $t_\mathrm{w} = 1000$, 2000, 5000, 10000, 50000, 100000, 200000 et 300000 s. Les lignes continues montrent les ajustements avec les exponentielles étirées (KWW) et l'encart montre l'évolution de l'amplitude des ajustements A avec t_w.

les travaux de Cloitre *et al.* [63], qui ont effectué des expériences de rhéologie sur des pâtes de microgels. Ces auteurs ont montré que la réponse initial de ces systèmes est plus faible pour les temps d'attente plus longs, indiquant l'augmentation du module élastique avec t_w, donc avec le ralentissement de la dynamique.

Notons quand même que A, dans notre cas, continue d'augmenter (toujours linéairement) avec t_w, même après que le système ait atteint son régime d'équilibre. Ce comportement est surprenant car cela signifie (en première réflexion) que l'effet de cage continue d'augmenter même après l'arrivée à l'état d'équilibre. Il faut noter cependant que l'augmentation de A n'est pas accompagnée de l'augmentation du temps de relaxation τ_α dans cet intervalle de t_w (entre $\sim 10^5$ s et 10^6 s) comme nous allons le montrer dans la section 5.1.5. Cependant, nous observons dans cet intervalle de temps d'attente, une légère augmentation de l'ensemble des c_I mais tous de la même façon sans impliquer une augmentation de τ_α. Cette augmentation d'ensemble (même si légère) des c_I à l'équilibre n'est pas comprise.

Dans ce qui suit, nous discuterons les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées lors de l'étude du vieillissement dans les suspensions colloïdales. En premier, nous discuterons les difficultés liées à la technique de diffusion de la lumière TRC et, en deuxième, celles causées par le choix des solvants utilisés pour ajuster l'indice de réfraction des suspensions. Nous montrerons ensuite comment y remédier en minimisant les effets induits pour mesurer la dynamique intrinsèque du système. Nous discuterons enfin l'effet des grandes fluctuations de la dynamique dans les systèmes concentrés proches de la transition vitreuse.

5.1.2 Accélération de la dynamique dû à l'échauffement de l'échantillon

L'un des grands avantages de la technique de diffusion de la lumière TRC provient de l'utilisation d'une caméra CCD comme capteur, permettant d'améliorer considérablement la statistique des mesures et ainsi de suivre la dynamique des systèmes caractérisés par une dynamique lente sur des temps beaucoup plus longs comparés avec les expériences de diffusion de la lumière conventionnelles [78]. Cependant, cette technique (TRC) nécessite une puissance du laser plus élevée, à cause de la faible sensibilité des capteurs CCD, comparée aux phototubes utilisés dans la méthode conventionnelle. En plus, dans les conditions d'indice de réfraction ajusté pour les suspensions colloïdales, il nous faut une puissance de la lumière suffisante pour obtenir un signal mesurable. Cependant, une puissance élevée du laser peut induire un échauffement de l'échantillon en impliquant des courants de convection dans le milieu qui s'opposent à la relaxation propre du système et ainsi au ralentissement de la dynamique.

L'utilisation d'un solvant contenant la tetralin constitue un élément supplémentaire qui conduit à l'échauffement de l'échantillon. En effet, la tetralin jaunit avec le temps, dû particulièrement à une réaction d'auto-oxydation avec l'oxygène de l'atmosphère. Ce processus est initié par la lumière et/ou les radicaux restants après préparation de l'échantillon. Au niveau du spectre d'absorption, la suspension absorbe dans le bleu. Cependant, la largeur de la bande d'absorption est étendue à la bande verte où la plupart des expériences de diffusion de la lumière sont réalisées. Il est donc nécessaire de contrôler la puissance du laser afin d'éviter toute absorption significative de la lumière par la suspension colloïdale. La figure 5.2 montre un exemple de l'évolution des degrés de corrélation $c_I(t_w, \tau)$ lors du vieillissement d'une suspension colloïdale à la fraction

volumique $\varphi = 0.505$ avec un effet d'absorption de la lumière laser et par conséquent l'effet des courants de convection. La puissance du laser utilisée est de 50 mW. Les c_I présentent trois régimes différents. En premier, nous observons une croissance continue des c_I (1)-(3), correspondant au régime de vieillissement où la dynamique ralentit avec l'âge du système $t_{\rm w}$. Ensuite, les degrés de corrélation atteignent un maximum (2)-(3) pour ensuite décroître (3)-(4), avant de s'équilibrer et atteindre un état stationaire (5). Ce comportement des degrés de corrélation implique en effet une compétition entre deux phénomènes qui s'opposent, l'un propre au système qui conduit au ralentissement de la dynamique, l'autre, dû à l'échauffement de l'échantillon, qui a pour effet de rajeunir le système en accélérant la dynamique avant que les deux effets en compétition s'équilibrent, permettant ainsi au système d'atteindre un état stationaire.

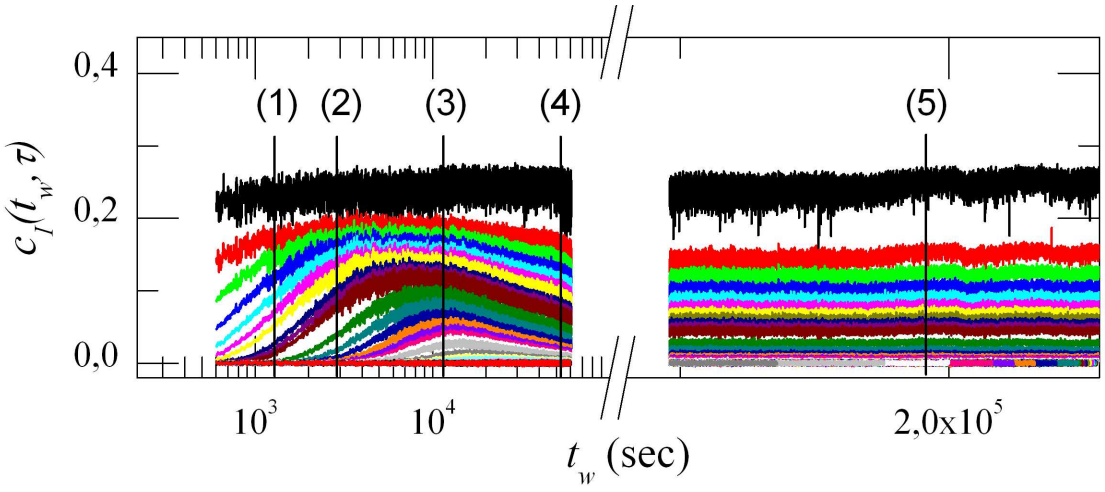


FIG. 5.2 – Degrés de corrélation $c_I(t_{\rm w},\tau)$ montrant l'accélération de la dynamique pour une suspension colloïdale à $\varphi = 0.505$, en utilisant une puissance du laser de 50 mW. De bas en haut, $\tau = 200, 140, 100, 70, 40, 30, 18, 10, 4, 2$ s. Un premier régime impliquant une croissance continue des c_I et correspondant au régime de vieillissement (1)-(3). Ensuite, les degrés de corrélation atteignent leur maxima (2)-(3) pour ensuite décroître (3)-(4) et enfin atteindre un état stationaire (5). Tiré de EL MASRI *et al.* [54]

La figure 5.3 montre les fonctions de corrélation $f(t_{\rm w},\tau)$, obtenues à partir des degrés de corrélation c_I montrés dans la figure 5.2. Nous observons tout d'abord le décalage des fonctions de corrélation vers les temps les plus longs et donc le ralentissement de la dynamique avec l'âge du système (1)-(3). Ensuite la dynamique s'accélère (4), et les fonctions $f(t_{\rm w},\tau)$ se décalent donc vers les temps les plus petits pour enfin atteindre un état d'équilibre (5) où les fonctions de corrélation et par conséquent le temps de relaxation du système deviennent indépendants de $t_{\rm w}$. Une conséquence intéressante de cette compétition entre les deux phénomènes est que les degrés de corrélation c_I atteignent leurs maxima à des temps différents $t_{\rm w}$, plus courts pour les degrés de corrélation correspondant aux petits temps de retard τ. Ceci implique donc un changement de la forme des fonctions de corrélation d'intensité avec $t_{\rm w}$. Les fonctions observées dans le régime de vieillissement sont données par des *exponentielles comprimées* ($p > 1$). Ce

comportement est en contraste avec les exponentielles étirées habituellement observées dans les suspensions colloïdales de sphères dures [155]. L'exposant p est initialement $\simeq 1.3$, et décroît ensuite avec l'âge $t_{\rm w}$ pour atteindre la valeur d'équilibre, $p \simeq 0.5$.

Nous discutons maintenant quelques hypothèses qui peuvent expliquer ce comportement. Nous avons d'abord évoqué un effet de la sédimentation des particules dans le système et/ou d'une cristallisation lente durant les expériences de vieillissement. En effet, ces processus ont pour conséquence d'induire un gradient vertical de la fraction volumique impliquant sa variation locale et donc une variation possible du temps de relaxation du système. Rappelons ici que la lumière incidente sonde un volume diffusant situé au centre des tubes. Nous avons alors effectué des expériences de diffusion de la lumière en sondant des volumes diffusants à différentes hauteurs. La mesure des

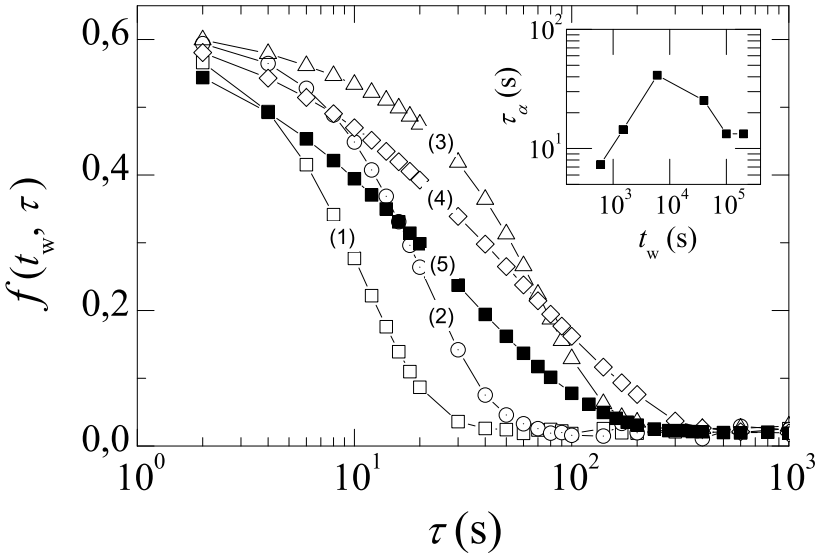


FIG. 5.3 – Fonctions de corrélation $f(t_{\rm w}, \tau)$ obtenues à partir des degrés de corrélation c_I de la figure 5.2. En premier, les fonctions se décalent vers les temps les plus longs et la dynamique ralentit ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$). Ensuite la dynamique s'accélère ($4 \rightarrow 5$) et $f(t_{\rm w}, \tau)$ se décalent donc vers les temps les plus petits pour enfin atteindre un état d'équilibre (5) où les fonctions de corrélation et par conséquent le temps de relaxation du système (sur l'encart de la figure) deviennent indépendant de $t_{\rm w}$. Dans ce cas, les fonctions de corrélation sont comprimées avec $p \simeq 1.3$ dans le régime de vieillissement pour s'étirer ensuite à l'arrivée à l'équilibre.

fonctions de corrélation correspondantes n'a pas révélé de variations significatives de la dynamique dues à la sédimentation mis à part des effets de bord attendus lorsque l'on effectue les expériences trop près de l'interface ou du fond du tube. En parallèle avec ces expériences testant l'effet de la sédimentaion, nous avons réalisé une expérience de cristallisation sur un échantillon ayant le même temps de relaxation. L'observation de cet échantillon sur une dizaine de jours, en regardant une éventuelle diffusion de Bragg, a permis d'exclure cette hypothèse. Cependant, en mesurant la dynamique après cette expérience de cristallisation, donc après un temps écoulé largement supérieur au temps de la mesure dans l'expérience de vieillissement, $t_{\rm w} \gg 4 \times 10^5 \mathtt{s}$, nous obtenons une dynamique plus lente que celle de l'état stationaire présenté dans la figure 5.2. Ce résultat, que nous n'avions pas prévu au départ, nous a amené à conclure que l'accé-

lération de la dynamique se produit pendant l'exposition de l'échantillon à la source laser et qu'il n'y a pas d'effet de sédimentation et de cristallisation, évoqués initialement, sur la dynamique moyenne. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de vieillissement en utilisant différentes puissances du laser. La figure 5.4 montre l'évolution du temps de relaxation τ_α avec le temps d'attente $t_{\rm w}$ pour quatre puissances différentes du laser : (1) 150 mW, (2) 50 mW, (3) la même puissance minimale de quelques milliwatts, (4) une puissance minimale + un obturateur qui ne laisse passer la lumière incidente que pendant le temps d'exposition de la caméra CCD, réduisant ainsi la puissance injectée dans l'échantillon d'un facteur 1/100. Le rajeunissement de la dynamique est observé dans les deux premières expériences utilisant une puissance laser de 150 et 50 mW. Dans les deux autres cas, le régime stationaire est atteint immédiatement après le régime de vieillissement et aucun effet de rajeunissement de la dynamique n'est observé.

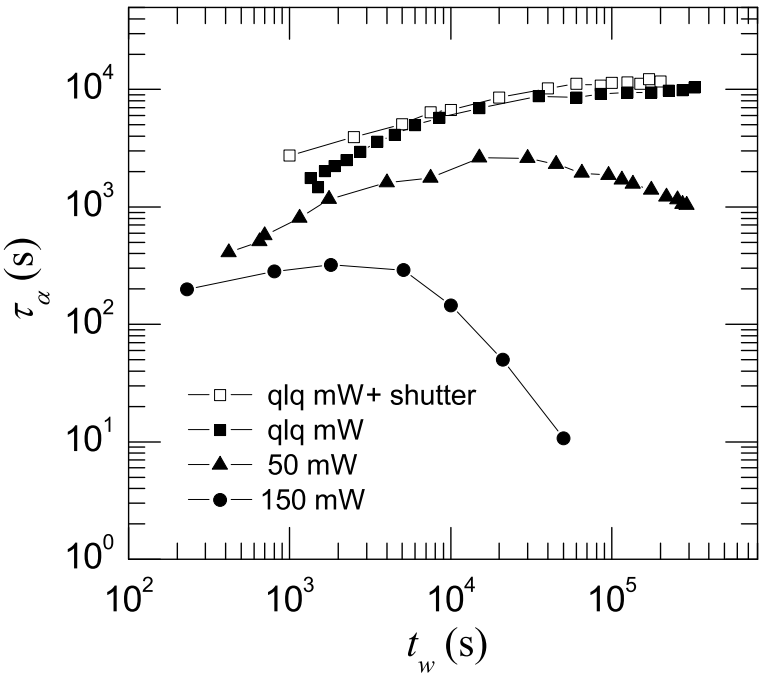


FIG. 5.4 – Influence de l'intensité du laser sur la dynamique : $\tau_\alpha(t_{\rm w})$ mesuré pour la suspension colloïdale à $\varphi = 0.5173$ en utilisant quatre puissances laser, (1) 150 mW, (2) 50 mW, (3) la même puissance minimale de quelques milliwatts, (4) une puissance minimale + un obturateur qui ne laisse pas passer la lumière incidente que pendant le temps d'exposition de la caméra CCD, réduisant ainsi la puissance injectée dans l'échantillon d'un facteur 1/100. L'absorption de la lumière laser induit des rouleaux de convection dans le système qui s'opposent à la relaxation en limitant la croissance du temps de relaxation.

L'accélération de la dynamique est associée aux instabilités hydrodynamiques générées par les gradients thermiques dans le milieu dû au rayonnement laser. En effet, ce dernier génère un profil de température [1] gaussien et bidimentionnel, si l'on néglige le gradient de température le long de l'axe optique. Le profil de temperature induit un gradient de densité dans le milieu et par conséquent des courants de convection qui s'opposent à la dynamique propre du système. Ce phénomène prend un temps fini pour se développer, dépendant de l'intensité du laser et des propriétés thermiques du milieu. Le gradient vertical de densité, parallèle au champ de pesanteur g, est fini et l'apparition des rouleaux de convection est limitée par les critères de Rayleigh-Bennard. Le gradient horizontal, perpendiculaire à g, induit une convection libre et inévitable. Il est donc important lors d'une expérience de diffusion de la lumière de veiller à ces problèmes en minimisant les effets des courants de convection dans le système, en utilisant une puissance laser suffisamment faible.

5.1.3 Effet de la sédimentation

Dans nos expériences, seule l'indice de réfraction est ajusté. Ceci implique que la sédimentation des particules peut affecter la dynamique intrinsèque du système, puisque nous n'ajustons pas la densité des particules qui est donc différente de celle du solvant. Dans notre montage expérimental donnant l'image directe de l'échantillon sur la caméra CCD, la sédimentation implique un déplacement vertical (vers le bas) du champ speckle. Ce déplacement du champ speckle contribue au changement de l'intensité diffusée sur chaque pixel et par conséquent à une décroissance *artificielle* de la fonction de corrélation intermédiaire d'intensité, f. Pour remédier à ce problème, nous utilisons la technique de Vélocimétrie par Corrélation d'Images (Image Correlation Velocimetry, ICV) [171], une technique semblable à la Vélocimétrie par Image de Particules (Particle Imaging Velocimetry, PIV) [172]. Cette technique est basée sur une méthode de corrélation croisée entre les images speckles. L'analyse comparative des paires d'images speckles prises à des instants $t_{\rm w}$ et $t_{\rm w}+\tau$ permet de déduire le déplacement vertical moyen du champ speckle, et de déterminer ainsi la vitesse de sédimentation. En effet, en calculant les fonctions de corrélation spatiales entre les images espacées de τ, nous obtenons directement le déplacement du champ speckle à partir du maximum des fonctions de corrélation spatiales. A chaque retard τ, nous sommes donc capables de soustraire le déplacement vertical moyen calculé, dû à la sédimentation, et de corriger ainsi les degrés de corrélation d'intensité $c_I(t_{\rm w},\tau)$ pour compenser la perte de corrélation. La figure 5.5 et l'encart montrent un exemple des déplacements absolus (en `pixels`) et de la vitesse de sédimentation (en `pixels/s`), mesurés pour la suspension la plus concentrée à $\varphi = 0.5223$. Remarquons la limite de fiabilité de la technique ICV pour des déplacements inférieurs à quelques centièmes de pixels. La vitesse de sédimentation est $\simeq 1.5\times10^{-5}$ pixels/s. En considérant la taille du pixel, $\simeq 6\mu$m, alors la vitesse de sédimentation est $\simeq 9\times10^{-5}$ μm/s. Aux temps longs, ($\tau\sim10^4-10^5$ s), le champ speckle effectue un déplacement vertical de 0.9 à 9μm, de même ordre de grandeur que la taille d'un speckle.

Notons que nous corrigeons seulement par le déplacement vertical moyen dû à la

[1] Le profil de température induit un gradient transverse d'indice de réfaction et le milieu agit comme une lentille divergente. Ce phénomène est connu sous le nom de l'*effet de lentille thermique* (thermal lens effect, en anglais) [170].

sédimentation. Cependant, cet effet de sédimentation a pour conséquence, non seulement la décroissance *artificielle* des fonctions de corrélation, mais aussi à la décroissance *physique* de ces dernières. En effet, la sédimentation des particules contribue aux fluctuations de la dynamique du système, une contribution que nous ne sommes pas capables de corriger. En conclusion, cette correction des effets de la sédimentation sur la dynamique n'est qu'une limite inférieure des mesures. Pour remédier complètement à ce problème, il serait donc nécessaire de travailler dans les conditions de densité ajustée ou en microgravité.

La figure 5.6 montre les fonctions de corrélation, avant et après correction par l'effet de sédimentation, pour l'échantillon le plus concentré ($\varphi = 0.5223$) mesurées à l'âge $t_{\rm w} = 10^5$ `s`. L'encart dans la figure montre l'évolution du temps de relaxation avant et après correction. La sédimentation peut donc affecter la mesure de la dynamique propre du système en limitant le vieillissement et la croissance du temps de relaxation. En effectuant les mêmes corrections pour les différents échantillons à plus faibles fractions volumiques, nous concluons que la sédimentation n'a aucun effet sur la dynamique propre de ces systèmes. En effet, les temps de relaxation dus aux fluctuations spontanées sont plus courts que ceux associés aux déplacements du champ speckle dans ces cas. Les fonctions de corrélation f et les temps de relaxation τ_α coïncident avant et après correction par l'effet de la sédimentation des particules.

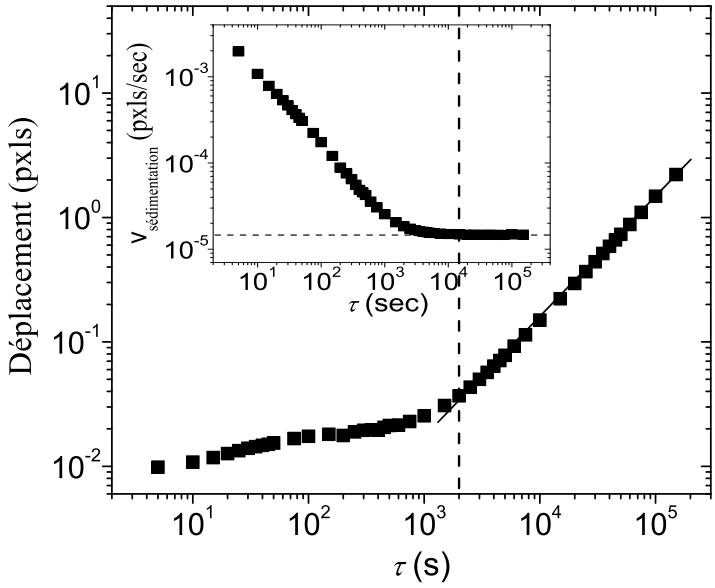


FIG. 5.5 – Déplacements absolus en `pixels` et vitesse de sédimentation (sur l'encart) en `pixels/s` mesurés pour la suspension colloïdale à $\varphi = 0.5223$. La ligne en pointillés verticale donne la limite de fiabilité des mesures de déplacements.

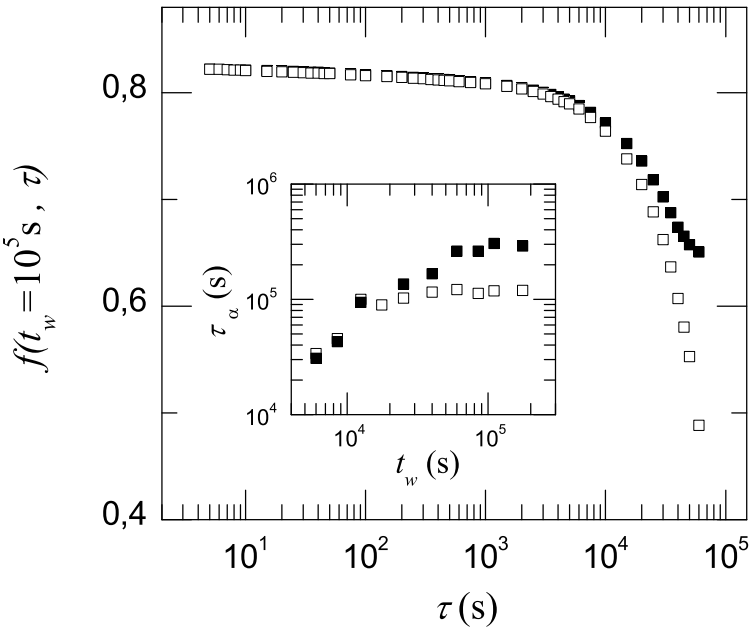


FIG. 5.6 – Fonctions de corrélation, avant correction (carrés ouverts) et après correction (carrées pleins) de l'effet de sédimentation des particules pour l'échantillon le plus concentré à $\varphi = 0.5223$. L'âge du système est $t_{\mathrm{w}} = 10^5$ s. L'encart montre l'évolution du temps de relaxation avant et après correction. La sédimentation affecte la dynamique du système en limitant le vieillissement et la croissance du temps de relaxation.

5.1.4 Les hétérogénéités dynamiques

En plus des artéfacts dus aux effets de l'échauffement de l'échantillon dû au laser et de l'effet de la sédimentation, la dynamique devient intrinsèquement difficile à mesurer dans le cas des suspensions colloïdales très concentrées à cause des hétérogénéités dynamiques. Les figures 5.7 et 5.8 montrent, respectivement, les degrés de corrélation c_I et les fonctions de corrélation intermédiaires d'intensité f, mesurés pour l'échantillon le plus concentré à $\varphi = 0.5223$. Les degrés de corrélation c_I et les fonctions de corrélation d'intensité f présentent des fluctuations significatives quand le système est de plus en plus concentré. Kob *et al.* [68, 69] ont observé un effet de *tremblements de terre* dans les fonctions de corrélation calculées en dynamique moléculaire dans le liquide de Lennard-Jones à basses températures. Ces auteurs ont expliqué ce comportement en considérant l'augmentation du champ de contrainte pendant la préparation du système (pendant la trempe). En effet, le système dissipe ces contraintes via des mouvements coopératifs de plusieurs particules, qui se traduit par des chutes brutales dans les fonctions de corrélation. Il faut noter cependant qu'environ 10% de particules participent à ces mouvements coopératifs dans le système en question. Dans nos simulations numériques des sphères quasi-dures (4000 particules), nous n'observons pas ce comportement. Ceci est dû très probablement à un effet de taille finie, comme nous allons le montrer dans la section 5.1.6. Néonmoins, nous pouvons imaginer des mouvements similaires qui se produisent dans nos suspensions colloidales et qui impliquent des mouvements de blocs de particules de tailles significatives relativement au volume. Ceci induit alors des chutes dans les degrés de corrélation d'intensité alors que le sys-

tème continue de vieillir. Par conséquent les deux effets se combinent et entraînent un ralentissement du vieillissement (montré dans l'encart de la figure 5.7).

L'encart dans la figure 5.7 montre un exemple des degrés de corrélation mesurés à $\tau = 70$ s, $\tau = 700$ s et $\tau = 7000$ s illustrant probablement ce comportement. Il serait donc très intéressant d'analyser (dans le futur) plus profondément ce type de comportements dans ces systèmes colloïdaux concentrés. Ces grandes fluctuations de la dynamique ont pour conséquence une forme des fonctions de corrélation f moins bien définie (comme on le voit dans la figure 5.8) car le choix de l'intervalle $[t_\mathrm{w}, t_\mathrm{w} + \Delta t]$ devient moins évident, et par conséquent l'ajustement KWW n'est pas très bon dans ces cas.

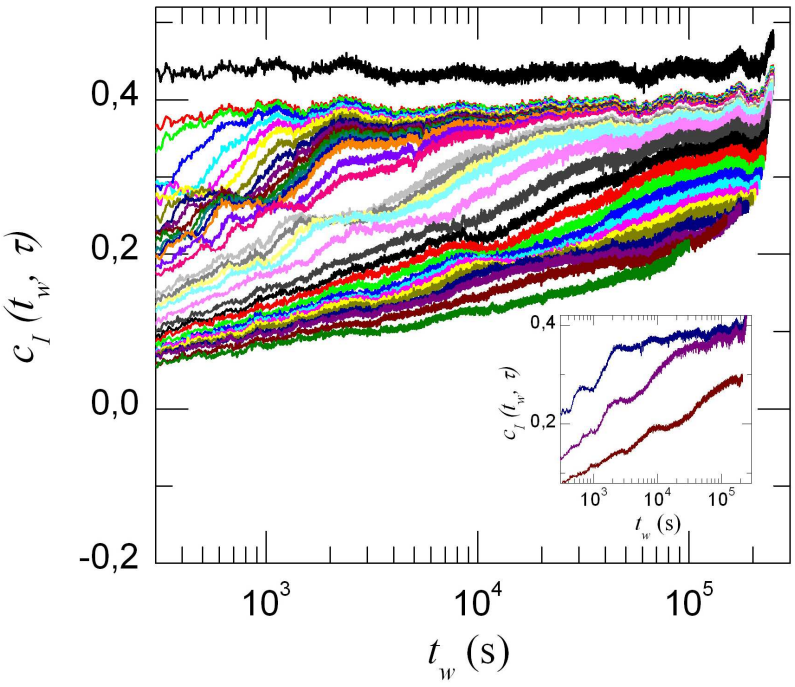


FIG. 5.7 – Degrés de corrélation $c_I(t_\mathrm{w}, \tau)$ mesurés pour l'échantillon le plus concentré, à $\varphi = 0.5223$: les c_I présentent des fluctuations significatives. L'encart donne un exemple des degrés de corrélation mesurés à $\tau = 70$ s, $\tau = 700$ s et $\tau = 7000$ s montrant probablement un effet de tremblement comme il a été observé en dynamique moléculaire des liquide de Lennard-Jones par Kob *et al.* [68, 69].

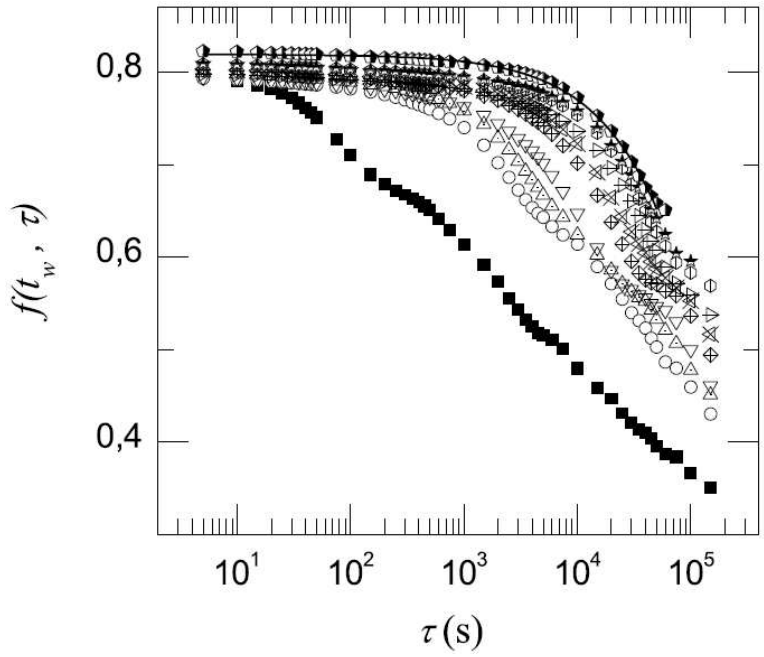


FIG. 5.8 – Fonctions de corrélation $f(t_{\rm w},\tau)$ mesurées pour l'échantillon le plus concentré à $\varphi = 0.5223$. De gauche à droite, $t_{\rm w}$ allant de 500 à 170000 s. Les grandes fluctuations de la dynamique ont pour conséquence une forme moins bien définie des fonctions de corrélation et un ajustement KWW pas très bon dans ces cas.

5.1.5 Dépendance de la dynamique avec l'âge du système

La figure 5.9 montre l'évolution du temps caractéristique de relaxation avec l'âge du système, $\tau_\alpha(t_{\rm w})$, obtenu via un ajustement KWW (Eq.5.1) des fonctions de corrélation d'intensité pour les différentes suspensions à différentes fractions volumiques : $\varphi = 0.5115$, $\varphi = 0.5155$, $\varphi = 0.5173$ et $\varphi = 0.5223$. Initialement, τ_α augmente avec l'âge $t_{\rm w}$. Ensuite τ_α sature et devient indépendant de $t_{\rm w}$, suggérant que les différentes suspensions ont atteint leur état d'équilibre. L'ajustement de l'évolution initiale du temps de relaxation avec une loi de puissance $\tau_\alpha \propto t_{\rm w}^{\upsilon}$, donne un exposant $\upsilon \approx 0.9$ pour les différents échantillons. Ce comportement est de type *vieillissement simple*, souvent observé dans plusieurs matériaux vitreux [173]. Le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre (temps d'équilibration que nous noterons $t_{\rm eq}$) pour les trois échantillons à $\varphi = 0.5115$, $\varphi = 0.5155$ et $\varphi = 0.5173$ est de l'ordre de dix fois le temps de relaxation à l'équilibre pour chaque système, $t_{\rm eq} \approx 10 \times \tau_\alpha$. Ceci signifie que les particules dans le système doivent diffuser sur une échelle de longueur de plusieurs diamètres particulaires pour permettre la relaxation du système et atteindre un état d'équilibre. Ces échelles de temps expliquent l'équilibration très lente et la difficulté d'atteindre un état d'équilibre dans le cas des suspensions colloïdales très concentrées. Ce facteur entre le temps d'équilibration $t_{\rm eq}$ et le temps de relaxation τ_α dépend en effet des détails de la préparation initiale du système. Notons que pour l'échantillon le plus concentré étudié ici, $\varphi = 0.5223$, l'équilibre n'a pas été atteint complètement dans la fenêtre de temps de notre expérience. Grâce à la technique de diffusion de la lumière TRC, nous pouvons donc suivre la dynamique jusqu'à l'équilibre pour les suspensions colloïdales concentrées. Notons aussi qu'une bonne reproductibilité de la dynamique

est observée (symboles pleins et ouverts dans la figure 5.9) à l'exception du régime initial de vieillissement où très probablement la dynamique reste très influencée par les détails de l'état initial.

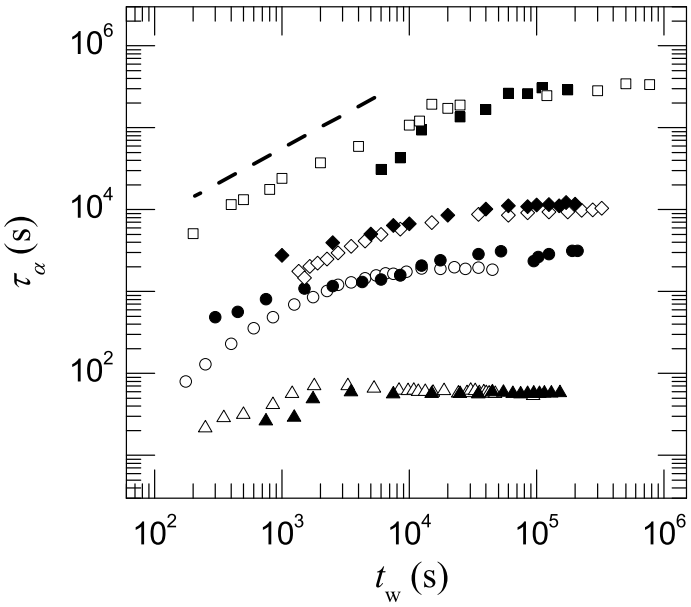


FIG. 5.9 – Évolution du temps de relaxation avec l'âge du système, $\tau_\alpha(t_w)$, pour les différentes suspensions à différentes fractions volumiques, $\varphi = 0.5115$ (triangles), $\varphi = 0.5155$ (cercles), $\varphi = 0.5173$ (diamants) et $\varphi = 0.5223$ (carrés). Initialement, τ_α augmente continument avec l'âge t_w, $\tau_\alpha \propto t_w^{0.9}$ (ligne en pointillés), pour les différents échantillons, montrant un vieillissement simple. Ensuite τ_α sature et devient indépendant de t_w, suggérant que les différentes suspensions ont atteint leur état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est $t_{eq} \approx 10 \times \tau_\alpha$.

L'évolution de l'exposant d'étirement avec l'âge, $p(t_w)$, est montrée dans la figure 5.10. Pour des temps d'attente suffisamment grands, $t \geq t_{eq}$ (quand les différents systèmes ont atteint leur état d'équilibre), p sature à des valeurs $\sim 0.5 - 0.6$. Ceci est en accord avec le comportement déjà observé à l'équilibre pour les suspensions colloïdales à faibles fractions volumiques (voir section 4.1.4 du chapitre 4). Cependant, les valeurs de p sont initialement (dans le régime de vieillissement) dispersées entre des valeurs supérieures et inférieures à la valeur d'équilibre et ensuite évoluent vers la valeur d'équilibre, $p \sim 0.5 - 0.6$. Ceci est dû à la forme des fonctions de corrélation moins bien définie à cause des hétérogénéités dynamiques. Notons quand même que nous n'obtenons pas des exponentielles comprimées, $p > 1$, comme nous l'avions observé précédemment dans les expériences avec les effets de l'échauffement de l'échantillon dû au laser [54].

Ces résultats montrent qu'un temps assez grand est nécessaire pour les suspensions colloïdales de sphères dures afin de perdre la mémoire des perturbations mécaniques comme par exemple l'homogénéisation initiale. Cette dynamique ultra lente est pertinente dans le cas de plusieurs techniques où la cellule contenant l'échantillon est tournée périodiquement pour cumuler les statistiques, pendant les mesures de la dynamique rapide [174] ou continûment pour accéder à la dynamique lente [132, 175]. La figure

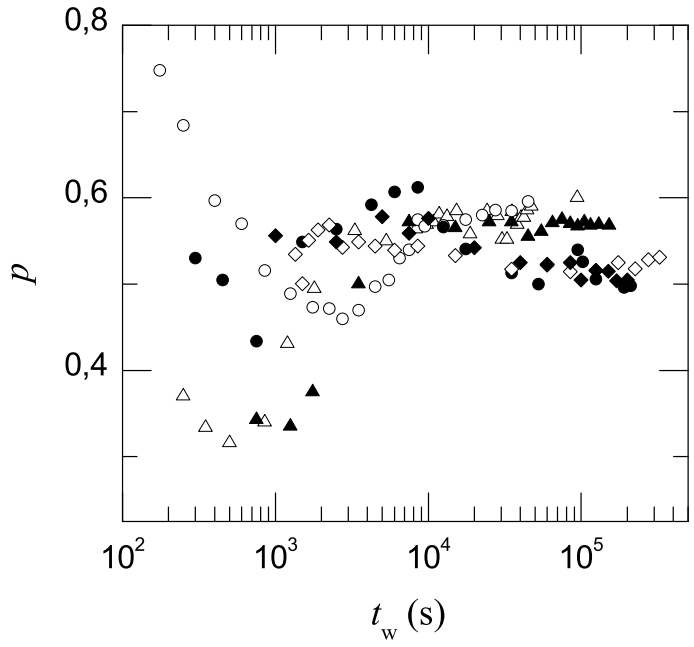


FIG. 5.10 – Évolution de l'exposant d'étirement avec l'âge, $p(t_w)$, pour les différentes suspensions colloïdales à $\varphi = 0.5115$ (triangles), $\varphi = 0.5155$ (cercles), $\varphi = 0.5173$ (diamants) et $\varphi = 0.5223$ (carrés). Quand $t \geq t_{eq}$ (à l'équilibre), p sature à des valeurs $\sim 0.5 - 0.6$. Initialement, les valeurs de p sont dispersées entre valeurs supérieures et inférieures à la valeur d'équilibre à cause de la forme des fonctions de corrélation moins bien définie dues aux hétérogénéités dynamiques.

5.11 montre l'effet de faibles rotations de la cellule sur la dynamique d'un échantillon déjà équilibré ($\varphi = 0.496$). Les rotations sont effectuées manuellement, avec un pas de temps de 1000 **s**. Remarquons que les c_I chutent à 0 lors de la rotation de la cellule car le champ speckle change complètement. Cependant, plus τ est grand, plus le temps nécessaire pour retrouver le régime stationaire initial est long. La rotation a pour effet d'accélérer la dynamique. Pour les temps courts, les c_I se stabilisent rapidement suggérant que la dynamique rapide n'est pas influencée par la rotation de l'échantillon. Il est donc très important, dans ce type d'expériences utilisant la rotation de l'échantillon de s'assurer que cette dernière n'altère pas la dynamique propre du système.

5.1.6 Vieillissement et équilibration des sphères quasi-dures

Rappelons ici brièvement la procédure de préparation en Dynamique Moléculaire des différents systèmes pour l'étude du vieillissement des sphères quasi-dures. Nous simulons une boîte contenant 4000 particules, avec une polydispersité de $\sim 12\%$ afin d'éviter la cristallisation. Nous préparons un système à l'équilibre à la fraction volumique $\varphi = 0.50$ et ensuite nous réalisons instantanément une compression à la fraction volumique désirée, $\varphi > 0.50$. Le système ainsi construit évoluera vers un nouvel état d'équilibre à une température fixe en calibrant les vitesses, tous les 100 pas de temps, pour maintenir la température désirée (voir 3.2.5 du chapitre 3). Cette procédure est répétée pour un certain nombre de configurations indépendantes, typiquement une dizaine de systèmes afin d'améliorer la statistique des mesures. Nous considérons l'âge du système $t_w = 0$ au moment de la fin de la compression, donc l'instant initial de

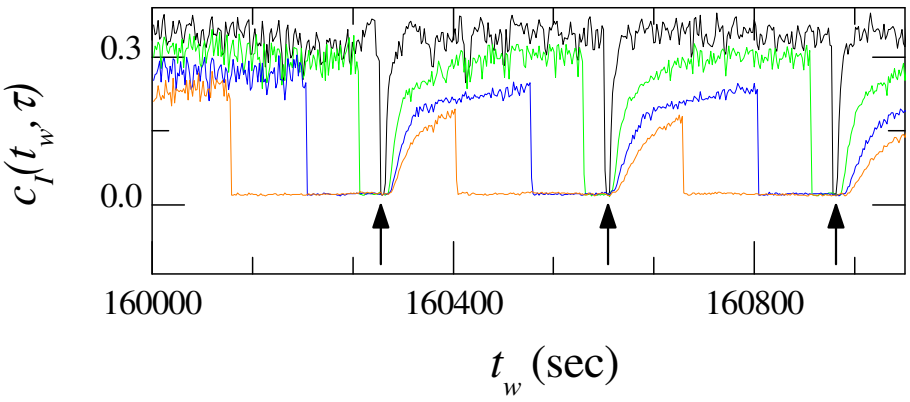


FIG. 5.11 – Degrés de corrélation c_I dans une expérience pour tester l'effet de faibles rotations (instants de rotation indiqués par les flèches) sur un échantillon déjà à l'équilibre ($\varphi = 0.496$). De bas en haut, $\tau = 200, 100, 30, 2$ s. Pour les temps longs, le retour à l'état stationaire est très lent.

la mesure. Nous étudions 4 systèmes différents à $\varphi = 0.55, 0.57, 0.586$ et 0.637. Les mesures sont effectuées au vecteur d'onde $q = 7.8$ correspondant au premier pic du facteur de structure.

Fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t_\mathrm{w}, t)$

Les figures 5.12 et 5.13(a) montrent les fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t_\mathrm{w}, t)$, calculées pour les deux systèmes à des fractions volumiques $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$ respectivement. Les points en carrés pleins dans chaque figure montrent les fonctions d'autocorrélation calculées à l'équilibre (dans l'ensemble NVE) avec 864 particules et une polydispersité de $\approx 6\%$. L'évolution des courbes avec t_w montre clairement le vieillissement dans les différents systèmes. Les systèmes ont atteint leur état d'équilibre indiqué par la saturation des temps de relaxation avec l'âge, comme nous allons le montrer dans la suite. Cependant, il faut remarquer que la fonction d'autocorrélation correpondante à $\varphi = 0.586$ ne se superpose pas avec celle calculée à l'équilibre. Ceci est attendu à cause principalement de la différence dans la taille des particules (différence dans la polydispersité). Comme nous l'avions déjà discuté dans le chapitre 2, la dynamique d'un système polydisperse est plus rapide que le même système mais monodisperse.

Les fonctions d'autocorrélation $f_s(t_\mathrm{w}, t)$ peuvent se mettre en général sous la forme

$$f_s(t_\mathrm{w}, t) = f_s^{\mathtt{st}}(t) + f_s^{\mathtt{ag}}(t_\mathrm{w}, t)\,, \tag{5.2}$$

où le premier terme correspond à la dynamique aux temps courts (indépendante de t_w) et le second terme correspond à la partie lente de la dynamique, dépendante de t_w. Pour des temps faibles devant le temps d'équilibration, $t < t_{\mathtt{eq}}$, la fonction $f_s^{\mathtt{ag}}$ évolue en loi de puissance

$$f_s^{\mathtt{ag}}(t_\mathrm{w}, t) = \left(\frac{t}{\tau_\alpha(t_\mathrm{w})}\right)^{-\zeta}, \tag{5.3}$$

avec $\zeta \approx 0.5$ pour les t_w petits. Le système évolue vers un état d'équilibre et les fonctions de corrélation correpondantes évoluent elles aussi vers la fonction de corrélation d'équi-

libre, l'exponentielle étirée, comme nous l'avions observé dans notre étude à l'équilibre (voir chapitre 4). La fonction $f_s^{\mathtt{ag}}$ devient alors

$$f_s^{\mathtt{ag}}((t_{\mathrm{w}}, t) \equiv \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha(t_{\mathrm{w}})}\right)^p\right], \tag{5.4}$$

où $p \approx 0.6$, en bon accord avec l'étude à l'équilibre. La figure 5.13(b) montre les fonctions d'auto-corrélation en fonction du paramètre d'échelle $t/\tau_\alpha(t_{\mathrm{w}})$ pour le système à $\varphi = 0.586$.

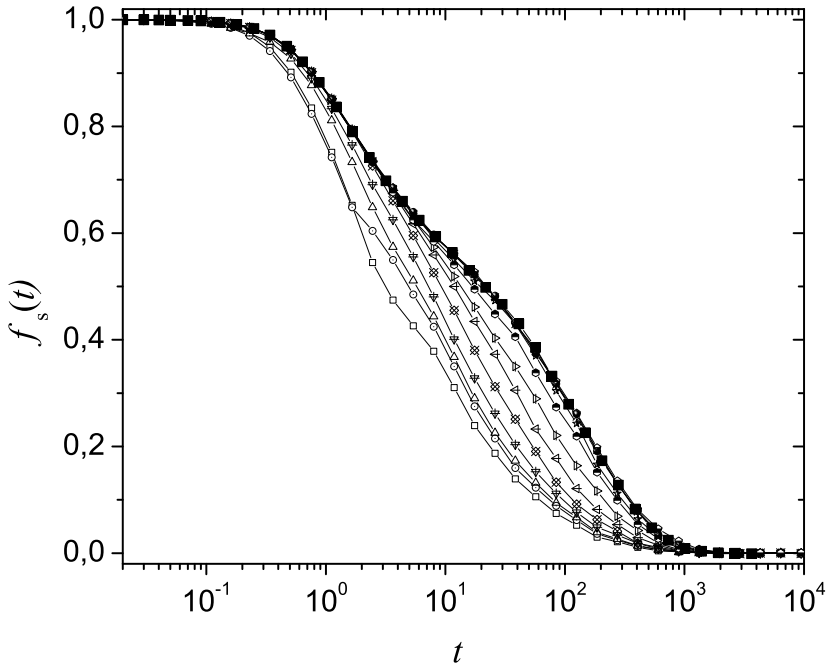
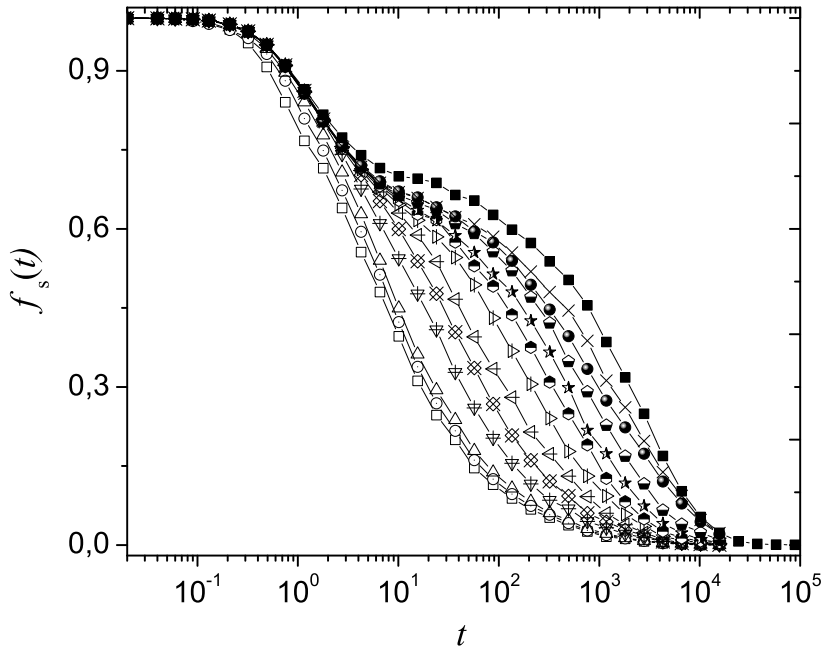
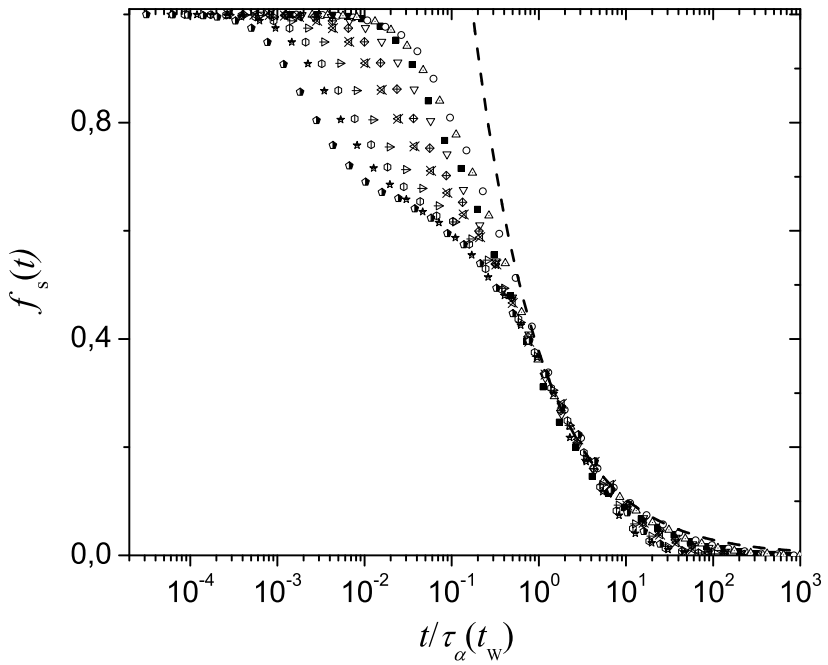


FIG. 5.12 – Fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t_{\mathrm{w}}, t)$ pour le système à $\varphi = 0.57$. Les courbes sont obtenues en moyennant sur 5 configurations indépendantes pour chaque t_{w}. Les temps t_{w} sont espacés logarithmiquement de 0 à 9000. Le système vieillit et la dynamique du système devient de plus en plus lente avec l'âge. Les carrés pleins correspond à la fonction d'autocorrélation calculée à l'équilibre à la même fraction volumique, avec 864 particules et une polydispersité de $\approx 6\%$.

La figure 5.14 montre les fonctions d'autocorrélation pour un système très concentré à la fraction volumique $\varphi = 0.637$. Le même comportement de vieillissement est observé où la dynamique devient de plus en plus lente avec l'âge du système. Kob *et al.* [68, 69] ont montré des effets de *tremblements de terre* dans les fonctions de corrélation mesurées dans les liquides de Lennard-Jones en dessous de la température critique de transition vitreuse T_c. Ces auteurs ont suggéré que le système dissipe les contraintes emmagasinées pendant la trempe thermique par des mouvements coopératifs dans le système, impliquant environ 10% de particules. Ceci se répercute par des chutes brutales dans les fonctions de corrélation. Ces sauts brutaux permettent plus facilement de dissiper les contraines initialement emmagasinées par le système, à la différence des systèmes à hautes températures où les contraintes sont plus faibles et les systèmes peuvent les dissiper de façon graduelle. Cependant, nous n'observons pas cet effet dans notre cas, suggérant que cet effet est dû très probablement à un effet de taille finie.



(a)



(b)

FIG. 5.13 – (a) Fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t_w, t)$ pour le système à $\varphi = 0.586$ avec t_w allant logarithmiquement de 0 à 35000. Les carrés pleins correspondent à la fonction d'autocorrélation calculée à l'équilibre à la même fraction volumique, avec 864 particules et une polydispersité de $\approx 6\%$. (b) Fonctions d'autocorrélation intermédiaires, $f_s(t_w, t)$, en fonction du paramètre d'échelle $t/\tau_\alpha(t_w)$, calculées pour le système à $\varphi = 0.586$. La dynamique lente évolue comme une loi de puissance aux temps faibles devant le temps d'équilibration et deviennent des exponentielles étirées à l'arrivée à l'équilibre.

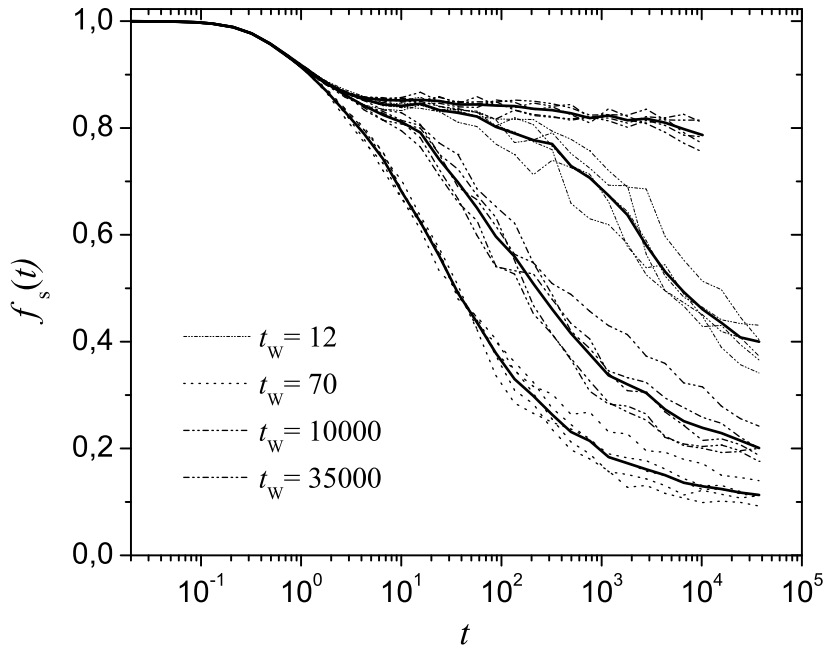


FIG. 5.14 – Fonctions d'autocorrélation pour un système très concentré à la fraction volumique $\varphi = 0.637$ en fonction de l'âge du système t_w. Le même comportement de vieillissement est observé dans ce cas. Les lignes continues correspondent à la moyenne statistique sur les 5 configurations indépendantes pour chaque t_w montrées par les lignes pointillées. Dans ce cas, nous n'observons pas les tremblements de terres de [68, 69].

Évolution du temps de relaxation avec l'âge, $\tau_\alpha(t_w)$

La figure 5.15 montre l'évolution du temps de relaxation τ_α avec l'âge t_w, extraits des fonctions d'autocorrélation quand $f_s = 1/e$ pour les différents systèmes à $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$. Nous observons un premier régime de vieillissement ou le temps de relaxation augmente avec t_w. Ensuite $\tau_\alpha(t_w)$ sature et devient indépendant de t_w dans le cas des trois premiers systèmes à $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$ indiquant qu'ils ont atteint un régime d'équilibre. De façon remarquable, ce comportement est similaire à celui observé dans les suspensions colloïdales de sphères dures. Ici dans les simulations, le temps nécessaire pour que le système atteigne son état d'équilibre est de l'ordre du temps de relaxation d'équilibre du système, $t_w \sim \tau_\alpha$. Rappelons que dans les suspensions colloïdales, $t_w \sim 10 \times \tau_\alpha$. Cette différence est probablement due à la différence dans les détails de préparation des configurations initiales. Les lignes en pointillés dans la figure 5.15 montrent des ajustements en loi de puissance $\tau_\alpha \propto t_w^\upsilon$ sur les fenêtres de temps du vieillissement. L'exposant υ semble dépendre de la fraction volumique du système. Nous obtenons respectivement $\upsilon = 0.2$, $\upsilon = 0.42$ et $\upsilon = 0.5$ pour les systèmes à $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$. Dans les différents cas, le vieillissement observé est de type *sous vieillissement*. Notons que Kob *et al.* ont obtenu un exposant ~ 0.9 pour un système très proche de T_c, montrant aussi un régime de vieillissement simple dans les liquide Lennard-Jones. Une possible explication de la variation de l'exposant dans notre cas peut venir du fait qu'on regarde un régime de vieillissement transitoire entre le régime initial de vieillissement et le régime stationaire. En d'autres termes, nous observons la courbure de l'évolution $\tau_\alpha(t_w)$, avant l'arrivée à l'équilibre, ce qui implique

qu'on calcule un exposant effectif de vieillissement. Cependant, cette explication peut sembler raisonnable pour le premier système à $\varphi = 0.55$ qui s'équilibre très rapidement. En revanche, pour les systèmes à $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$, τ_α évolue sur environ 2 décades pour le premier et plus de 3 décades dans le deuxième. La simulation à $\varphi = 0.637$ suggère que l'exposant υ continue d'augmenter lorsque φ augmente, mais nous n'avons pas reporté les données sur la figure 5.15 car les mesures ne sont pas précises.

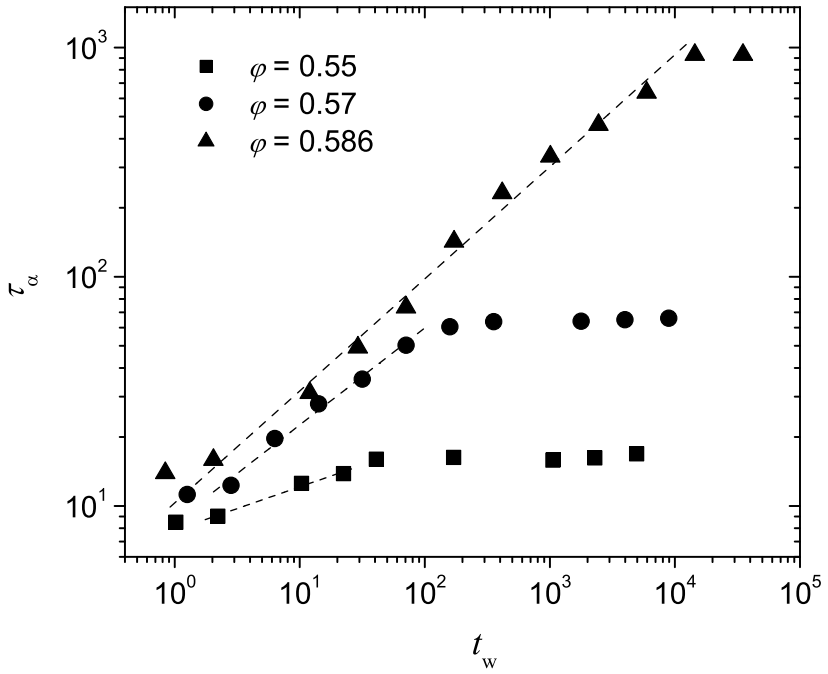


FIG. 5.15 – Évolution du temps de relaxation τ_α avec l'âge t_w pour les systèmes à $\varphi = 0.55$, $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.586$. τ_α sont extraits des fonctions d'autocorrélation quand $f_s = 1/e$. Le système à $\varphi = 0.586$ n'a pas atteint l'état d'équilibre dans la fenêtre de temps de la mesure. Le temps d'équilibration est de l'ordre du temps de relaxation du système, $t_\mathrm{eq} \sim \tau_\alpha$. Les lignes en pointillés montrent des ajustements en loi de puissance $\tau_\alpha = t_\mathrm{w}^\upsilon$ pendant le vieillissement. $\upsilon = 0.2$ pour $\varphi = 0.55$, $\upsilon = 0.42$ pour $\varphi = 0.57$ et $\upsilon = 0.5$ pour $\varphi = 0.586$.

Pour conclure ce chapitre, rappelons brièvement les résultats importants obtenus en diffusion de la lumière et en dynamique moléculaire. Grâce à la méthode TRC, nous avons suivi le vieillissement des suspensions colloïdales de sphères dures. Nous avons montré que l'état d'équilibre de ces systèmes concentrés peut être atteint si le temps de la mesure est suffisamment grand devant le temps caractéristique de la relaxation du système. Ce temps d'équilibration est $\sim 10 \times \tau_\alpha$. Ceci explique pourquoi il est difficile de suivre la dynamique jusqu'à l'équilibre pour les suspensions proches de la transition vitreuse. Dans les différents cas étudiés, le régime d'équilibre est atteint immédiatement après un régime de vieillissement simple où $\tau_\alpha \propto t_\mathrm{w}$. Dans le cas des sphères quasi-dures, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre du temps de relaxation et le vieillissement observé est de type sous vieillissement, $\tau_\alpha \propto t_\mathrm{w}^\upsilon$, avec un exposant $\upsilon \sim 0.5$.

Chapitre 6
Conclusion

La dynamique microscopique des liquides surfondus près de la transition vitreuse constitue un enjeu majeur de la physique des milieux désordonnés. Dans ce travail, nous avons abordé deux aspects liés aux systèmes vitreux : l'hétérogénéité spatiale de la dynamique et le phénomène de vieillissement. Expérimentalement, nous avons étudié ces deux questions dans les suspensions colloïdales de sphères dures en utilisant la technique de diffusion de lumière résolue dans le temps, TRC. Numériquement, nous avons étudié un système modèle de sphères quasi-dures par simulations de dynamique moléculaire.

A l'équilibre, la dynamique ralentit drastiquement quand la fraction volumique des particules augmente. Des travaux antérieurs ont tenté de comprendre la nature de ces comportements, en utilisant des techniques et systèmes différents. Ces travaux ont permis de mettre en évidence la nature coopérative de la dynamique dans les systèmes vitreux sans pour autant dégager une mesure quantitative de la taille de ces régions dynamiquement corrélées. Nous avons alors cherché à quantifier ces hétérogénéités dynamiques dans les suspensions colloïdales de sphères dures avec des expériences de diffusion de la lumière TRC. Cette technique accède directement à la fonction de corrélation à 4 points permettant de quantifier les corrélations spatiales. Les expériences sont complétées par des simulations de dynamique moléculaire d'un système modèle de sphères quasi-dures.

La mesure directe des fluctuations spontanées de la dynamique dans les suspensions colloïdales s'est avérée délicate. Pour contourner cette difficulté, nous avons alors exploité une nouvelle quantité plus accessible expérimentalement permettant de donner une estimation quantitative rigoureuse de la taille des hétérogénéités dynamiques. Ceci a consisté à mesurer χ_φ, qui quantifie les fluctuations induites de la dynamique par variation de la fraction volumique. Ces fluctuations induites sont directement reliées aux fluctuations spontanées via le théorème de fluctuation-dissipation. Le résultat important dégagé de ce formalisme est que les fluctuations induites constituent une borne inférieure pour les fluctuations totales de la dynamique dans le système. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que cette borne inférieure constitue une excellente approximation pour la fonction de corrélation à 4 points, validant ainsi l'estimation des fluctuations de la dynamique via la quantité χ_ϕ. De façon remarquable, l'évolution temporelle des échelles de longueurs de corrélations spatiales est similaire en diffusion de la lumière et en dynamique moléculaire. Les différents résultats obtenus ont montré la croissance de la taille des régions dynamiquement corrélées avec la frac-

tion volumique. A l'approche de la transition vitreuse, les amas corrélés contiennent plusieurs dizaines de particules. Des questions liées à la taille de ces hétérogénéités dynamiques et sa conséquence sur les échelles de temps de la dynamique restent toujours d'actualité. Il serait intéressant aussi de chercher la bonne résolution spatiale dans les expériences de diffusion de lumière afin de pouvoir mesurer directement les fluctuations spontanées de la dynamique et de les comparer avec les résultats déjà obtenus.

L'autre aspect étudié dans cette thèse concerne la dynamique hors équilibre des suspensions colloïdales et dans le modèle de sphères quasi-dures. A une fraction volumique fixée, la dynamique ralentit avec le temps d'attente, le temps écoulé depuis le début de l'expérience. Plusieurs études effectuées avec une variété de systèmes avait donné une la large gamme de résultats, dépendants de la nature du système et des conditions de préparation. Par ailleurs, la question de l'existence d'un état d'équilibre pour ces systèmes vitreux reste toujours d'actualité. Grâce à la méthode expérimentale TRC utilisée, nous avons réussi à suivre la dynamique jusqu'à l'équilibre pour les suspensions colloïdales dans une gamme de fractions volumiques proches de la transition vitreuse. Nous avons montré que l'état d'équilibre des systèmes concentrés peut être atteint si le temps de la mesure est suffisamment grand devant le temps caractéristique de la relaxation du système. L'état d'équilibre est atteint après un régime de vieillissement simple. Le temps d'équilibration vaut environ dix fois le temps de relaxation, expliquant la difficulté de suivre la dynamique jusqu'à l'équilibre pour les systèmes concentrés. La mesure des hétérogénéités dynamiques dans ce régime hors équilibre constitue une piste à approfondir dans les travaux à venir. L'une des questions importantes auquelles on doit répondre est comment évoluent la coopérativité et les échelles de longueurs avec l'âge du système ?

L'étude du vieillissement en dynamique moléculaire a montré un comportement similaire pour les sphères quasi-dures. Les systèmes étudiés évoluent d'abord dans le temps puis atteignent un état stationaire d'équilibre. Cependant, quelques différences ont été observées. La décroissance lente de la dynamique dans le modèle est moins rapide (en lois de puissance) que dans les suspensions colloïdales de sphères dures (en exponentielles étirées). Une autre différence se situe dans l'évolution du temps de relaxation avec l'âge du système. Dans les suspensions colloïdales, nous avons observé un vieillissement simple où le temps de relaxation est proportionnel à l'âge du système alors qu'en dynamique moléculaire, les systèmes montrent un sous-vieillissement. Ces différents comportements méritent d'être analysés dans le futur. Une étude plus approfondie du vieillissement est aussi envisagée pour des systèmes à plus hautes fractions volumiques.

Bibliographie

[1] Pusey, P. N. and van Megen, W. *Nature (London)*, pages 320–340, 1986.

[2] Cheng, Z., Zhu, J. -X., Chaikin, P. M., Phan, S. and Russel, W. B. Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions. *Phys. Rev. E*, 65(4) :041405, Apr 2002.

[3] Ediger, M.D., Angell, C.A. and Nagel, S.R. Supercooled liquids and glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31) :13200–13212, 1996.

[4] Götze, W. *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, chapter 10. Les Houches Session 51, 1989, edition, Hansen, J. P., Levesque, D. Zinn-Justin, J. (North-Holland, Amsterdam), 1991.

[5] Debenenedetti, P. G. *Metastable Liquids : Concepts and Principles*. Chap. 4.3, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1996.

[6] Kauzmann, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 1948.

[7] Gibbs, J. H. and DiMarzio, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3) :373–383, 1958.

[8] Adam, G. and Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1) :139–146, 1965.

[9] Bohmer, R., Chamberlin, R. V., Diezemann, G., Geil, B., Heuer, A., Hinze, G., Kuebler, S. C., Richert, R., Schiener, B., Sillescu, H., Spiess, H. W., Tracht, U. and Wilhelm, M. Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments. *J. of Non-Crys. Solids*, 235-237 :1–9, 1998.

[10] Sillescu, H. Heterogeneity at the glass transition : a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243 :81, 1999.

[11] Ediger, M. D. *Annual review of physical chemistry*, (bf51) :99, 2000.

[12] Glotzer, S. C. Spatially heterogeneous dynamics in liquids : insights from simulation. *Physics of Non-Crystalline Solids 9*, 274 :342, 2000.

[13] Richert, R. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :R703–R738, 2002.

[14] Palmer, R. G., Stein, D. L., Abrahams, E. and Anderson, P. W. Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, 53(10) :958–961, Sep 1984.

[15] Richert, R. and Blumen, A. *Disorder Effects on Relaxational Processes : Glasses, Polymers, Proteins*. Springer, Berlin, 1994.

[16] Schmidt-Rohr, K. and Spiess, H. W. Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional nmr. *Phys. Rev. Lett.*, 66(23) :3020–3023, Jun 1991.

[17] Tracht, U., Wilhelm, M., Heuer, A., Feng, H., Schmidt-Rohr, K. and Spiess, H. W. Length scale of dynamic heterogeneities at the glass transition determined by multidimensional nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 81(13) :2727–2730, Sep 1998.

[18] Reinsberg, S. A. Heuer, A., Doliwa, B., Zimmermann, H. and Spiess, H. W. Comparative study of the nmr length scale of dynamic heterogeneities of three different glass formers. *J. Non-Cryst. Solids*, 307-310 :208–214, 2002.

[19] Heuer, A., Wilhelm, M., Zimmermann, H. and Spiess, H. W. Rate memory of structural relaxation in glasses and its detection by multidimensional nmr. *Phys. Rev. Lett.*, 75(15) :2851–2854, Oct 1995.

[20] Doliwa, B. and Heuer, A. Cage effect, local anisotropies, and dynamic heterogeneities at the glass transition : A computer study of hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 80(22) :4915–4918, Jun 1998.

[21] Doliwa, B. and Heuer, A. Cooperativity and spatial correlations near the glass transition : Computer simulation results for hard spheres and disks. *Phys. Rev. E*, 61(6) :6898–6908, Jun 2000.

[22] Reichman, D.R., Rabani, E. and Geissler, P.L. Comparison of dynamical heterogeneity in hard-sphere and attractive glass formers. *J Phys Chem B Condens Matter Mater Surf Interfaces Biophys*, 109(30) :14654–8, 2005.

[23] Kumar, S. K., Szamel, G. and Douglas, J. F. Nature of the breakdown in the stokes-einstein relationship in a hard sphere fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21) :214501, 2006.

[24] Yamamoto, R. and Onuki, A. Dynamics of highly supercooled liquids : Heterogeneity, rheology, and diffusion. *Phys. Rev. E*, 58(3) :3515–3529, Sep 1998.

[25] Yamamoto, R. and Onuki, A. Heterogeneous diffusion in highly supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 81(22) :4915–4918, Nov 1998.

[26] Perera, D. N. and Harrowell, P. Origin of the difference in the temperature dependences of diffusion and structural relaxation in a supercooled liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 81(1) :120–123, Jul 1998.

[27] Widmer-Cooper, A. and Harrowell, P. On the relationship between structure and dynamics in a supercooled liquid. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(49) :S4025–S4034, 2005.

[28] Voigtmann, Th., Puertas, A.M., Fuchs, M,. Tagged-particle dynamics in a hard-sphere system : Mode-coupling theory analysis. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 70(6) :061506, 2004.

[29] Hurley, M. M. and Harrowell, P. Kinetic structure of a two-dimensional liquid. *Phys. Rev. E*, 52(2) :1694–1698, Aug 1995.

[30] Vollmayr-Lee, K., Kob, W., Binder, K. and Zippelius, A. Dynamical heterogeneities below the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 116(12) :5158–5166, 2002.

[31] Kob, W., Donati, C., Plimpton, S. J., Poole, P. H. and Glotzer, S. C. Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard-jones liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 79(15) :2827–2830, Oct 1997.

[32] N. Lačević, F. W. Starr, T. B. Schrøder, V. N. Novikov, and S. C. Glotzer. Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid. *Phys. Rev. E*, 66(3) :030101, Sep 2002.

[33] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14) :7372–7387, 2003.

[34] Ludovic Berthier. Finite-size scaling analysis of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 91(5) :055701, Aug 2003.

[35] Berthier, L. Time and length scales in supercooled liquids. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 69(2) :020201, 2004.

[36] Heuer, A. and Okun, K. Heterogeneous and homogeneous dynamics in a simulated polymer melt : Analysis of multi-time correlation functions. *The Journal of Chemical Physics*, 106(14) :6176–6186, 1997.

[37] Kanaya, T., Tsukushi, I., Kaji, K., Gabrys, B. and Bennington, S. M. Heterogeneity of amorphous polymers with various fragility indices as studied in terms of non-gaussian parameter. *J. of Non-Crys. Solids*, 235-237 :212–218, 1998.

[38] C. BENNEMANN, C. DONATI, J. BASCHNAGEL, and SC GLOTZER. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition. *Nature (London)*, 399(6733) :246–249, 1999.

[39] Gebremichael, Y., Schrøder, T. B., Starr, F. W. and Glotzer, S. C. Spatially correlated dynamics in a simulated glass-forming polymer melt : Analysis of clustering phenomena. *Phys. Rev. E*, 64(5) :051503, Oct 2001.

[40] Götze, W. Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(10A) :A1–A45, 1999.

[41] Marcus, A. H., and Rice, S. A. Observations of first-order liquid-to-hexatic and hexatic-to-solid phase transitions in a confined colloid suspension. *Phys. Rev. Lett.*, 77(12) :2577–2580, Sep 1996.

[42] Weeks, E., Crocker, J. C., Levitt, A. C., Schofield, A. and Weitz, D. A. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, (287) :627, 2000.

[43] Kegel, W. K. and van Blaaderen, A. Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions. *Science*, 287 :290, 2000.

[44] Dinsmore, A. D., Weeks, E. R., Prasad, V., Levitt, A. C., Weitz, D. A. Three-dimentional confocal micoscopy of colloids. *Applied Optics*, 40(24) :4152–4159, 2001.

[45] Prasad, V., Semwogerere, D., and Weeks, E. R. Confocal microscopy of colloids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(11) :113102 (25pp), 2007.

[46] Chaudhuri, P., Berthier, L. and Kob, W. Universal nature of particle displacements close to glass and jamming transitions. *Physical Review Letters*, 99(6) :060604, 2007.

[47] Cicerone, M. T. and Ediger, M. D. Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl. *The Journal of Chemical Physics*, 103(13) :5684–5692, 1995.

[48] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl : Signature of spatially heterogeneous dynamics ? *The Journal of Chemical Physics*, 104(18) :7210–7218, 1996.

[49] Schiener, B., Böhmer, R., Loidl, A., and Chamberlin, R. V. Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids. *Science*, 274 :752–754, 1996.

[50] Schiener, B., Chamberlin, R. V., Diezemann, G. and Böhmer, R. Nonresonant dielectric hole burning spectroscopy of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 107(19) :7746–7761, 1997.

[51] Ware, W. R., Lee, S. K., Gary, S. K., Brant, J. and Chow, P. P. Nanosecond time-resolved emission spectroscopy : Spectral shifts due to solvent-excited solute relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, 54(11) :4729–4737, 1971.

[52] Hinze, G., Diezemann, G. and Sillescu, H. Four-time rotational correlation functions. *Europhysics Letters (EPL)*, 44(5) :565–570, 1998.

[53] Reinsberg, S. A., Qiu, X. H., Wilhelm, M. Spiess, H. W. and Ediger, M. D. Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled glycerol near t[sub g]. *The Journal of Chemical Physics*, 114(17) :7299–7302, 2001.

[54] Berthier, L., Biroli, G, Bouchaud, J. P., Cipelletti, L., El Masri, D., L'Hote, D. Ladieu, F. and Pierno, M. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, 310 :1797, 2005.

[55] Alexandre Lefevre, Ludovic Berthier, and Robin Stinchcombe. Spatially heterogeneous dynamics in a model for granular compaction. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 72(1) :010301, 2005.

[56] Dauchot, O., Marty, G. and Biroli, G. Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material. *Physical Review Letters*, 95(26) :265701, 2005.

[57] Keys, A. S., Abate, A. R., Glotzer, S. C. and Durian, D. J. Measurement of growing dynamical length scales and prediction of the jamming transition in a granular material. *Nature physics*, 3 :260–264, 2007.

[58] Struik., L.C.E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Elsevier*, 1978.

[59] Cipelletti, L., Manley, S., Ball, R. C. and Weitz, D. A. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 84(10) :2275–2278, Mar 2000.

[60] Cipelletti, L., Ramos, L., Manley, S., Pitard, E., Weitz, D. A., Pashkovski, E. E. and Johansson, M. Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter. *Faraday Discussions*, (123) :237–251, 2003.

[61] EL Masri, D., Pierno, M., Berthier, L. and Cipelletti, L. Ageing and ultra-slow equilibration in concentrated colloidal hard spheres. *J. Phys. : Condens. Matter*, (17) :S3543–S3549, 2005.

[62] EL Masri, D., Pierno, M., Berthier, L. and Cipelletti, L. Ageing and equilibration in concentrated colloidal hard spheres. *En préparation.*

[63] Cloitre, M., Borrega, R. and Leibler, L. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Phys. Rev. Lett.*, 85(22) :4819–4822, Nov 2000.

[64] Durian, D. J. Weitz, D. A. and Pine, D. J. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics. *Science*, 252(5006) :686 – 688, 1991.

[65] Vincent, E., Hammann, J., Ocio, M., Bouchaud, J. P. and Cugliandolo, L. F. Slow dynamics and aging in spin-glasses, 1996.

[66] Bouchaud, J. P., Doussineau, P., de Lacerda-Arôso, T. and Levelut, A. Frequency dependence of aging, rejuvenation and memory in a disordered ferroelectric. *Eur. Phys. J. B*, 21 :335–340, 2001.

[67] Cugliandolo, L. F. and Kurchan, J. . Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, 71(1) :173–176, Jul 1993.

[68] Kob, W., Barrat, J. L., Sciortino, F., and Tartaglia, P. Aging in a simple glass former. *J. Phys. : Condens. Matter*, (12) :6385–6394, 2000.

[69] Kob, W. and Barrat, J. L. Fluctuations, response and aging dynamics in a simple glass-forming liquid out of equilibrium. *Eur. Phys. J. B*, (13) :319–333, 1999.

[70] Ramos, L. and Cipelletti, L. Ultraslow dynamics and stress relaxation in the aging of a soft glassy system. *Phys. Rev. Lett.*, 87(24) :245503, Nov 2001.

[71] Bouchaud, J. P. and Pitard, E. Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. *Eur. Phys. J. E*, (6) :231–236, 2001.

[72] 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, 2004.

[73] Knaebel, A, Bellour, M., Munch, J. P., Viasnoff, V., Lequeux, F and Harden, J. L. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhysics Letters (EPL)*, 52(1) :73–79, 2000.

[74] Knaebel A. Harden J. L. Lequeux F. Bellour, M. and J. P. Munch. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions.

[75] Courtland, R. E. and Weeks, E. R. Direct visualization of ageing in colloidal glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(1) :S359–S365, 2003.

[76] Mayer, P., Bissig, H., Berthier, L., Cipelletti, L., Garrahan, J. P., Sollich, P. and Trappe, V. Heterogeneous dynamics of coarsening systems. *Physical Review Letters*, 93(11) :115701, 2004.

[77] Viasnoff, V., and Lequeux, F. Rejuvenation and overaging in a colloidal glass under shear. *Phys. Rev. Lett.*, 89(6) :065701, Jul 2002.

[78] Cipelletti, L., Bissing, H., Trappe, V., Ballesta, P. and Mazoyer, S. Time resolved correlation : a new tool for studying temporally heteroheneous dynamics. *J. Phys : Condens. Matter*, 15 :S257, 2003.

[79] Kawamura, Y. and Inoue, A. Newtonian viscosity of supercooled liquid in a pd[sub 40]ni[sub 40]p[sub 20] metallic glass. *Applied Physics Letters*, 77(8) :1114–1116, 2000.

[80] Greet, R. J. and Turnbull, D. Test of adam—gibbs liquid viscosity model with o-terphenyl specific-heat data. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6) :2185–2190, 1967.

[81] Magill, J. H. Physical properties of aromatic hydrocarbons. iii. a test of the adam—gibbs relaxation model for glass formers based on the heat-capacity data of 1,3,5-tri-alpha-naphthylbenzene. *The Journal of Chemical Physics*, 47(8) :2802–2807, 1967.

[82] Nauroth, M. and Kob, W. Quantitative test of the mode-coupling theory of the ideal glass transition for a binary lennard-jones system. *Phys. Rev. E*, 55(1) :657–667, Jan 1997.

[83] Cohen, M. H. and Turnbull, D. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5) :1164–1169, 1959.

[84] Turnbull, D. and Cohen, M. H. Free-volume model of the amorphous phase : Glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1) :120–125, 1961.

[85] Turnbull, D. and Cohen, M. H. On the free-volume model of the liquid-glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 52(6) :3038–3041, 1970.

[86] Starr, F. W., Sastry, S., Douglas, J. F. and Glotzer, S. C. What do we learn from the local geometry of glass-forming liquids ? *Phys. Rev. Lett.*, 89(12) :125501, Aug 2002.

[87] Widmer-Cooper, A. and Harrowell, P. Free volume cannot explain the spatial heterogeneity of Debye–Waller factors in a glass-forming binary alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(42-49) :5098–5102, 2006.

[88] Gotze, W. The mode-coupling theory of liquid-to-glass transitions. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2 :201–+, December 1990.

[89] Binder, K. and Kob, K. *Glassy Materials and Disordered Solids : An Introduction to their Statistical Mechanics*. (World Scientific, Singapore, 2005) ISBN 981-256-510-8.

[90] Das, S. P. Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids. *Reviews of Modern Physics*, 76(3) :785, 2004.

[91] Dasgupta, C., Indrani, A. V., Ramaswamy, S. and Phani, M. K. Is there a growing correlation length near the glass transition ? *Europhysics Letters (EPL)*, 15(3) :307–312, 1991.

[92] Glotzer, S. C., Novikov, V. N. and Schroder, T. B. Time-dependent, four-point density correlation function description of dynamical heterogeneity and decoupling in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 112(2) :509–512, 2000.

[93] Donati, C. Franz, S., Parisi, G. and Glotzer, S.C. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *J. of Non Cryst. Soli.*, 307-310 :215–224, Sep 2002.

[94] Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J.P., Kob, W., Miyazaki, K. and Reichman, D. R. Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. i. general results and dependence on ensemble and dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18) :184503, 2007.

[95] Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J. P., Kob, W., Miyazaki, K. and Reichman, D. R. Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. ii. model calculations and comparison to numerical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18) :184504, 2007.

[96] Toninelli, C., Wyart, M., Berthier, L., Biroli, G. and Bouchaud, J. P. Dynamical susceptibility of glass formers : Contrasting the predictions of theoretical scenarios. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 71(4) :041505, 2005.

[97] Biroli, G. and Bouchaud, J. P. Diverging length scale and upper critical dimension in the mode-coupling theory of the glass transition. *Europhysics Letter*, 67 :21, 2004.

[98] Chandler, D., Garrahan, J. P., Jack, R. L., Maibaum, L. and Pan, A. C. Lengthscale dependence of dynamic four-point susceptibilities in glass formers. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 74(5) :051501, 2006.

[99] Duri, A. —-. PhD thesis.

[100] Duri, A., Ballesta, P., Cipelletti, L., Bissig, H. and Trappe, V. Fluctations and noise in time-resolved light scattering experiments : measuring temporally heterogeneous dynamics. *Fluctuation and Noise Letters*, 5(L1), 2005.

[101] Einstein, A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. édité avec notes par Fürth, R. et traduit par Cowper, A. D., Dover, New York, 1956.

[102] Perrin, J. *Brownian Movment and Molecular Reality*. Taylor and Francis, London, 1910.

[103] van Megen, W. and Underwood, S. M. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. iii. mean squared displacements and self-diffusion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 91(1) :552–559, 1989.

[104] Woodcock, L. V. Glass transition in the hard-sphere model and kauzmann's paradox. *Annals of the New York Academy of Sciences*, (371) :274–98, 1981.

[105] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd edition, Academic, London, 1991.

[106] Hoover, W. G. and Ree, F. H. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 49(8) :3609–3617, 1968.

[107] Götze, W. *In Liquids, Freezing and Glass Transition*. edited by Hansen, J. P., Levesque, D. and Zinn-Justin, J., North Holland, Amsterdam, p. 287., 1991.

[108] Kose, A. and Hachisu, S. *J. Coll. Interface Sci.*, 46 :460, 1974.

[109] Barrat, J.L. and Hansen, J.P. On the stability of polydisperse colloidal crystals. *Journal de Physique*, 47(9) :1547–1553, 1986.

[110] McRae, R. and Haymet, A. D. J. Freezing of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 88(2) :1114–1125, 1988.

[111] Bartlett, P. and Warren, P. B. Reentrant melting in polydispersed hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 82(9) :1979–1982, 1999.

[112] Fasolo, M. and Sollich, P. Fractionation effects in phase equilibria of polydisperse hard-sphere colloids. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 70(4) :041410, 2004.

[113] P. N. Pusey. *J. Phys. (Paris)*, 1987.

[114] Phan, S., Russel, W. B., Cheng, Z., Zhu, J. -X., Chaikin, P. M., Dunsmuir, J. H. and Ottewill, R. H. Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions. *Phys. Rev. E*, 54(6) :6633–6645, Dec 1996.

[115] Meeker, S. P., Poon, W. C. K. and Pusey, P. N. Concentration dependence of the low-shear viscosity of suspensions of hard-sphere colloids. *Phys. Rev. E*, 55(5) :5718–5722, May 1997.

[116] Petekidis, G. Discussion privée.

[117] Schaertl, W. and Sillescu, H. Brownian dynamics of polydisperse colloidal hard spheres : Equilibrium structures and random close packings. *J. stat. phys.*, 74(5-6) :1007–1025, Dec 1994.

[118] Russel, W. B., Zhu, J. -X. and Manoharan, V. [—]. ...

[119] Berne, B. J. and Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*. New York : Wiley, 1976.

[120] Pecora, R. *Ed., Dynamic Light Scattering*. Plenum, New York, 1985.

[121] Pusey, P. N. *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, chapter 10. Les Houches Session 51, 1989, edition, Hansen, J. P., Levesque, D. Zinn-Justin, J. (North-Holland, Amsterdam), 1991.

[122] Markovic, I. and Ottewill, R. H. *Colloid. Polym. Sci*, 264 :65, 1986.

[123] Philipse, A. P. and Vrij, A. *J. Coll. Interface Sci.*, 128 :121, 1989.

[124] van Megen, W. and Mortensen, T. C. and Williams, S. R. and Müller, J. . Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition. *Phys. Rev. E*, 58(5) :6073–6085, Nov 1998.

[125] Goodman, J. W. Statistical properties of laser speckles paterns. *in J. C. Dainty, editor laser speckles and related phenomena, Springer-Verlag, Berlin*, 9, 1975.

[126] Pusey, P.,. in photon correlation spectroscopy and velocimetry. *édité par Cummins, H. Z. et Pike, E. R.*, Plenum, New York, 1977.

[127] Pusey, P. N., Fijnaut, H. M., and Vrij, A. Mode amplitudes in dynamic light scattering by concentrated liquid suspensions of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9) :4270–4281, 1982.

[128] Kirsch, S., Frenz, V., Schartl, W., Bartsch, E. and Sillescu, H. Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. *The Journal of Chemical Physics*, 104(4) :1758–1761, 1996.

[129] Bartsch, E., Frenz, V., Baschnagel, V., Schartl, W and Sillescu, H. The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. a mode coupling analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 106(9) :3743–3756, 1997.

[130] Cipelletti, L. and Weitz, D. A. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Review of Scientific Instruments*, 70(8) :3214–3221, 1999.

[131] Viasnoff, V., Lequeux, F and Pine, D. J. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy : A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Review of Scientific Instruments*, 73(6) :2336–2344, 2002.

[132] Pham, K. N., Egelhaaf, S. U., Moussaid, A. and Pusey, P. N. Ensemble-averaging in dynamic light scattering by an echo technique. *Review of Scientific Instruments*, 75(7) :2419–2431, 2004.

[133] Duri, A., Bissig, H., Trappe, V. and Cipelletti, L. Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 72(5) :051401, 2005.

[134] Allen, M. P., Tildesely, D. J. *Computer simulation of liquids.* Oxford Science Publications, 1989.

[135] Frenkel, D., Smit, B. *Understanding molecular simulations : from algorithm to applications.* Academic Press, 1996.

[136] Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159(1) :98, 1967.

[137] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. and Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. of Chem. Phys.*, 76(4) :637–649, 1981.

[138] Miyagawa, H. and Hiwatari, Y. Molecular-dynamics study of the glass transition in a binary soft-sphere model. *Phys. Rev. A*, 44(12) :8278–8288, Dec 1991.

[139] Bernu, B. and Hansen, J. P. and Hiwatari, Y. and Pastore, G. Soft-sphere model for the glass transition in binary alloys : Pair structure and self-diffusion. *Phys. Rev. A*, 36(10) :4891–4903, Nov 1987.

[140] Pastore, G. and Bernu, B. and Hansen, J. P. and Hiwatari, Y. Soft-sphere model for the glass transition in binary alloys. ii. relaxation of the incoherent density-density correlation functions. *Phys. Rev. A*, 38(1) :454–462, Jul 1988.

[141] Mitarai, N. and Nakanishi, H. Hard-sphere limit of soft-sphere model for granular materials : Stiffness dependence of steady granular flow. *Phys. Rev. E*, 67(2) :021301, Feb 2003.

[142] Hansen, J. P., McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids,.* Academic, London, 1986.

[143] Bolhuis, P. G. and Kofke, D. A. Monte carlo study of freezing of polydisperse hard spheres. *Phys. Rev. E*, 54(1) :634–643, Jul 1996.

[144] Pusey, P.N. The effect of polydispersity on the crystallization of hard spherical colloids. *Journal de Physique*, 48(5) :709–712, 1987.

[145] van Megen, W. and Pusey, P. N. Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension. *Phys. Rev. A*, 43(10) :5429–5441, May 1991.

[146] Andersen, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. of Chem. Phys.*, 72(4) :2384–2393, 1980.

[147] Kob, W. and Barrat, J. L. Aging Effects in a Lennard-Jones Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 78(24) :4581–4584, 1997.

[148] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. and Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.

[149] Nosè, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. of Chem. Phys.*, 81(1) :511–519, 1984.

[150] Gang, H., Krall, A. H., Cummins, H. Z. and Weitz, D. A. Emulsion glasses : A dynamic light-scattering study. *Phys. Rev. E*, 59(1) :715–721, Jan 1999.

[151] Zaccarelli, E. Colloidal gels : Equilibrium and non-equilibrium routes. *J. Phys : Condens. Matter*, arXiv :0705.3418v2, 2007.

[152] Romer, S., Scheffold, F. and Schurtenberger, P. Sol-gel transition of concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 85(23) :4980–4983, Dec 2000.

[153] Pusey, P. N. and van Megen, W. Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 59(18) :2083–2086, Nov 1987.

[154] van Megen, W. and Underwood, S. M. and Pusey, P. N. Nonergodicity parameters of colloidal glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 67(12) :1586–1589, Sep 1991.

[155] van Megen, W. and Underwood, S. M. Dynamic-light-scattering study of glasses of hard colloidal spheres. *Phys. Rev. E*, 47(1) :248–261, Jan 1993.

[156] van Megen, W. and Underwood, S. M. Glass transition in colloidal hard spheres : Mode-coupling theory analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 70(18) :2766–2769, May 1993.

[157] van Megen, W. and Underwood, S. M. Glass transition in colloidal hard spheres : Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function. *Phys. Rev. E*, 49(5) :4206–4220, May 1994.

[158] Williams, S. R. and van Megen, W. Motions in binary mixtures of hard colloidal spheres : Melting of the glass. *Phys. Rev. E*, 64(4) :041502, Sep 2001.

[159] Bennemann, C., Donati, C., Baschnagel, J. and Glotzer, S. C. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition. *Nature*, (399) :246, 1999.

[160] Whitelam, S., Berthier, L. and Garrahan, J. P. Dynamic criticality in glass-forming liquids. *Physical Review Letters*, 92(18) :185705, 2004.

[161] Ediger, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51 :99–128, 2000.

[162] Tokuyama, M. and Oppenheim, I. On the theory of concentrated hard-sphere suspensions. *Physica A*, (216) :85–119, 1995.

[163] Forster, D. *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry, and correlation functions*. Benjamin, Reading, MA,, 1975.

[164] Lebowitz, J. L. and Percus, J. K. and Verlet, L. Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations. *Phys. Rev.*, 153(1) :250–254, 1967.

[165] Szamel, G. and Flenner, E. Four-point susceptibility of a glass-forming binary mixture : Brownian dynamics. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 74(2) :021507, 2006.

[166] Weeks, E. W., Crocker, J. C. and Weitz, D. A. Short- and long-range correlated motion observed in colloidal glasses and liquids. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19 :205131, 2007.

[167] Dalle-Ferrier, C., Thibierge, C., Alba-Simionesco, C., Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J. P., Ladieu, F., L'Hôte, D. and Tarjus, G. Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence. *arXiv :0706.1906*, 2007.

[168] Bouchaud, J. P., Cugliandolo, L., Kurchan, J. and Mezard, M. *Physica*, page 243, 1996.

[169] Jean-Philippe Bouchaud. Aging in glassy systems : new experiments, simple models, and open questions, 1999.

[170] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. and Whinnery, J. R. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36(1) :3–8, 1965.

[171] Tokumaru, P. T. and Dimotakis, P. E. Image correlation velocimetry. *Experiments in Fluids*, 19(1) :1–15, 1995.

[172] Willert, C. E. and Gharib, M. Digital particle image velocimetry. *Experiments in Fluids*, 10(4) :181–193, 1991.

[173] Bouchaud, J. P., Cugliandolo, L., Kurchan, J. and Mezard, M. Spin glasses and random fields. *ed A P Young (Singapore : World Scientific)*, 1998.

[174] Pusey, P. N. and van Megen, W. *Physica*, (A 157) :705, 1989.

[175] Muller, J. and Palberg, T. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 100 :121, 1996.