



HAL
open science

Un point critique thermodynamique dans les verres dévoilé par les réponses d'ordre élevé.

Samuel Albert

► **To cite this version:**

Samuel Albert. Un point critique thermodynamique dans les verres dévoilé par les réponses d'ordre élevé.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS534 . tel-01458088

HAL Id: tel-01458088

<https://theses.hal.science/tel-01458088>

Submitted on 6 Feb 2017

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

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

NNT : 2016SACLS534

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE AU SPEC (CEA SACLAY)

Ecole doctorale n°564
Physique de l'Ile-de-France
Spécialité de doctorat : Physique

par

M. Samuel Albert

Un point critique thermodynamique dans les verres dévoilé par
les réponses d'ordre élevé.

Thèse présentée et soutenue à "CEA Orme des Merisiers", le 15 Décembre 2016.

Composition du Jury :

M. SILVIO FRANZ	Professeur Université Paris Sud XI	(Président du jury)
M. FRÉDÉRIC CAUPIN	Professeur Université Claude Bernard Lyon 1	(Rapporteur)
M. WALTER KOB	Professeur Université de Montpellier	(Rapporteur)
M. MATTHIAS FUCHS	Professeur Université de Konstanz	(Examineur)
M. DAVID RODNEY	Professeur Université Claude Bernard Lyon 1	(Examineur)
M. GILLES TARJUS	Directeur de recherche LPTMC	(Examineur)
M. FRANÇOIS LADIEU	Ingénieur CEA SPEC	(Directeur de thèse)

Remerciements

La thèse est tout à la fois une formidable aventure peuplée de découvertes, de rencontres et de moments de joie, et une formidable épreuve peuplée de moments de doute, de découragement, parfois même de la tentation du renoncement. C'est sans nul doute la chose la plus difficile que j'ai réalisée de ma vie et, au bout du chemin, sa réussite n'en est que plus belle et grande. Réaliser une thèse, c'est s'aventurer sur un sentier de montagne, dont on entrevoit le début et dont on a une vague idée de la destination. On y gravit des cols, des sommets. On traverse aussi des vallées. La pente peut être aussi raide dans un sens que dans l'autre et, au détour d'un virage, on tombe tantôt sur un paysage à nous couper le souffle, tantôt sur une difficulté de plus à franchir. On n'a pas idée du chemin au départ et on parvient à peine à en englober la totalité une fois arrivé à destination. Ce cheminement, on ne pourrait le faire seul. Ce serait trop dur, trop insurmontable, sans le soutien et les conseils de tous ceux qui nous entourent. C'est pourquoi je tiens dans les quelques paragraphes qui suivent, à remercier tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué au succès de cette aventure. Mes compagnons de cordée, en définitive.

Je souhaite en tout premier lieu remercier mon directeur de thèse François Ladieu, qui m'a introduit au monde de la recherche. Tu as guidé mes pas durant ces premières années de recherche et m'as enseigné le métier d'expérimentateur avec beaucoup de patience et d'enthousiasme. Malgré des responsabilités très accaparantes à la tête du SPHYNX, tu as toujours su dégager du temps pour me conseiller. Durant les deux longues années où nous avons sans relâche travaillé à faire fonctionner mon expérience, tu as toujours su trouver les mots pour m'encourager dans les moments de doute, et m'apporter ton expertise, qui fut essentielle, ainsi que tes fameuses idées, "ce matin en me rasant". Si je sais maintenant que tu as eu tes doutes, toi aussi, face à une expérience qui n'a marché qu'au prix d'une obstination à toute épreuve, tu ne les as jamais reporté sur moi et t'es toujours montré confiant dans notre réussite. Durant nos nombreux et longs débats de physique, tu es toujours resté patient malgré un interlocuteur parfois têtu. J'ai beaucoup abusé de ton temps mais tu es toujours resté disponible, en particulier durant la période finale de ma thèse où tu as relu mon manuscrit avec beaucoup d'attention, m'aidant à lui apporter de nombreuses améliorations plus que significatives.

L'équipe du SPHINX dirigée par François Ladieu m'a accueilli avec bienveillance dans une très bonne ambiance. J'y ai bénéficié d'encouragements, de conseils et de toutes sortes de discussions passionnantes dans la bonne ambiance générale. Je tiens à tous vous remercier pour ces nombreux moments passés ensemble dans une équipe où il fait bon vivre.

Je tiens en particulier à remercier Roland Tourbot et Cécile Wiertel-Gasquet. Votre aide a été vitale pour mener à bien mes expériences. Roland a conçu et fabriqué les cellules servant à contenir les échantillons, m'a grandement aidé à les réaliser, et a été aux petits soins avec l'équipement cryogénique. Il m'a également assisté dans la fabrication et l'entretien de toutes sortes de petits équipements vitaux pour faire fonctionner la manip. Tu as toujours fait ça avec un grand dévouement et une grande expertise. Tu m'as annoncé dès le début que tu râlais beaucoup, mais ne mordais pas. Sous tes airs parfois bougons, j'ai, en fait,

découvert une personne d'une grande patience que tu t'emploies à bien cacher et une infinie précision ! Cécile a conçu le logiciel de pilotage de mon expérience, consacrant un temps et une énergie considérable à en faire un outil efficace, performant et facile à manier, toujours avec bonne humeur et une grande compétence. Grâce à toi, j'ai appris qu'un programme LabView pouvait être agréable et facile à naviguer et que mes petits post-its de notes pouvaient constituer une arme terrifiante. Pourtant, tu as toujours été aux petits soins pour Voltali, résolvant inlassablement ses innombrables bugs, et sourcillant à peine lorsqu'on t'annonça "et si on ajoutait un quatrième Lock-in?".

Je tiens également à remercier François Daviaud, chef de laboratoire du SPEC et membre du SPHYNX, qui m'a accueilli dans le service. Tes discussions m'ont beaucoup appris et permis de prendre du recul sur le métier de la recherche au delà des limites du laboratoire. Écouter tes explications et anecdotes m'a apporté une vision stratégique et institutionnelle sur le fonctionnement de cet univers à l'échelle des laboratoires et institutions de recherche. Ce fut toujours une chose passionnante. Je me souviendrai aussi longtemps des leçons que peut nous enseigner une araignée !

Je remercie également les deux rapporteurs de ma thèse, Frédéric Caupin et Walter Kob, qui ont accepté de prendre le temps de lire mon manuscrit, qui ont porté à mon travail une grande attention. Je vous remercie également pour les nombreuses questions que vous m'avez adressées ainsi que les quelques remarques toujours pertinentes qui m'ont permis d'apporter de nombreuses petites modifications qui ont grandement amélioré mon manuscrit. Je remercie également Silvio Franz d'avoir accepté de prendre la présidence de mon jury, ainsi que Matthias Fuchs, David Rodney et Gilles Tarjus qui ont accepté d'en faire partie. Tous m'avez adressé des remarques et questions pertinentes et intéressantes sur mes travaux. Je vous remercie pour celles-ci ainsi que pour le temps que vous m'avez consacré. Une soutenance, c'est malheureusement un peu court et formel pour approfondir certains débats, mais j'espère que nous aurons l'occasion de reparler au détour d'une conférence.

Les recherches que j'ai menées sont basées sur les travaux théoriques de Jean-Philippe Bouchaud et Giulio Biroli. Je vous remercie pour les idées que vous nous avez apportées lors des discussions que nous avons pu avoir, ainsi que pour le temps que vous avez consacré à notre projet malgré un emploi du temps très chargé. Vous manipulez la physique avec la précision de chirurgiens, et pourtant, grâce à un grand esprit de synthèse, vous avez toujours su vous mettre à notre portée. À voir comment nous trouvons toujours exactement ce que vous nous dites à l'endroit où vous le dites, on croirait que vous murmurez à l'oreille de la physique !

Nous avons également travaillé, au cours de ce projet, en collaboration avec l'équipe d'Alois Loidl et Peter Lunkenheimer. Je vous remercie, ainsi que vos doctorants Thomas Bauer et Marion Michl, pour les conversations très intéressantes que nous avons eues ainsi que votre contribution expérimentale d'une grande valeur, qui ont permis — et je l'espère, continueront de permettre — de réaliser, ensemble, des travaux d'une grande qualité, auxquels je suis fier d'avoir pu participer à vos côtés, avec Jean-Philippe Bouchaud, Giulio Biroli ainsi que notre équipe au SPHYNX. Sans votre ouverture d'esprit à des idées, qui pourtant auraient pu vous paraître adverses, cette collaboration et toutes les bonnes choses qui en découlent n'auraient jamais pu avoir lieu.

Les travaux expérimentaux que j'ai menés durant ma thèse sont basés sur les développements réalisés durant les thèses de Caroline Crauste et de Coralie Brun. Je tiens à vous remercier car vos travaux et vos écrits ont été essentiels pour développer, au sein de notre équipe, les techniques et l'expertise nécessaires pour réaliser les expériences d'une grande difficulté qui constituent le cœur de mon travail de doctorat. Vos manuscrits ont été, durant ces trois années, ma bible et quasiment mon livre de chevet !

Je remercie aussi du fond du cœur Michel Roger et Éric Vincent. Vous avez été d'excellents professeurs pendant mes études à Centrale et avez, à ce titre, contribué avec quelques uns de vos collègues, à me donner le goût de la physique et l'envie de faire de la recherche. C'est

également vous qui m'avez permis d'entrer en contact avec François Ladieu et ainsi de venir réaliser un doctorat au SPHYNX. Vous y avez été des collègues avec qui il fut un plaisir d'échanger, tout au long de ces trois années, passées à partager le bureau de Michel!

Merci également à tous les stagiaires, thésards, post-doc et jeunes chercheurs avec qui j'ai eu le plaisir de partager tout ou partie de ces trois années. Merci en particulier à Allan, Veronika, Paramesh, Denis, Martin, Davide, Thomas, Alizée et Arnaud. C'est avec un immense plaisir que j'ai travaillé avec vous, que j'ai partagé repas et pauses café, moments de bonne humeur et parfois moments de stress, ou encore que je suis allé grimper ou manger au resto avec vous. Un immense merci, en particulier, à nos deux comploteurs officiels, Thomas et Alizée pour avoir organisé de merveilleuses surprises lors de mon pot de thèse, ainsi que pour votre dynamisme et votre bonne humeur à toute épreuve. On ne manque pas de se dire que vous avez commencé votre thèse trop tard! Alizée, essaie de ne pas trop casser Thomas!

Je tiens aussi à remercier mes amis, qui sont à mes côtés depuis de nombreuses années. Avec qui je partage de nombreuses passions, pour la physique, l'informatique, et bien d'autres choses encore. Felix, Mew, Ryu, Albator, Arky, Meline, Tine, Kemsal et les autres. Ça a été un plaisir de partager moments de détente, de fous rires avec vous, mais aussi, pour certains d'entre vous, une expérience de thèse en commun. J'espère que ces amitiés continueront longtemps! Merci en particulier à Mew, qui a joué un grand rôle de comploteuse officielle en vue de mon pot de thèse!

Enfin, un immense merci du fond du cœur à mes parents. Vous m'avez soutenu et encouragé tout au long de ma vie. C'est vous qui, très tôt, avez encouragé mon intérêt pour la physique. Vous avez été, une nouvelle fois, au rendez-vous pour ma thèse, préparant un magnifique pot et aidant à la relecture de ce manuscrit. Vous m'avez élevé avec amour, m'avez inculqué le goût de l'aventure, du travail bien fait et une indéfectible curiosité sur de très nombreux sujets. Ce sont des atouts immenses lors d'une thèse et dans le métier de chercheur, et c'est à vous que je les dois. Un grand merci évidemment à mes deux sœurs et leurs familles, Aurélie et Céline, que j'adore. Enfin, un grand merci à Elsa. Tu as su, tout au long de ma thèse, m'écouter de longues heures te parler de mes travaux, de mes progrès, de mes échecs...Tu as été à mes côtés durant les moments les plus stressants autant que les moments de joie. Tu t'es transformée en comploteuse en chef pour mon pot de thèse et, aux côtés de toi, j'ai passé un peu plus de quatre merveilleuses années qui sont indissociables de cette période de ma vie. Tu as toujours été là pour moi et, en particulier, dans les moments les plus difficiles. Dans une période particulièrement stressante de ta vie, tu as tout mis en pause, pour venir à l'un des moments les plus importants pour moi. Pour ta présence constante à mes côtés, ton amour, ton écoute, ton réconfort...Pour tout, un immense merci!

À Zou.

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	Mise en perspective historique	2
1.1.1	Le verre à l'échelle géologique	2
1.1.2	Le verre dans l'histoire de l'humanité	5
1.2	Les problématiques de la transition vitreuse	8
1.2.1	Observations sur la Thermodynamique	8
1.2.2	Observations sur la dynamique	10
1.2.3	Problématique et organisation de ce manuscrit	11
2	Éléments théoriques	15
2.1	Les théories thermodynamiques	15
2.1.1	Modèle de ADAM et GIBBS [27]	16
2.1.2	MCT	17
2.1.3	Modèles à p-spin	19
2.1.4	La Transition Aléatoire du Premier Ordre (RFOT)	20
2.1.5	La théorie des Domaines Limités par la Frustration (FLD)	23
2.2	Les théories à contraintes cinétiques (KCMs)	23
2.2.1	Les modèles à Volume Libre	24
2.2.2	Facilitation dynamique	24
2.2.3	Transition dynamique inaccessible à $T = 0$	24
2.2.4	Les modèles de plaquettes	25
3	Théorie et stratégies de mesure	27
3.1	Intérêt de la réponse non linéaire	27
3.1.1	Notre approche du problème	27
3.1.2	Théorie générale sur la transition de phase	28
3.1.3	Bouchaud & Biroli 3ω et 5ω	31
3.1.4	Résultats dimensionnels dans le cas de l'ordre amorphe	32
3.1.5	L'intérêt du Toy model	34
3.2	Réponses linéaires et non linéaires, Champ et Polarisation	34
3.2.1	Réponse en polarisation	35
3.2.2	Réponse en courant	36
3.2.3	La réponse linéaire	37
3.2.4	Les réponses non linéaires et leurs propriétés	37
3.3	Les différentes stratégies possibles pour faire une mesure	38
3.3.1	Regarder l'harmonique la plus élevée et adapter le champ	39
3.3.2	Faire des soustractions : le pont à n échantillons	40
3.3.3	Regarder la réponse en temps réel	44
3.4	Les obstacles aux mesures non linéaires : tout doit être linéaire	45
3.4.1	Les sources	46
3.4.2	Les composants passifs	46
3.4.3	Les appareils de mesure	46

4	Les travaux expérimentaux précédents	49
4.1	Hole Burning et Box Model	49
4.1.1	Motivation du Non Resonant Hole Burning	49
4.1.2	Principe du Non Resonant Hole Burning	49
4.1.3	Principe et fonctionnement du Box Model	51
4.1.4	Portée, Limites et Validité du Box Model	51
4.2	Susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et dépendance en température	52
4.2.1	La réponse à la troisième harmonique $\chi_3^{(3)}$	54
4.2.2	La réponse à la première harmonique $\chi_3^{(1)}$	55
4.2.3	Réponse d'ordre 3 en champ statique	57
4.2.4	Dépendances en température	59
4.2.5	Considérations sur les modèles de réponse non linéaires et limites du Box Model	60
4.3	Le Toy Model de LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53]	60
4.3.1	Motivation du Toy Model	60
4.3.2	Principe et fonctionnement du Toy Model	61
4.3.3	Portée et limitations du Toy Model	62
4.3.4	Conclusion sur le Toy Model	64
4.4	Réponse non linéaire et Vieillissement	64
4.5	Susceptibilité non linéaire d'ordre 3 en pression	65
5	La cinquième harmonique	67
5.1	Le dispositif expérimental	67
5.1.1	Les échantillons	67
5.1.2	La cellule	68
5.1.3	Le cryostat	72
5.1.4	Les appareils de contrôle et de mesure	73
5.1.5	L'électronique de mesure : Le pont	75
5.1.6	L'électronique de mesure : Les filtres	76
5.1.7	L'informatique de mesure	77
5.2	La physique de la mesure	78
5.2.1	La géométrie	78
5.2.2	La rugosité	79
5.2.3	La cristallisation	80
5.2.4	Le chauffage	81
5.2.5	L'électrostriction	84
5.3	Acquisition et traitement des données	85
5.3.1	La modélisation de l'électronique	85
5.3.2	Exemple de données brutes	89
5.3.3	Le traitement des données	89
5.3.4	Un peu de statistiques	93
5.4	Résultats et Interprétations	94
5.4.1	La soustraction du trivial	96
5.4.2	La dépendance en fréquence du module	98
5.4.3	La dépendance en fréquence de la phase	100
5.4.4	La dépendance en température	103
5.4.5	Discussion des résultats	104
5.5	Comparaisons théoriques	105
6	Autre dispositif : Toutes les harmoniques	107
6.1	Le dispositif de pont à trois échantillons	107
6.1.1	La cellule	107
6.1.2	L'environnement de mesure	108
6.1.3	L'électronique de mesure	109

6.2	Le difficile ajustement des réglages	112
6.3	Les résultats	113
6.3.1	Éléments clefs	113
6.3.2	Perspectives d'amélioration	116
7	Conclusion générale	119
7.1	Rappels du contexte	119
7.2	Nos résultats	120
7.3	Perspectives	121

Chapitre 1

Introduction générale

Qu'il s'agisse de technologie ou d'objets du quotidien, les verres sont partout dans notre vie courante. Il est impossible d'évoquer les verres sans évoquer les récipients que nous utilisons tous quotidiennement pour boire, ou encore les vitres nous permettant de voir et de, simultanément, nous protéger des éléments extérieurs, que ce soit au bureau, à la maison ou dans un véhicule.

Au-delà de ces exemples tirés de la vie courante, les mécaniciens le connaissent comme le matériau fragile par excellence, qui se démarque à la fois par son extrême dureté, et par son extrême sensibilité aux chocs.

Les géologues le connaissent comme le produit de certains des événements géologiques, météorologique, etc les plus extrêmes (sous-section 1.1.1).

Les historiens et paléontologues le connaissent comme l'un des matériaux les plus anciens qu'ait manipulés l'humanité, instrument essentiel du développement et de la survie de notre espèce (sous-section 1.1.2).

Les opticiens le connaissent comme un excellent outil pour la manipulation de la lumière.

Les chimistes, quant à eux, le connaissent comme un matériau quasi inattaquable, résistant aux assauts de la plupart des produits chimiques, y compris certains des plus corrosifs.

Les physiciens, le connaissent enfin comme le matériau du désordre par excellence, solide comme un cristal, et échappant à toute forme répertoriée d'ordre, tel un liquide ...

Matériau de nombreux extrêmes, mais également matériau de tous les jours, on serait tenté de croire que le verre est un matériau bien compris. Pourtant, il reste à bien des égards un mystère. D'après ANDERSON [1] "La nature des verres et de la transition vitreuse est probablement l'un des problèmes non résolus les plus profonds et les plus intéressants de la matière condensée".

Il est ainsi intéressant, avant de nous lancer dans la quête de la transition vitreuse, de remettre brièvement les choses en perspective. De regarder du côté de l'histoire et de la préhistoire afin de mieux appréhender l'impact profond que les verres ont eu dans l'histoire de l'humanité, ainsi que le lien étroit qui les relie à l'histoire de la vie elle-même. Cette importance historique fondamentale des verres est en contraste frappant avec les très nombreuses difficultés qui marquent leur étude par la communauté scientifique. Celles-ci font des verres une énigme mais offrent aussi la perspective d'avancées significatives vers la compréhension et la description de domaines mal compris de la physique. Ce sera notre point de départ pour nous intéresser aux nombreuses problématiques à aborder pour espérer mieux comprendre la transition vitreuse.



Figure 1.1 – De gauche à droite, une éruption volcanique (Photo Tom Pfeiffer), un éclair et un impact de météorite (vue d'artiste). Ce sont les trois causes naturelles respectives de la formation de ce qu'on appellera le "verre de feu", le "verre de foudre" et le "verre d'impact". Tous trois sont des phénomènes très violents, impliquant des transferts importants d'énergie sur des temps courts, ce qui est chose essentielle pour former une roche vitreuse.

1.1 Mise en perspective historique

Dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons tout d'abord aux verres et à leur rôle dans la compréhension de l'histoire de la vie et plus généralement des planètes. Nous verrons ensuite leur rôle dans l'histoire de l'humanité.

1.1.1 Le verre à l'échelle géologique

Le verre le plus connu est le verre de silice utilisé dans la vie courante. On peut également aussi penser aux verres métalliques utilisés dans certaines applications technologiques, ou encore à des verres organiques comme le Glycérol qui sera étudié au cours de cette thèse. Le verre ne se caractérise en effet pas par sa composition chimique, mais plutôt par ses caractéristiques physiques que sont l'absence d'ordre moléculaire repérable et son caractère hors équilibre.

En effet, la qualification de verre regroupe tous les matériaux qui, depuis un état liquide, refroidissent suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas lieu et soit remplacée par une entrée dans l'état dit "surfondu", dans lequel le matériau reste liquide à titre métastable. Dans cet état, la viscosité du matériau augmente très rapidement, et lorsque son temps de relaxation moléculaire (temps moyen nécessaire à une molécule pour se décorrélérer de son environnement immédiat) atteint 100 s, on l'appelle un verre.

Dans le cadre des verres naturels, on retrouve de très nombreux minéraux. Ces roches peuvent être transparentes ou non, et sont en général dures et cassantes. De par leur mécanisme de formation (passage très rapide d'une température supérieure à leur point de fusion à une température suffisamment inférieure à celui-ci), elles sont nécessairement issues de phénomènes violents, et c'est pour cette raison qu'on ne les retrouve dans la nature que dans des circonstances bien particulières.

On distingue trois types de mécanismes qui peuvent conduire dans la nature à la formation de roches vitreuses (Figure 1.1), qu'on distinguera en trois catégories : Les "verres de feu", les "verres de foudre" et les "verres d'impact".

Les verres de feu

Ceux qu'on désigne parfois poétiquement par le nom de verres de feu sont des verres issus de phénomènes volcaniques. De manière générale, il s'agit de lave refroidie suffisamment brutalement pour que l'essentiel du matériau ne puisse pas cristalliser. On obtient alors un matériau

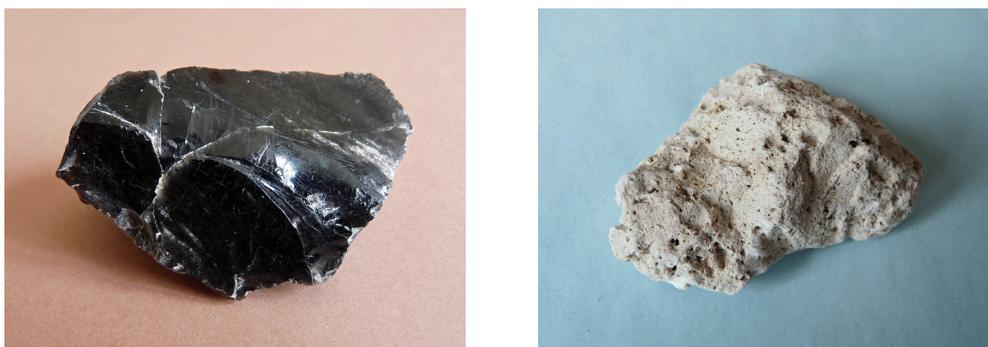


Figure 1.2 – Exemples de "verres de feu". A gauche, un échantillon d'obsidienne. L'obsidienne est issue d'un magma très visqueux, riche en silice qui refroidit rapidement une fois exposé à l'air. C'est une roche très sombre qui produit une fracture lisse et nette, caractéristique des verres. Idéale pour former des arêtes tranchantes, elle a été très utilisée dans la fabrication d'outils préhistoriques. A droite, un échantillon de pierre ponce. La ponce se forme lorsque de la lave sous haute pression est projetée en l'air. La baisse de pression permet la formation de bulles au sein du matériau tandis que l'exposition à l'air et la grande surface de contact favorise un refroidissement rapide. La ponce possède une densité très faible en raison de sa structure interne de mousse et est très appréciée pour ses propriétés abrasives. Photos "Ji-Elle".

essentiellement vitreux, présentant parfois des inclusions cristallines. La roche obtenue est ainsi différente selon la composition de la lave initiale, les conditions de refroidissement et les éventuelles altérations chimiques qui ont pu se produire au cours de (ou après) ce processus. En général, les verres de feu les plus courants sont formés à partir des magmas les plus visqueux, et lors de projections de lave dans l'air ou de son entrée en contact avec de l'eau. Parmi les plus connues des roches de cette catégorie, on compte par exemple l'obsidienne et la pierre ponce (Figure 1.2).

Ces verres sont en particulier intéressants dans l'étude de la géologie des planètes. La composition de la roche nous renseignera sur sa provenance. Sa forme sur les conditions de sa formation. Son âge, sur l'histoire de l'activité géologique d'une planète ...C'est ainsi que parmi les échantillons de verre les plus anciens que nous possédions, on retrouve des échantillons rapportés de la lune par les missions Apollo [2]. Ceux-ci nous renseignent sur l'existence à une certaine époque, d'une activité volcanique sur la lune, très similaire à celle que l'on retrouve parfois sur terre, avec notamment la présence de "fontaines de lave".

Les verres de foudre

Les verres de foudres, ou fulgurites, sont des verres issus du phénomène météorologique bien connu qu'est la foudre. La foudre est un phénomène de décharge électrique entre un nuage et le sol via la formation d'un plasma pouvant atteindre 30 000 K. Lorsque la foudre frappe le sol, celui-ci est localement chauffé à des températures similaires à celles du plasma généré. Cette élévation de température soudaine, suivie par un refroidissement tout aussi brutal (la durée de la décharge atteint au maximum quelques centaines de μs) affecte le sol sous la forme d'une colonne pouvant atteindre plusieurs mètres, et même être ramifiée. Selon la composition du sol, et en particulier sa richesse en silice, la foudre produira des effets (formes, matériaux, ...) différents.

Les fulgurites sont une source d'informations en paléoclimatologie, et donc en particulier en ce qui concerne le climat de la terre. En effet, la présence de nombreuses fulgurites dans une région et à une certaine époque, indiquera un climat plutôt humide, propice aux orages. C'est



Figure 1.3 – Exemple de "verre de foudre" : une fulgurite artificielle. Les fulgurites sont des échantillons de matériaux formés lorsque la foudre frappe le sol. En fonction de la composition du sol au point d'impact, divers types de fulgurites peuvent être formées [3]. Elles se forment en raison de l'échauffement brutal dû à la décharge d'électricité avant un refroidissement rapide par le sol environnant. La température dépasse localement 1800°C , ce qui est suffisant pour fondre les matériaux qui forment la fulgurite, et en particulier la silice. La taille des fulgurites peut aller de quelques centimètres jusqu'à plusieurs mètres. Photo "yoyoj3d1".

par exemple ainsi que SPONHOLZ, BAUMHAUER et FELIX-HENNINGSSEN [4] ont pu identifier un changement du climat au sud du Sahara central (au Niger), durant l'époque Holocène.

Les verres d'impact

Les verres d'impact, pour leur part, sont issus de phénomènes astrophysiques. Lors d'impacts de météorites sur une planète, selon la présence ou non d'atmosphère ainsi que l'énergie de l'impact, il se peut que la météorite soit ou non entièrement pulvérisée. Dans tous les cas, si il y a formation d'un cratère, des matériaux (de la planète, et éventuellement de la météorite) entrent en fusion lors du choc et sont projetés, voir même satellisés dans le cas des impacts de très grosses météorites, avant d'effectuer une entrée atmosphérique bien plus tard. Le refroidissement brutal des gouttes de matériau en fusion projetées dans l'atmosphère ou dans l'espace produit un verre. La forme des roches produites est caractéristique du mécanisme de formation. La composition et l'âge du matériau sont pour leur part le témoin du cratère d'origine. Enfin, la répartition des échantillons indique si la collision est le fruit d'une petite météorite n'ayant pas libéré assez d'énergie pour satelliser des matériaux (impactites), ou si des matériaux ont été satellisés, induisant une répartition géographique beaucoup plus large (tectites, voir Figure 1.4). C'est alors le signe de l'impact de très grosses météorites.

On répertorie sur terre 4 séries de tectites, reliées par leur composition et par leur âge. Trois de ces séries ont été reliées à des cratères dont on a pu identifier la trace, signes d'impacts météoriques majeurs au cours de l'histoire de notre planète, de nature à entraîner des perturbations cataclysmiques dans son écosystème [5, 6].

Quant à la lune et mars, on y a également retrouvé de nombreux échantillons de verres d'impact [7, 6].

Conclusion

Ainsi, les verres sont en tout premier lieu des matériaux que l'on trouve à l'état naturel. S'ils forment certaines des roches les plus connues, dont on peut par exemple retrouver des échantillons dans la salle de bain de nombreuses personnes, ils constituent aussi certaines



Figure 1.4 – Exemples de "verres d'impact" : deux échantillons de tectites. Les tectites sont des échantillons de matériau très similaires à de l'obsidienne dans leur composition, qui sont issus de l'impact de grosses météorites sur une planète. A gauche, une "Australite", issue du champ de dispersion Australien (pas de cratère identifié). La forme caractéristique suggère que l'échantillon a été projeté hors de l'atmosphère avant de subir une réentrée. A droite, un échantillon de Guang Dong, Chine. La forme en haltères est également une forme aérodynamique caractéristique. Elle suggère que l'échantillon était en rotation lors de son refroidissement, après avoir été projeté dans l'atmosphère. Photos H. Raab.

des plus étranges, dont l'existence même semble relever de la science-fiction. Globalement, ils sont les témoins des événements géologiques les plus violents de l'histoire d'une planète, et donc de la terre en particulier. Les propriétés mêmes qui en font un objet de curiosité et de perplexité pour le physicien, en font un véritable marqueur de l'histoire.

1.1.2 Le verre dans l'histoire de l'humanité

Si à grande échelle, les verres constituent un point d'intérêt dans l'histoire des planètes, et de la nôtre en particulier, ils n'en deviennent pas moins intéressants lorsqu'on s'intéresse à des échelles de temps plus faibles et que l'on s'intéresse à l'histoire de l'humanité. En effet, nous verrons dans les paragraphes suivants que les verres ont accompagné l'humanité tout au long de son développement, et ont même constitué un ingrédient essentiel de la naissance de l'humanité.

Le verre et la naissance de l'humanité

L'un des éléments les plus importants de la naissance et du développement de l'humanité est l'usage d'outils. Fabriqués à partir de roches clivées ou écaillées par percussion afin d'obtenir des arêtes tranchantes, les premières traces d'outils remontent à environ 3 300 000 AEC (où AEC signifie *Avant l'Ère Commune*), sur le site de Lomekwi 3, au Kenya. On y a découvert des outils primitifs, majoritairement en basalte [8]. Si ces matériaux sont déjà des matériaux volcaniques, ayant dès le début une structure partiellement vitreuse, les premières traces d'outils en verre (Figure 1.5) à proprement parler datent de 700 000 AEC à 1 000 000 AEC, sur le site de Kariandusi, en Éthiopie, où l'*Homo erectus* fabriquait des haches en obsidienne [9].

Du fait des propriétés de ruptures des verres qui leur permettent, à l'instar du silex, de former très facilement des arêtes tranchantes, le choix du matériau de l'obsidienne relie très tôt les verres à l'un des faits fondateurs qui ont permis le développement de l'espèce humaine et qui constitue le fil rouge de son histoire. En effet, le développement et la fabrication d'outils



Figure 1.5 – Photos d’outils préhistoriques [10]. On a retrouvé des outils similaires en obsidienne sur le site de Kariandusi vers 3 300 000 AEC. Ce sont les outils en obsidienne les plus anciens découverts à ce jour.

toujours plus complexes et plus performants marquée à travers les âges l’emprise de l’humanité sur le monde qui l’entoure.

L’homme et la maîtrise du verre

Si les verres ont été utilisés depuis la naissance de l’humanité, la fabrication des verres, et plus en particulier de ceux à base de silice est maîtrisée quant à elle depuis une période située entre 5000 AEC et 3500 AEC. Bien que nettement postérieurs aux événements décrits précédemment, la manière dont la méthode de fabrication du verre a été découverte n’est pas clairement établie [11].

Les plus anciens éléments historiques quant à la découverte des techniques de fabrication du verre de silice remontent à PLINIUS SECUNDUS [12]. Il l’attribue à une découverte fortuite réalisée aux environs de 5000 AEC par des marchands Phéniciens ayant utilisé des blocs de nitre comme support pour réaliser un feu de bois sur une plage de sable. La nitre baissant le point de fusion de la silice aurait permis au feu de bois de fondre celle-ci, formant un verre et permettant aux marchands de découvrir ce matériau nouveau.

Les historiens contemporains estiment pour leur part que deux origines plus probables de la maîtrise du verre datent des environs de 3500 AEC, l’âge des plus anciens échantillons de verre de fabrication humaine découverts.

Certains pensent que le verre a été découvert comme produit secondaire du raffinage du cuivre [11]. Les additifs utilisés pour cette opération produisant un matériau partiellement vitreux connu sous le nom de "laitier", il est possible que des expérimentations avec différents additifs aient résulté dans la production d’un verre attirant l’attention des forgerons sur ce matériau qui n’était auparavant qu’un déchet.

D’autres pensent que le procédé de fabrication du verre a été découvert comme innovation incrémentale dans le travail de la faïence, dont l’industrie était très développée à cette époque en Égypte [11]. La composition de la faïence et d’un verre de silice étant similaires, il est possible que les artisans potiers aient réalisés une telle découverte.

Le verre est resté pendant très longtemps un matériau de luxe, destiné à la fabrication de bijoux, et ce n’est que vers 1500 AEC que les premières méthodes permettant de fabriquer des récipients en verre ont été inventées [13].

Le verre dans la vie de tous les jours

Ce n'est que peu avant 0 EC (où EC désigne *l'Ère Commune*) que des artisans Syriens ont inventé la technique du soufflage du verre [11] qui a permis son expansion afin d'en faire un matériau de la vie de tous les jours, facilitant grandement sa manipulation et la formation de récipients.

L'invention du verre transparent entre 600 AEC et 400 AEC à Alexandrie [11], a, quant à elle, permis aux romains de l'introduire comme matériau de construction aux alentours de 100 EC, avec l'invention de techniques de fabrication spécifiques [11].

En Europe, l'industrie du verre s'est développée, de l'ère Romaine à 1100 EC, d'abord en Allemagne, avec l'invention notamment de techniques pour fabriquer des plaques de verre. En créant en 1291 EC un statut spécial des artisans souffleurs de verre, Venise s'assure un quasi monopole sur l'industrie occidentale du verre tout en favorisant l'importation de techniques et influences artistiques depuis l'orient, et en particulier la Syrie. Le cristal fut pour sa part inventé en 1674 EC par un artisan Anglais, afin d'offrir une alternative au verre Vénitien. La France, quant à elle, mena à cette époque une politique encourageant fortement l'immigration d'artisans Vénitiens, et un artisan Français inventa en 1688 EC une technique permettant de créer des miroirs de bonne qualité.

Tandis que l'artisanat du verre se développa de manière très compétitive en Europe au cours des siècles, avec l'invention de nombreuses techniques et de divers matériaux, c'est durant la révolution industrielle que se développèrent des techniques de production de masse du verre, en faisant une évidence comme objet de la vie de tous les jours dans chaque foyer.

Le verre dans la technologie

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, le verre se développa tout d'abord en tant que matériau de joaillerie, puis les avancées technologiques en firent un matériau de récipients, avant que l'invention du verre transparent en fasse un matériau de construction. Enfin, des avancées sur les techniques de polissage permirent d'en exploiter les propriétés optiques pour la fabrication de miroirs.

Si ces usages de la vie courante se sont développés puis répandus dans la période précédant la révolution industrielle, ce n'est qu'ensuite que le verre devint un matériau de la technologie. Les propriétés les plus couramment exploitées des verres sont leurs propriétés optiques et leurs propriétés mécaniques [14].

Ainsi, on retrouve les verres dans de très nombreux instruments optiques, ainsi que plus récemment dans le développement rapide des fibres optiques. Quant aux propriétés mécaniques du verre, malgré les vitesses de refroidissement faramineuses requises qui continuent de ralentir les progrès sur ce sujet, des développements récents des techniques de fabrication des verres métalliques permettent désormais leur utilisation à grande échelle, ces matériaux pouvant atteindre des rigidités supérieures à celle de l'acier. Comme autres usages notables, on remarquera le développement récent des matériaux vitrocéramiques qui exploitent pour leur part les propriétés thermiques des verres.

Conclusion

Bien que les verres aient été exploités par l'humanité et ses ancêtres depuis le tout début, l'humanité a réellement compris l'existence du verre comme matériau à part entière assez tard. Tout d'abord confiné à un usage artistique, les premiers éléments qui ont marqué le développement de l'usage du verre ont été l'invention du soufflage et l'invention des verres transparents.

Ceci a marqué le passage du verre d'un matériau cantonné à l'usage artistique à l'objet d'un véritable artisanat. Les récipients en verre se sont développés, suivis par la fabrication de vitres et autres éléments optiques.

Bien que de nombreuses découvertes aient permis des améliorations incrémentales dans les techniques de fabrication ainsi que dans les matériaux au cours des siècles, ce n'est qu'après la révolution industrielle qu'un nouveau pas a été franchi avec l'invention de la plupart des techniques modernes de production de masse.

Aujourd'hui devenu un matériau très utilisé [14], le verre a connu dans les dernières décennies des développements majeurs qui en font un ingrédient essentiel de la révolution numérique et qui étendent encore tout à la fois le champ des domaines dans lesquels le verre devient omniprésent et l'étendue des possibilités des verres exploitées.

Ainsi, bien qu'ayant accompagné toutes les révolutions ayant marquées les différents âges de l'humanité, le verre est plus que jamais un matériau moderne, voir même du futur. Pourtant, il reste très largement mal compris sur le plan scientifique, ce qui laisse entrevoir un potentiel de découvertes encore insoupçonné.

1.2 Les problématiques de la transition vitreuse

L'un des principaux obstacles à la compréhension de la physique des verres est qu'elle est caractérisée par un ensemble de faits expérimentaux qui pour certains suggèrent l'existence d'une transition thermodynamique tandis que d'autre part on ne parvient pas, pour plusieurs raisons sur lesquelles nous reviendrons, à mettre en évidence de transition de phase dans les matériaux vitreux.

1.2.1 Observations sur la Thermodynamique

Lorsqu'on refroidit un liquide, il présente en général une transition du premier ordre à la température de fusion T_f , à laquelle il cristallise. Lors de cette transition, les variables thermodynamiques du système, comme le volume spécifique V_s où l'enthalpie H , subissent une discontinuité (Figure 1.6). La cristallisation des liquides s'accompagne d'un changement important de la structure microscopique du matériau avec l'établissement d'un ordre à courte distance, qui se répète de façon périodique à grande distance. Si on refroidit le liquide suffisamment rapidement, cette transition de cristallisation ne se produit pas et on entre dans le régime surfondu, puis dans le régime vitreux sans jamais que le matériau ne subisse de transition du premier ordre.

Dans le régime surfondu, la viscosité du liquide augmente très rapidement. Cette viscosité se reflète dans le temps de relaxation structural τ_α du matériau (Figure 1.7) qui commence à augmenter de manière super-Arrhénienne lorsque la température diminue (Figure 1.8). Cette augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation peut s'interpréter comme une augmentation de l'énergie d'activation apparente dans le matériau (Figure 1.8).

Il semble naturel d'imaginer qu'une augmentation de l'énergie d'activation apparente dans le matériau corresponde à la croissance des domaines d'un ordre local. De manière plus exacte, MONTANARI et SEMERJIAN [19] montrent que si l'énergie d'activation diverge, alors elle s'accompagne nécessairement de la divergence d'une longueur de corrélation au sein du matériau, c'est à dire de la croissance de domaines ordonnés.

Néanmoins, à cause de l'augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation τ_α , il est très difficile de réaliser des expériences à l'équilibre à basse température. En effet, le temps d'équilibrage du matériau est proportionnel à τ_α et on peut considérer qu'au-delà de la

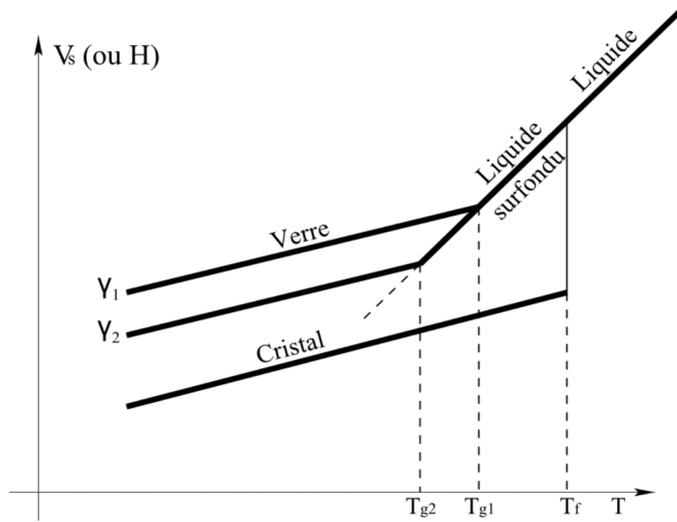


Figure 1.6 – Schématisation du diagramme de phase d'un matériau vitrifiable par CRAUSTE-THIBIERGE [15]. Lorsqu'un liquide est refroidi, il y a à T_f une discontinuité du volume spécifique et de l'enthalpie qui correspond à la cristallisation. Si la vitesse de refroidissement est suffisante, cette discontinuité n'a pas lieu et on entre dans le régime surfondu avec un comportement en apparence similaire. Un nouveau type de comportement se dégage lorsque le matériau devient hors équilibre, à une température T_g d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est élevée.

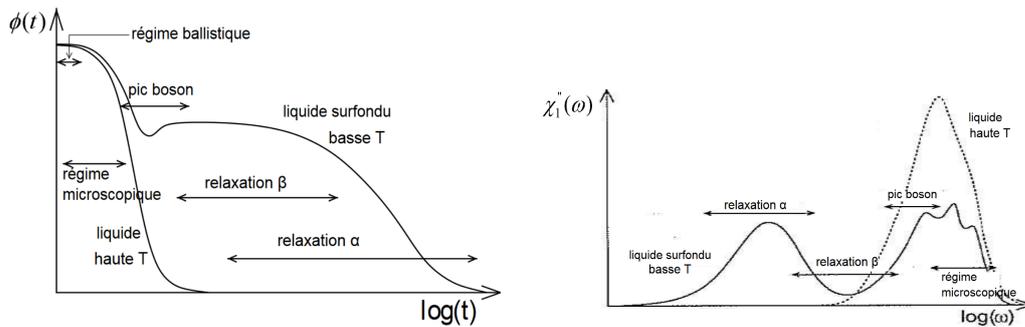


Figure 1.7 – Présentation par BINDER et KOB [16] des régimes caractéristiques de la relaxation des liquides surfondus. A gauche, la fonction de corrélation $\phi(t)$ permet de voir les différentes relaxations qui se produisent. L'étirement de la fonction de corrélation lorsque la température diminue correspond à un blocage du système sur une certaine durée. A droite partie imaginaire de la réponse linéaire $\chi_1''(\omega)$ qu'on utilise pour mesurer le temps de relaxation structural τ_α . La fréquence angulaire associée à ce temps par $\omega_\alpha \tau_\alpha = 1$ correspond au sommet du pic de χ_1'' dans le régime de relaxation α .

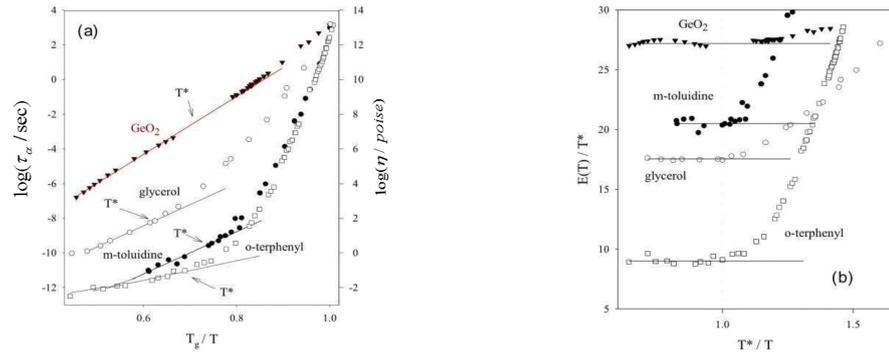


Figure 1.8 – Données sur la relaxation dans le régime α données par SAUSSET [17]. A gauche, un diagramme d’Angell [18] simplifié représente l’évolution du temps de relaxation en fonction de la température. Il permet de mettre en évidence la nature super-Arrhénienne de la relaxation des matériaux vitreux (une relaxation Arrhénienne suivrait les lignes droites dessinées). A droite, l’évolution en température de l’énergie d’activation apparente fait apparaître la correspondance entre l’aspect super-Arrhénien du temps de relaxation et l’augmentation de cette énergie d’activation.

température conventionnelle de transition vitreuse T_g définie expérimentalement comme $\tau_\alpha = 100$ s, on est en régime dit de vieillissement, et les expériences à l’équilibre sont très longues à réaliser. Les expériences dont il sera question dans ce manuscrit sont d’ailleurs réalisées légèrement au dessus de T_g .

Ainsi, il est impossible d’observer une augmentation suffisante de l’énergie d’activation pour pouvoir estimer qu’elle contient une divergence. En plus de cela, l’entrée dans le régime surfondu puis vitreux ne s’accompagne d’aucune modification du facteur de structure (Figure 1.9) qui pourrait refléter la croissance d’une organisation spatiale.

Elle ne s’accompagne pas non plus d’une modification qualitative de la réponse linéaire (Figure 1.10), comme celle qui devrait refléter l’augmentation d’une longueur de corrélation dans les transitions thermodynamiques habituelles (comme par exemple la transition paramagnétique/ferromagnétique).

Comme nous l’indiquions en introduction de cette section (mais on peut maintenant le caractériser plus précisément), il y a ainsi à la fois des faits expérimentaux qui semblent indiquer qu’il existe peut-être une transition thermodynamique dans les verres structuraux (augmentation super-Arrhénienne de τ_α) tandis que d’autres semblent indiquer qu’on n’observe pas les caractéristiques habituelles d’une telle transition (absence d’évolution du facteur de structure et de la réponse linéaire). Enfin, l’augmentation super-Arrhénienne de τ_α empêche la réalisation d’expériences dans un régime de températures permettant d’apporter des réponses définitives par les moyens habituels.

1.2.2 Observations sur la dynamique

Sur le plan de la dynamique, qu’on caractérise en premier lieu via la fonction de corrélation à deux points $\phi(t)$, on observe différents régimes de la dynamique du matériau (Figure 1.7) :

- Sur des temps très courts, on observe la dynamique des molécules en régime balistique.
- Sur des temps un peu plus longs, apparaît la relaxation microscopique qui correspond à la transition entre un régime balistique et un régime où les molécules sont couplées à leur environnement immédiat.

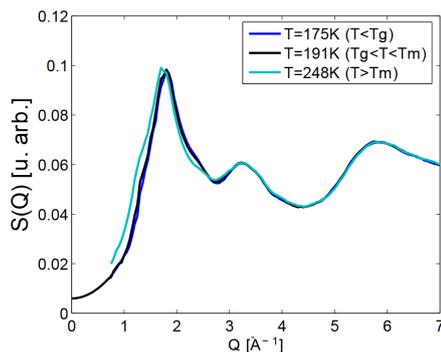


Figure 1.9 – Facteur de structure de la m-toluidine mesuré à différentes températures de part et d’autre de la température conventionnelle de transition vitreuse et dans l’état liquide par MORINEAU et ALBA-SIMIONESCO [20]. On constate qu’il n’y a aucun changement qualitatif dans l’organisation spatiale du matériau lors du passage de ces deux températures, contrairement à ce qui se produit dans une transition de phase habituelle.

- Ensuite, apparaît ce qu’on appelle le régime de relaxation β , qui correspond à la dynamique des molécules emprisonnées par effet de cage par leur environnement immédiat (Figure 1.11).
- Enfin, sur des temps plus longs, on entre dans le régime de relaxation α , auquel nous nous intéresserons tout au long de ce manuscrit. Il correspond à la dynamique des molécules qui passent au cours du temps de cage en cage.

Sur des temps encore plus longs, on observe le phénomène dit de reshuffling, qui est dû au fait qu’à force de sauter de cage en cage, les molécules deviennent sur des temps très longs, effectivement indépendantes les unes des autres. Cependant, cet effet ne se traduit pas par une modification de $\phi(t)$, la relaxation structurale ayant déjà eu lieu.

Enfin, toujours en ce qui concerne la dynamique, il existe diverses preuves plus ou moins directes que la dynamique dans les verres moléculaires est hétérogène (Figure 1.12).

1.2.3 Problématique et organisation de ce manuscrit

Les diverses observations, parfois à première vue contradictoires, que nous reportons ci-dessus, couplées à l’impossibilité de réaliser des observations à l’équilibre à suffisamment basse température, ont donné naissance à des théories nombreuses et très différentes, dont nous résumerons quelques unes dans le chapitre 2. L’un des points d’achoppement important entre ces théories, qui structurera ce chapitre et fait l’objet de la problématique traitée par ce manuscrit, est celui de l’existence ou non d’une transition thermodynamique dans les verres.

Nous verrons chapitre 3 en quoi réaliser des mesures de réponses non linéaires, ce qui est l’objet de cette thèse, constitue une très bonne stratégie pour aborder expérimentalement cette problématique. En particulier, nous verrons l’intérêt de mesurer la réponse non linéaire d’ordre 5 et de comparer ces mesures avec celles concernant la réponse d’ordre 3. Nous verrons plus généralement quelles sont les principales stratégies possibles pour identifier une transition de phase afin de souligner pourquoi nous pensons que l’approche consistant à mesurer les réponses non linéaires est la plus prometteuse, ce qui nous conduira naturellement à développer des considérations générales sur la mesure de réponses non linéaires.

Nous reviendrons chapitre 4 sur les différentes expériences de réponse non linéaires qui ont été réalisées précédemment dans les verres structuraux. Ces mesures concernant toutes les réponses d’ordre 3, elles constitueront un point de départ pour notre travail qui consiste à

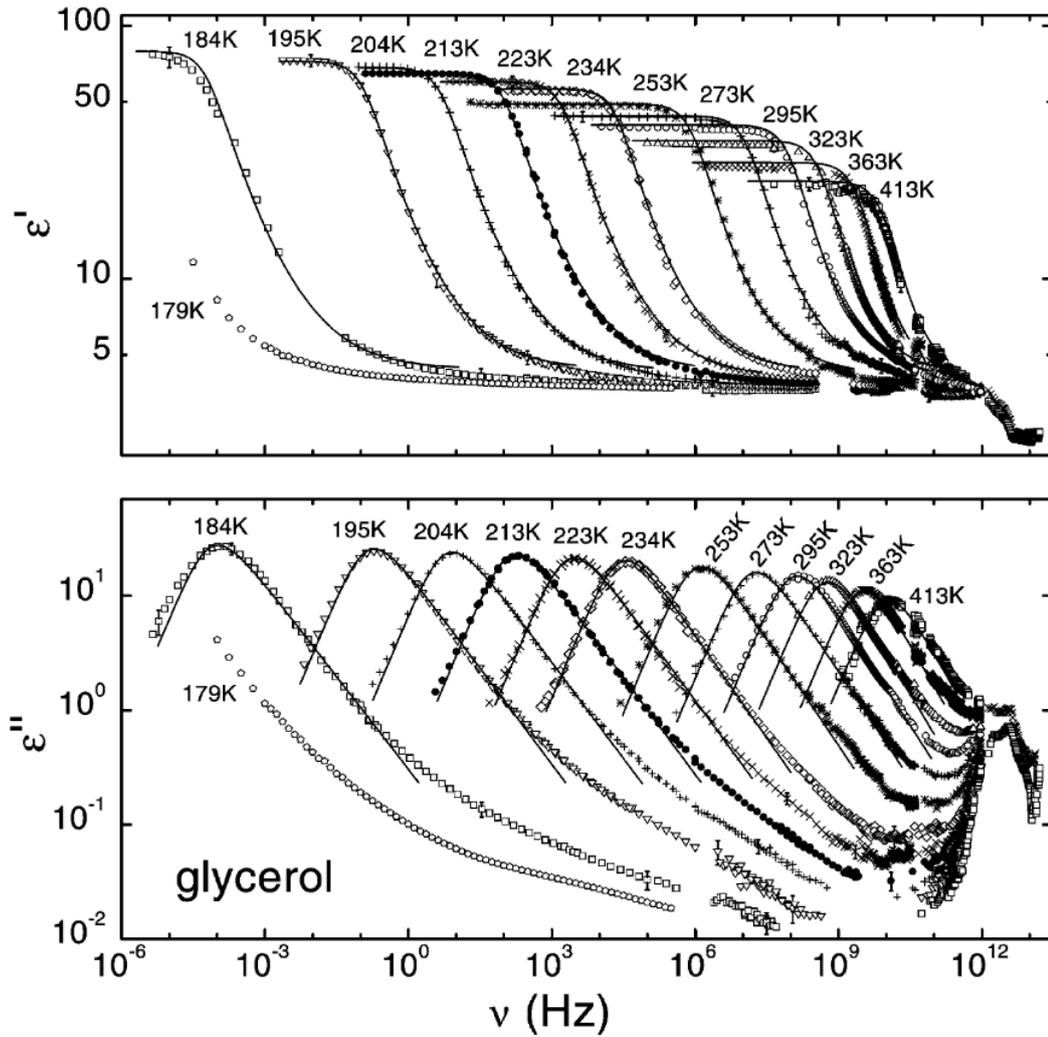


Figure 1.10 – La réponse linéaire du Glycérol (qui sera l'un des deux liquides utilisés dans les expériences présentées dans ce manuscrit) a été mesurée sur un large intervalle de températures et fréquences par LUNKENHEIMER et LOIDL [21], de part et d'autre de sa température conventionnelle de transition vitreuse $T_g \approx 190$ K ainsi que de sa température de cristallisation $T_f \approx 291$ K. On constate qu'il n'y a aucun changement qualitatif de la réponse linéaire. La fréquence de relaxation structurale f_α est matérialisée par le sommet du pic de ϵ'' .

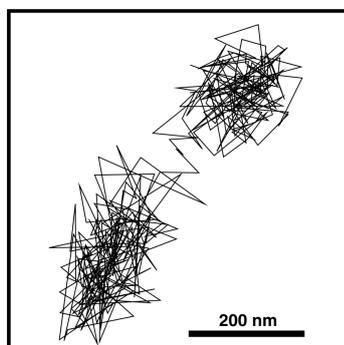


Figure 1.11 – Effet de cage mesuré dans les colloïdes par WEEKS et al. [22]. Pendant environ 500 s, la particule oscille dans la cage formée par son environnement immédiat, dans le régime de relaxation β . Elle change ensuite de cage, ce qui correspond au régime de relaxation α .

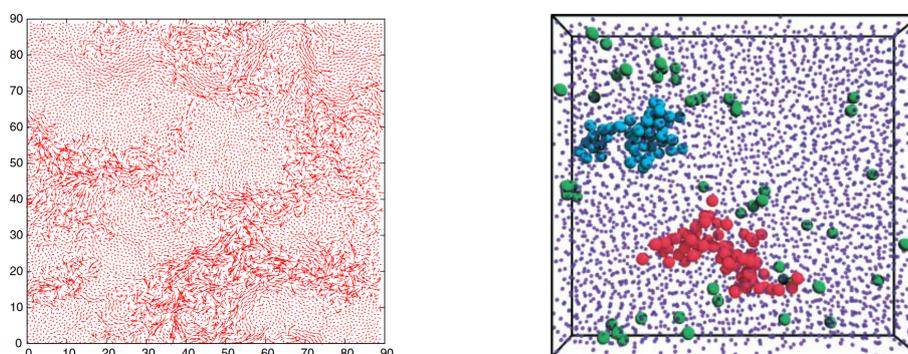


Figure 1.12 – A gauche, mise en évidence de l'hétérogénéité de la dynamique dans une simulation de BERTHIER et BIROLI [23]. Les flèches représentent le déplacement des particules sur une durée de l'ordre de $10\tau_\alpha$. On peut distinctement observer des zones dans lesquelles les molécules se déplacent plus que d'autres malgré des temps longs. A droite, le même concept est illustré expérimentalement dans des colloïdes par WEEKS et al. [22], via une observation par spectroscopie confocale. Les clusters de particules mis en évidence se déplacent plus que le reste du matériau.

comparer les résultats de la réponse d'ordre 5 à ceux de la réponse d'ordre 3.

Enfin, nous détaillerons chapitres 5 et 6 les deux expériences que nous avons développées durant cette thèse afin de mesurer la réponse d'ordre 5. La première, détaillée chapitre 5, mesure la réponse d'ordre 5 à la cinquième harmonique $\chi_5^{(5)}$ et une partie des résultats obtenus avec cette expérience a fait l'objet d'une publication [24]. Nous détaillerons l'expérience en elle-même, ainsi que ses résultats et l'interprétation que nous en faisons. La seconde, présentée chapitre 6, a été développée afin de mesurer la réponse d'ordre 5 à toutes les harmoniques. Bien qu'elle n'ait pas à ce jour abouti, nous en présenterons le fonctionnement ainsi que les quelques résultats existants.

Nous prendrons le temps chapitre 7 de remettre en contexte le travail présenté dans ce manuscrit, d'en résumer les principaux résultats et de présenter quelques perspectives de développement de ces sujets.

Chapitre 2

Éléments théoriques

Le verre est le matériau du "désordre" par excellence, et reste encore à ce jour très difficile à comprendre théoriquement [25, 23, 26]. A l'opposé, le cristal, grâce à sa structure périodique, est un matériau relativement facile à comprendre sur le plan théorique. Ainsi, si on sait traiter le cas du désordre faible des défauts dans un cristal, il manque un fondement théorique solide à l'approche des matériaux au désordre fort comme l'est le verre.

Deux grandes classes de théories s'affrontent traditionnellement en ce qui concerne la physique des verres. L'une postule que le ralentissement extrêmement violent de la relaxation du matériau ainsi que le caractère hétérogène de sa dynamique sont le résultat de la croissance d'un ordre au sein du matériau et sont le signe de l'existence d'une transition thermodynamique sous-jacente à la dynamique des liquides surfondus et des verres. L'autre grande classe de théories postule au contraire que ces effets sont des effets purement dynamiques et que la thermodynamique de ces matériaux est relativement semblable à celle du liquide, s'appuyant notamment sur le fait qu'on n'a jamais pu identifier clairement de singularité thermodynamique dans les verres.

Cette seconde approche a connu récemment [24] d'importants revers, sur lesquels nous reviendrons au cours de cette thèse, après avoir présenté quelques unes des théories les plus marquantes des verres au cours de ce chapitre.

2.1 Les théories thermodynamiques

Nous examinerons tout d'abord les théories dites thermodynamiques des verres. Ces théories sont construites sur l'hypothèse que l'ensemble des caractéristiques intéressantes du comportement vitreux a pour origine le comportement thermodynamique du matériau, et en particulier l'existence d'une (voir dans certains cas plusieurs) transition(s) de phase associée(s) à ce comportement caractéristique.

L'existence de ces transitions de phase ne signifie pas pour autant que toutes les théories thermodynamiques voient le verre comme étant un solide à basse température. En effet, nous verrons que pour certaines de ces théories, il existe des transitions dites "évitées", c'est à dire des transitions qui devraient avoir lieu mais qui ne se produisent pas pour une raison ou pour une autre. Néanmoins, le matériau se trouvant proche de ces transitions, elles régissent malgré tout son comportement et restent l'objet d'étude pertinent pour rendre compte des observations.

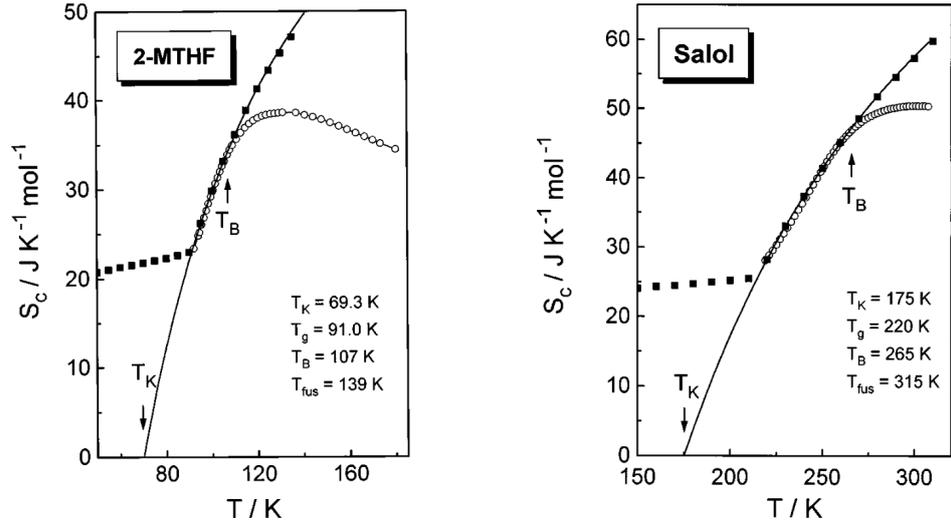


Figure 2.1 – Mesure expérimentale par RICHERT et ANGELL [28] de l'évolution en température de l'entropie configurationnelle dans deux matériaux différents (points noirs). Les cercles représentent l'entropie déduite en imposant que la relation d'Adam-Gibbs [27] $\ln \tau_\alpha \propto \frac{1}{T s_c}$ soit compatible avec la dépendance en température mesurée pour $\ln \tau_\alpha$. Les lignes noires sont ajustées pour correspondre aux données à haute température de l'entropie configurationnelle via l'équation $S_c = S_\infty \left(1 - \frac{T_K}{T}\right)$. Ces résultats expérimentaux mettent en lumière la correspondance entre l'évolution en température de l'entropie configurationnelle et les temps de relaxation. C'est une indication forte qu'il existe un lien entre thermodynamique et dynamique, ce qui est une hypothèse de base de toutes les théories thermodynamiques.

2.1.1 Modèle de Adam et Gibbs [27]

L'une des plus anciennes théories thermodynamiques des verres est la théorie de ADAM et GIBBS [27]. C'est en effet la première à proposer un lien entre la dynamique et la thermodynamique dans les verres. Il s'agit d'une théorie extrêmement simple, mais qui a pour avantage de rendre compte de nombreuses observations malgré qu'elle ne soit pas exempte de critiques, dont nous détaillerons certaines à la fin de cette section.

En particulier, RICHERT et ANGELL [28] prouvent expérimentalement qu'il y a effectivement un lien entre la variation d'entropie configurationnelle dans les liquides surfondus et celle qu'on peut déduire de la variation de temps de relaxation, ce qui est l'élément central de la relation d'Adam-Gibbs (Figure 2.1).

L'objectif premier de la théorie d'Adam-Gibbs est de rendre compte de l'augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation dans les liquides surfondus. Pour ce faire, ADAM et GIBBS [27] postulent l'existence de régions de taille ξ au sein du matériau qui peuvent croître tout en gardant un nombre de configurations stables ou métastables accessibles Ω faible et constant, et donc une entropie de la région $s_{CRR} = k_B \ln \Omega \approx k_B \ln(2)$ constante. Ils postulent d'autre part qu'il existe une barrière énergétique B s'opposant au passage de l'état d'une région vers un autre état qui est proportionnel au nombre de molécules contenues dans cette région $B = \Delta_0 N_{CRR} = \Delta_0 \left(\frac{\xi}{a}\right)^3$ où a est une taille caractéristique moléculaire.

L'entropie totale d'un système de taille V et $N_{tot} = \frac{V}{a^3}$ molécules, contenant $\frac{N_{tot}}{N_{CRR}} = \frac{V}{\xi^3}$ régions de $N_{CRR} = \left(\frac{\xi}{a}\right)^3$ molécules chacune, est donc $N_{tot} s_c(T) = \frac{N_{tot}}{N_{CRR}} s_{CRR}$ soit $\frac{V}{a^3} s_c(T) =$

$\left(\frac{V}{\xi^3}\right) k_B \ln(\Omega)$. On obtient donc une première relation reliant ξ et s_c , puisque l'équation précédente revient à $\left(\frac{\xi}{a}\right)^3 s_c(T) \approx k_B \ln(2)$.

Par ailleurs, le temps de relaxation est $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{k_B T}\right)$. Vu l'expression précédente reliant ξ et s_c , on obtient la relation d'Adam-Gibbs pour le temps de relaxation $\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{\Delta_0 \ln \Omega}{T s_c(T)} = \ln \tau_0 + \frac{\Delta}{T s_c(T)}$, où l'on a défini $\Delta = \Delta_0 \ln \Omega$.

Ainsi que mentionné précédemment, ce modèle rend très bien compte du lien entre τ_α et s_c observé dans de nombreux liquides surfondus, ce qui est sa grande force. En revanche, il ne fournit pas de modèle microscopique expliquant la formation des régions dont il suppose l'existence. D'autre part, il suppose que le nombre d'états accessibles à une région reste faible ($\Omega \approx 2$), ce qui est très étonnant étant donné qu'il suppose par ailleurs la croissance des régions lorsque s_c diminue (i.e. lorsque T diminue). On s'attendrait plutôt à ce que le nombre d'états croisse exponentiellement avec la taille des régions. Enfin, en toute généralité, la barrière d'énergie devrait s'exprimer par $B \propto \left(\frac{\xi}{a}\right)^\psi$ avec $\psi \leq d$. En général, on s'attend à ce que le "coût" associé au changement d'état soit proportionnel à la surface du domaine qui se réarrange, c'est à dire $\psi = d - 1$. Pour avoir $\psi = d$, il faut que pour chaque molécule qui se réarrange (ou une fraction d'entre elles qui reste significative même lorsque la taille du domaine devient grande), il y ait un coût associé, ce qui semble assez étrange [29].

Ainsi, si le modèle d'Adam-Gibbs est le premier modèle à mettre en avant une explication permettant d'expliquer la croissance super-Arrhénienne des temps de relaxation par un mécanisme impliquant à la fois la croissance de régions et la thermodynamique, il souffre d'un manque de réalisme. Il postule l'existence d'effets très contre intuitifs qui sont essentiels à l'obtention de prédictions réalistes pour le temps de relaxation sans fournir de justification à ces hypothèses.

Certaines des théories thermodynamiques que nous présenterons ci-après se sont néanmoins largement inspirées du formalisme d'Adam-Gibbs, tentant de fournir une justification plus réaliste et plus précise à des résultats similaires.

2.1.2 MCT

La théorie MCT (Mode-Coupling Theory) est une théorie des liquides surfondus fournissant de très bons résultats à des températures de l'ordre de $T > 1,3$ à $1,6T_g$. Bien qu'elle s'éloigne de la réalité à des températures plus basses, elle permet de poser des bases importantes des discussions autour du fonctionnement de la dynamique vitreuse.

Nous verrons d'ailleurs dans les paragraphes suivants que certaines des théories les plus avancées de la transition vitreuse se sont largement appuyées sur la théorie MCT pour construire une description du matériau plus fidèle à toute température. L'une des clés du succès de la théorie MCT est qu'en plus de fournir de très bons résultats à haute température, c'est aussi l'une des rares théories permettant d'obtenir des résultats exacts.

La MCT s'appuie sur des équations de Langevin qui fournissent une description exacte de la dynamique d'observables macroscopiques. En utilisant le formalisme de Zwanzig-Mori, elle sépare les degrés de liberté entre degrés rapides et degrés lents pour décrire le problème. La MCT introduit des approximations qui permettent de simplifier cette description et de permettre d'en réaliser des simulations numériques.

Pour ce faire, on étudie la fonction de corrélation densité-densité à travers la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $F_s(q, t)$. L'équation de Langevin qui donne la dynamique

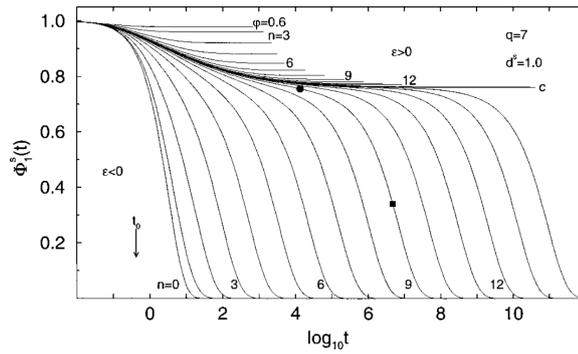


Figure 2.2 – Dépendance en temps de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente dans un système de sphères dures, calculé dans le cadre de la théorie MCT par FUCHS, GÖTZE et MAYR [30]. Lorsqu'on atteint la fraction volumique ϕ_{MCT} , il y a une transition brutale vers une absence de relaxation dans le système, les barrières d'énergie devenant infinies. Pour des fractions volumiques inférieures, on observe un comportement similaire à celui observé dans le régime surfondu, et pour des fractions volumiques faibles, une relaxation similaire à celle d'un liquide.

de cette observable est :

$$\frac{\partial^2 F_s(q, t)}{\partial t^2} + \Omega^2 F_s(q, t) + \int_0^t M_q(t - t') \frac{\partial F_s(q, t')}{\partial t'} dt = 0$$

Dans cette équation, Ω est une fréquence microscopique et $M_q(t - t')$ est le noyau de mémoire du système qui contient les approximations du modèle. Il se sépare entre un terme venant des modes "rapides", qui correspond à la dynamique d'un liquide, que nous appelons aussi la composante "triviale" de la réponse et un terme correspondant aux modes "lents" qui contiennent la réponse "singulière" des liquides surfondus. C'est à la description de ce second terme via des approximations que s'intéresse finement la théorie MCT. Par un effet de rétroaction non linéaire, elle permet d'introduire ce qui correspond physiquement à un *effet de cage* qui préside au ralentissement vitreux de la dynamique (Figure 2.2). Le seul paramètre qui entre finalement comme paramètre dans cette description est le facteur de structure statique $S(q)$.

La théorie MCT présente une transition à la température $T_{MCT} > T_g$ à laquelle le temps de relaxation structurale diverge (Figure 2.2). Lors de cette transition, les barrières énergétiques pour briser l'*effet de cage* deviennent infinies et la dynamique du matériau est arrêtée. Cette transition n'est évidemment pas observée en réalité, marquant un contraste fort avec les observations.

L'explication de cette différence entre la théorie MCT et la réalité réside dans le fait que MCT est une théorie champ moyen. Le caractère non champ moyen de la réalité fait que les barrières ne deviennent pas infinies et que la transition MCT, si elle marque un changement de comportement dominant, est en revanche évitée. Ainsi, à $T > T_{MCT}$, on est dans un régime qui est bien décrit par le couplage de mode tandis que pour $T < T_{MCT}$, un autre mécanisme de relaxation prend le dessus (Figure 2.3).

Ce mécanisme de relaxation inaccessible à MCT est appelé "phénomène d'activation". Physiquement, il provient du fait qu'un changement de minimum d'énergie libre dans l'espace des phases n'est pas associé à une mobilité de l'ensemble des particules du système mais à un nombre fini d'entre elles, voisines dans l'espace. On peut donc passer d'un minimum à l'autre par réarrangement d'un nombre fini de particules, c'est à dire par une énergie d'activation finie. Cette relaxation par activation est inaccessible à MCT à cause de son caractère

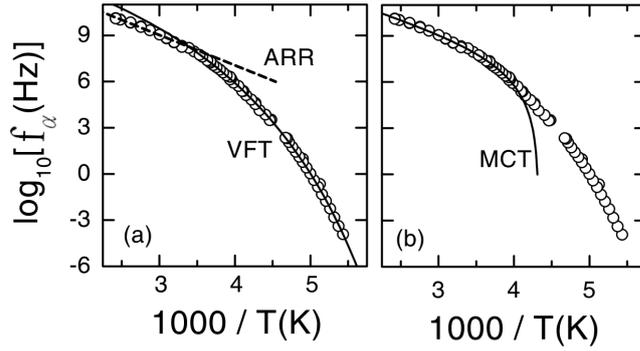


Figure 2.3 – Les ronds représentent les mesures de la fréquence de relaxation structurale f_α dans le glycérol par LUNKENHEIMER et LOIDL [21], comparée à différentes prédictions théoriques. La ligne pointillée sur la figure de gauche représente l'évolution de f_α si la relaxation suivait une loi d'Arrhénius. La ligne de la figure de gauche est un ajustement effectué avec une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman, tandis que la ligne sur la figure de droite représente la prédiction de la théorie MCT. On constate qu'à basse température, la théorie MCT n'est plus suffisante en raison de sa transition à temps de relaxation infini. La meilleure correspondance est donnée par la loi VFT, bien qu'elle ne corresponde pas à une théorie spécifique.

champ moyen qui engendre la divergence de toute énergie d'activation avec le nombre N de particules du système.

2.1.3 Modèles à p-spin

Les modèles à p-spin sont une classe de modèles supposant que le système est régi par un hamiltonien d'interaction à p spins du type :

$$H = \sum_{i_j \in \{1, p\}} J_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_p} S_1 S_2 \dots S_p$$

Dans ces modèles, les $S_i \in \{-1, 1\}$ et les constantes de couplage $J_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_p}$ sont des variables aléatoires indépendantes de distribution gaussienne de valeur nulle. Ces modèles sont en général étudiés en champ moyen avec une dynamique de Langevin.

Ces modèles développés dans le cadre de l'étude des verres de spin présentent de fortes similitudes avec le comportement des verres structuraux dès que $p \geq 3$, et font ainsi de bons candidats pour décrire efficacement leur comportement. On considère alors que le "spin" considéré est en fait une fluctuation locale de densité.

Certains de ces modèles sont particulièrement connus et étudiés. Ainsi, dans le cas $p = 2$, on obtient le hamiltonien des verres de spin tandis que dans le modèle avec $p = \infty$ est le Random Energy Model de Derrida [31]. L'intérêt de changer la valeur de p est que cela permet de changer le groupe de symétries du modèle, ce qui change de manière significative son comportement.

Ainsi, pour $p \geq 3$, il existe dans ces modèles deux températures caractéristiques notées T_D et T_S et telles que $T_D > T_S$ (Figure 2.4).

A haute température, pour $T > T_D$, le système est dans un état désordonné thermodynamiquement stable. Les équations les plus simples (dites schématiques) de la théorie de couplage de mode correspondent alors aux équations des modèles à p-spin sphériques à l'équilibre. Ainsi, on peut dire que T_D joue dans les modèles à p-spin un rôle similaire à T_{MCT} dans la théorie de couplage de modes. A $T = T_D$, appelée température de transition dynamique, un

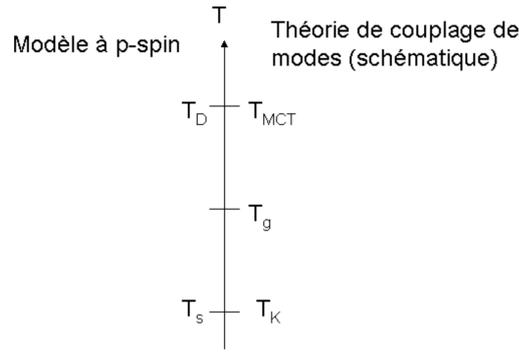


Figure 2.4 – Représentation schématique des différentes températures caractéristiques dans les verres [15], avec une attention plus particulière portée aux prédictions des théories MCT et des modèles à p-spin, ce qui permet d’établir une correspondance entre ces deux théories. La température T_D des modèles à p-spin correspond à la température T_{MCT} en dessous de laquelle tout est figé dans le cadre de la théorie MCT. A cette température, se produit une transition dynamique. En dessous de la température conventionnelle de transition vitreuse T_g , on trouve la température T_S à laquelle l’entropie configurationnelle s’annule. Ceci correspond ainsi à la température de KAUZMANN [32] T_K à laquelle se produit une transition thermodynamique dans RFOT, qui est une théorie englobant MCT et la prolongeant à basse température. En extrapolant la variation d’entropie observée dans les liquides surfondus à basse température, KAUZMANN [32] constate qu’il doit se produire une ”crise entropique” à une température non nulle T_K , à laquelle l’entropie s’annule [33].

nombre exponentiellement grand de minimas d’énergie libre apparait, séparés par des barrières d’ordre N (la taille du système). A la limite thermodynamique, ces barrières deviennent infinies. L’ergodicité du système est alors brisée et il est dit dynamiquement bloqué.

À $T < T_D$, le système reste piégé dans l’un de ces minimas dont le nombre diminue progressivement. L’entropie configurationnelle \mathcal{S}_c du système baisse ainsi progressivement jusqu’à s’annuler à T_S . Cette entropie configurationnelle est définie par $\mathcal{S}_c = k_B \ln \Sigma$ où Σ est le nombre de minimas d’énergie libre du système. Signalons qu’on utilise plus couramment l’entropie configurationnelle moléculaire (intensive) $s_c = \frac{\mathcal{S}_c}{N}$.

Le système subit ainsi une transition thermodynamique qui correspond dans le cas des verres de spins à la transition entre un état paramagnétique vers un état verre de spins. En dessous de T_S , le système est complètement gelé. Cette transition dite *Aléatoire du Premier Ordre* possède la particularité de se faire sans chaleur latente (puisque $s_c(T = T_S) = 0$), comme dans le cas d’une transition du second ordre, mais avec discontinuité du paramètre d’ordre (dont nous ne détaillons pas ici la définition) comme dans le cas d’une transition du premier ordre.

Les modèles à p-spins permettent ainsi de produire à partir d’une description hamiltonienne du système les mêmes équations que la théorie MCT ainsi que la même transition à $T_D \approx T_{MCT}$ qui est cependant évitée dans le cas des modèles à p-spins. On retrouve ensuite les mêmes comportements et la même description de l’espace des phases que dans les verres structuraux.

2.1.4 La Transition Aléatoire du Premier Ordre (RFOT)

La théorie de la *Transition Aléatoire du Premier Ordre* des verres structuraux, dite RFOT (pour Random First Order Transition) est un modèle à p-spins dans lequel, contrairement

aux cas classiquement étudiés, on suppose que les changements de configuration du système se font via des relaxations locales. Les régions affectées par ces relaxations locales sont alors appelées *états mosaïques* et leur taille est caractérisée par la longueur ξ^* . La taille de ces régions augmente lorsque la température baisse, conduisant à une diminution de l'entropie configurationnelle et au gel complet de la dynamique à la température $T_S = T_K$ d'annulation de l'entropie configurationnelle, lorsque ξ^* diverge. En d'autres termes, RFOT relie l'annulation de l'entropie configurationnelle à la divergence de la longueur ξ^* .

La théorie RFOT offre ainsi une description cohérente permettant de reproduire les phénomènes principaux de la transition vitreuse, c'est à dire un comportement à haute température qui correspond à celui d'un liquide, puis un changement de comportement qui est ensuite dominé par l'hétérogénéité du système avec notamment une chute de l'entropie configurationnelle et une augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation lorsque la température baisse. La théorie RFOT prévoit additionally une transition thermodynamique à $T_S = T_K$. À plus basses températures, le matériau est un solide.

Un sujet de débat est de comprendre quel peut être le mécanisme exact qui régit la formation des états mosaïques et l'évolution de leur longueur caractéristique ξ^* . Nous présenterons ci-après deux approches de cette question. L'une correspond à l'approche originelle de la théorie RFOT proposée par KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES [34]. L'autre, proposée ultérieurement par BOUCHAUD et BIROLI [29], décrit un mécanisme plus précis de formation de ces régions tout en adressant certaines critiques au mécanisme proposé par KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES [34].

Approche de Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes [34]

L'approche de KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES [34] se fonde sur la germination (car c'est avantageux en terme d'énergie libre) de régions appelées états mosaïques, au sein desquelles la relaxation se produit, sous l'action d'une *force entropique*. Au sein des états mosaïques, le matériau est champ moyen.

Si on considère tout le système figé sauf une région de taille ξ laissée libre de relaxer, on peut étudier la thermodynamique de cette région en présence du champ aléatoire qui représente son environnement. Il y a un coût énergétique à changer de configuration qui correspond au fait de ne plus aller dans le sens du champ aléatoire externe. Ce coût s'exprime comme $\Upsilon \left(\frac{\xi}{a}\right)^\theta$. L'exposant θ est en général proche de $d - 1 = 2$, car ce coût d'énergie s'effectue essentiellement proche des bords.

Si on imagine qu'il y a une *force entropique* correspondant à une entropie configurationnelle qui est à l'origine de l'activation des événements de relaxation d'une région de taille ξ , alors la variation d'énergie libre associée à cette relaxation est $T s_c \left(\frac{\xi}{a}\right)^d$, où s_c est l'entropie configurationnelle moléculaire, a la taille d'une molécule et d la dimension de l'espace.

La variation totale d'énergie libre lors d'un événement de relaxation d'un état mosaïque s'exprime donc comme : $\delta F = \Upsilon \left(\frac{\xi}{a}\right)^\theta - T s_c \left(\frac{\xi}{a}\right)^d$. Il y a donc un optimum qui correspond à l'équilibre de variation d'énergie libre entre ces deux contributions : Un coût lié au désaccord entre l'environnement et le nouvel état adopté par le système et un gain lié au changement d'état activé par une *force entropique* dont l'origine reste floue.

Une critique qui peut être faite à cette approche, outre l'absence de détails sur l'origine de cette *force entropique*, est notamment que si chacun des $\frac{V}{\xi^d}$ états mosaïques du système subit indépendamment une variation d'entropie $s_c(T) \xi^d$ due à cette *force entropique*, alors la variation totale d'entropie du système est $\frac{V}{\xi^d} s_c(T) \xi^d$, qui est indépendant de ξ . Il semble

alors que si on considère le système total, il n'y ait aucun gain d'énergie libre lié à la formation des états mosaïques.

L'approche de Bouchaud et Biroli [29]

L'approche de BOUCHAUD et BIROLI [29] met en doute le fait que l'existence d'une force entropique suffirait à présider à la naissance des états mosaïques et propose une réinterprétation du mécanisme de formation de l'état mosaïque et de la longueur ξ^* qui lui est associé.

Ceci vient de la compétition de deux mécanismes antagonistes lorsque l'on considère un état mosaïque dans le champ aléatoire généré par son environnement. Premièrement, le système présente de très nombreux minima locaux qui ont tous un minimum d'énergie libre comparable (il n'y a pas d'état réellement préféré de ce point de vue ci). Deuxièmement, le système favorise énergétiquement son état initial parce que le champ aléatoire généré par l'environnement de l'état mosaïque est en adéquation avec l'état initial de cette région. En conséquence, il y a un coût énergétique à changer d'état.

BOUCHAUD et BIROLI [29] montrent que la compétition thermodynamique entre ces deux effets se ramène à évaluer quel terme domine dans le numérateur de la fonction de partition :

$$Z \approx \exp\left\{\left[-\xi^d \frac{f^*}{k_B T}\right]\right\} \left[\exp\left\{\left(\xi^d \frac{s_c}{k_B}\right)\right\} + \exp\left\{\left(\frac{\Upsilon \xi^\theta}{k_B T}\right)\right\} \right]$$

f^* est une énergie libre, s_c est l'entropie configurationnelle moléculaire, ξ l'extension spatiale du groupe de molécules mobiles, Υ une tension de surface entre le groupe de molécules mobiles et son environnement et θ l'exposant caractéristique de cette tension de surface. Le premier terme du second facteur de l'expression de Z correspond à l'importance thermodynamique des très nombreux états vers lesquels le système peut relaxer malgré le coût énergétique que cela représente. Le second correspond au gain d'énergie de surface si le système reste dans son état initial, préféré par son environnement.

Une compétition s'établit entre ces deux aspects : Le gain énergétique que représente le fait de rester dans l'état initial qui s'accroît avec la taille de la région (car l'écart énergétique entre cet état préféré et les autres augmente) et le nombre exponentiellement grand d'états vers chacun desquels le système a une probabilité faible d'effectuer une transition activée thermiquement, mais qui pris tous ensemble représentent une forte probabilité que le système se retrouve durablement dans un état autre que son état initial.

Comme en général, $d > \theta$, il existe une échelle ξ^* au dessous de laquelle c'est le terme en ξ^θ qui domine. Autrement dit, si le groupe de molécules non gelées est trop petit, l'environnement favorise tellement l'état initial que le système reste gelé. Dans le cas où $\xi > \xi^*$, le système a intérêt à se répartir sur les $s_c \xi^d$ autres états disponibles. Pour des raisons *dynamiques*, la taille préférée des domaines est ξ^* . En effet, la barrière énergétique à franchir est $\approx \xi^\psi$ où $\psi \geq \theta$, et donc le temps de transition $\tau(\xi) \propto \exp\left\{\frac{\xi^\psi}{T}\right\}$ est tel que $\tau(\xi^*) \ll \tau(\xi)$. Ainsi, les régions de taille ξ^* relaxent plus rapidement que les régions de taille $\xi > \xi^*$, si une de ces dernières existait, il y aurait une sous-région de taille ξ^* qui relaxerait avant.

Au final, de cette compétition entre thermodynamique et dynamique, il résulte qu'il existe une échelle ξ^* . Dans ces régions de taille ξ^* , le système reste un certain temps $\tau(\xi^*)$ dans son état initial avant d'effectuer une transition vers un autre état et de ne plus revenir dans son état initial, car il se perd pour une durée très longue dans les multiples états énergétiquement défavorables.

Des régions de taille $\xi > \xi^*$ n'existent pas car leur durée de vie est $\tau(\xi) > \tau(\xi^*)$, et une sous-région de taille ξ^* relaxera avant que la région complète n'ait eu le temps de relaxer.

Les régions de taille $\xi < \xi^*$ pour leur part peuvent être vues comme étant en champ moyen. Elles resteront dans l'état énergétiquement le plus favorable car il y a suffisamment peu d'états pour qu'en cas d'excursion du système vers un état énergétiquement moins favorable, il revienne rapidement vers son état initial.

En résumé, BOUCHAUD et BIROLI [29] présentent un mécanisme où les régions naissent non pas pour des régions énergétiques mais par une combinaison de raisons thermodynamiques et dynamiques. Bien que le mécanisme soit différent de celui proposé par KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES [34], il conduit aux mêmes résultats, c'est à dire à l'apparition de régions de dimension $\xi^* \propto s_c(T)^{-\psi}$ avec $\psi \in \{\frac{1}{d}, 1\}$ conduisant à l'augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation au sein du matériau en raison de la diminution de l'entropie configurationnelle.

2.1.5 La théorie des Domaines Limités par la Frustration (FLD)

La théorie des domaines limités par la frustration (FLD), élaborée par KIVELSON et al. [35] et par TARJUS et al. [36], prend une approche radicalement différente des théories citées précédemment. Dans cette théorie, on considère que l'ordre local préféré par les molécules du matériau ne peut pas s'étendre sur de larges régions car il ne peut pas paver l'espace.

Si par exemple la structure localement préférée est icosaédrale, étant donné que l'espace ne peut être pavé par une structure icosaédrique, ceci induit une frustration dite géométrique qui empêche l'établissement de cet ordre à grande distance. On utilise souvent cet exemple de la structure icosaédrale car pour un liquide de sphères en dimension 3, c'est la structure qui maximise la densité locale. On peut donc imaginer que c'est la structure "localement préférée" par un liquide de sphère en dimension 3.

En revanche, dans un espace possédant une courbure différente de l'espace euclidien, il est possible de réaliser un tel pavage. Ainsi, le système peut cristalliser dans une configuration icosaédrale dans cet espace non-euclidien. Il y existe un point critique qui, bien qu'évité dans notre espace euclidien, fait malgré tout ressentir ses effets par l'établissement d'un ordre qui n'est pas macroscopique mais reste mésoscopique.

A proximité de la température T^* à laquelle cette transition se produit, le système quitte donc le comportement Arrhénien à cause de l'établissement progressif de cet ordre mésoscopique. En revanche, cet ordre ne s'étend jamais à tout le matériau, ce qui signifie que cette théorie ne prédit pas de transition thermodynamique observable, même dans la limite où l'on laisserait le système s'équilibrer sur des temps infiniment longs.

Si ce régime de températures dans lequel la longueur ξ augmente (avant de saturer) s'étend en dessous de T_g , alors on s'attend à ce que les prédictions de la théorie FLD soient qualitativement semblables à celles d'autres théories thermodynamiques dans lequel le point critique n'est pas évité, comme RFOT.

La théorie FLD est ainsi une théorie extrêmement singulière parmi les théories thermodynamiques car elle prévoit l'existence d'un point critique évité, mais conduit à des prédictions expérimentales similaires aux transitions à point critique non évité lorsqu'on reste suffisamment loin du point critique.

2.2 Les théories à contraintes cinétiques (KCMS)

A l'opposé des théories thermodynamiques, les théories à contraintes cinétiques (ou KCMS) se fondent sur l'hypothèse que le rôle de la thermodynamique est peu important dans les phénomènes qui entourent la transition vitreuse et qu'il s'agit au contraire d'une transition

purement dynamique [37]. La thermodynamique du matériau est alors supposée rester proche de celle d'un liquide, voir même de celle d'un gaz sans interactions.

Plutôt que de présenter des modèles précis comme nous l'avons fait pour les théories thermodynamiques, nous présenterons, dans le cas des KCMs, plutôt les concepts sous-jacents fondamentaux communs à l'ensemble de ces modèles.

2.2.1 Les modèles à Volume Libre

Le modèle à volume libre de KOB et ANDERSEN [38] est une des théories les plus simples de la transition vitreuse. Elle s'appuie sur le concept de volume libre qui est central aux KCMs. Son principe est qu'une molécule ne peut bouger que si elle possède moins de m voisins, et ne peut se déplacer que vers un site sur lequel elle aura également moins de m voisins. En dehors de cette règle cinétique, la thermodynamique des molécules est considérée comme celle d'un gaz (voir ci-dessous).

Comme l'évoque son nom de modèle à volume libre, on peut traduire physiquement ceci par le fait qu'une molécule ne peut se déplacer que si il y a suffisamment de volume autour d'elle et plus généralement sur son chemin pour permettre le mouvement. Cette forme d'*effet de cage* fait que les régions à plus forte densité ont une dynamique moins rapide que les régions de moins forte densité, ce qui induit une hétérogénéité de la dynamique.

Ainsi, une règle cinétique pourtant purement locale induit une hétérogénéité de la dynamique à l'échelle de tout le matériau. Le concept de volume libre est l'un des plus centraux des KCMs, qui fait que ces derniers peuvent bien souvent être résumés à des modèles de gaz de défauts. En effet, le matériau est considéré comme figé à l'exception du déplacement de défauts (le plus souvent de lacunes) qui sont générateurs de toute la dynamique du système puisque dans le cas de la théorie de KOB et ANDERSEN [38] ils représentent le volume libre du système.

2.2.2 Facilitation dynamique

Le second concept fondamental commun aux KCMs est le concept de facilitation dynamique. Le principe de la facilitation dynamique est que, lorsqu'une région est mobile, cela facilite le fait que les régions voisines puissent devenir mobiles.

En termes de défauts, cela se traduit par le fait que le mouvement d'un défaut augmente localement la probabilité d'un mouvement des défauts proches. Si l'on revient au modèle à volume libre de KOB et ANDERSEN [38], cela se traduit dans le fait que si une molécule se déplace, toutes les molécules dont elle était voisine possèdent désormais une voisine de moins, ce qui peut potentiellement leur permettre de se déplacer à leur tour.

Ce concept de facilitation dynamique conduit à des effets d'avalanche qui contribuent également à créer des régions mobiles plutôt que des événements dispersés dans le matériau, et donc une dynamique hétérogène.

2.2.3 Transition dynamique inaccessible à $T = 0$

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la dynamique des KCMs est régie par la dynamique des défauts du matériau. C'est la raréfaction de ces défauts lorsque la température diminue qui est la source du ralentissement de la dynamique dans le matériau.

Ainsi, dans la limite de la température nulle, lorsque la densité des défauts s'annule, tous les KCMs présenteront une transition car ils se retrouvent dynamiquement bloqués par l'absence

de défauts. Il s'agit cependant d'une transition purement dynamique, qui ne s'accompagne pas de la croissance d'une longueur de corrélation thermodynamique au sein du matériau. On n'attend aucun lien théorique dans les KCMS entre la dynamique non triviale et la thermodynamique, bien que de vifs débats théoriques aient eu lieu à ce sujet [39, 40, 41]. En particulier on ne s'attend pas dans les KCMS à rendre compte de la relation d'Adam-Gibbs où $\ln \tau_\alpha \propto \frac{1}{s_c}$ avec s_c l'entropie configurationnelle thermodynamique.

L'hétérogénéité de la dynamique qui est observée dans les KCMS n'est pas de la même nature que celle observée dans les théories thermodynamiques. Là ou dans les théories thermodynamiques, l'hétérogénéité vient de la croissance de régions au sein desquelles existe une forme d'ordre qui n'existe pas à plus haute température, dans les KCMS, nous avons plutôt des régions mobiles dans un matériau généralement immobile.

2.2.4 Les modèles de plaquettes

Si les KCMS permettent de rendre compte des propriétés dynamiques des liquides surfondus telles que la relaxation non exponentielle, la présence d'hétérogénéités dynamiques ou la violation de la relation de Stokes-Einstein ..., ils ne peuvent en revanche par nature pas rendre compte de leurs propriétés thermodynamiques singulières observées telles que l'évolution de la chaleur spécifique, de l'entropie ou encore la croissance d'une longueur de corrélation thermodynamique.

On notera qu'il existe des modèles tels que le modèle des plaquettes, qui présentent une thermodynamique non triviale (avec $T_c = 0$ K) et permettent de dériver les règles de certains KCMS [42]. L'hypothèse philosophique sous-jacente aux KCMS étant que la thermodynamique joue un rôle négligeable et que toute la physique observée provient des règles cinétiques, il est alors permis de questionner la classification de ces modèles en tant que KCMS.

Il n'est pas exclu cependant que le fait que certains KCMS parviennent à introduire une longueur dans le matériau via l'existence d'une hétérogénéité de la dynamique signifie qu'en fait, leur thermodynamique est non triviale. Exprimer des contraintes cinétiques serait alors une autre manière d'exprimer une composante singulière du hamiltonien du système, lequel est supposé régir toute sa dynamique. Ceci reviendrait à dire que la thermodynamique d'un KCM ne peut pas être triviale et que c'est cette thermodynamique singulière qui lui permet d'avoir ce comportement si particulier, permettant alors de réconcilier les deux points de vue.

Chapitre 3

Théorie et stratégies pour les mesures non linéaires

Ce chapitre aura pour objectif de présenter pourquoi et comment nous réalisons des mesures de réponses non linéaires, ainsi que pourquoi nous pensons que c'est un bon moyen d'investigation pour tenter d'éclaircir la question de la présence d'une transition thermodynamique.

Nous commencerons par des éléments généraux sur notre approche du problème avant de nous intéresser à la réponse du matériau en elle-même afin d'expliquer comment on peut réaliser les mesures de réponses non linéaires et quels sont les obstacles majeurs qui doivent être résolus afin de parvenir à réaliser une telle mesure.

3.1 Intérêt de la réponse non linéaire

Dans cette section, nous détaillerons les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'aborder le problème de la transition vitreuse sous l'angle des réponses non linéaires. Nous en détaillerons brièvement les raisons théoriques avant de les illustrer sur l'exemple simplifié du Toy Model (sous-section 3.1.5 et section 4.3).

3.1.1 Notre approche du problème

La principale difficulté du problème de la transition vitreuse réside dans le ralentissement de la dynamique. En effet, si il existe une transition thermodynamique avec des domaines ordonnés de taille macroscopique, celle-ci doit se traduire par la divergence d'une observable lorsque la température baisse pour atteindre la température de transition thermodynamique. Or, dans le même temps, la dynamique ralentit de manière super-Arrhénienne. Ceci conduit à ce qu'il soit impossible d'atteindre l'état d'équilibre en des temps expérimentalement raisonnables, pour des températures suffisamment basses pour observer cette divergence.

Ainsi, en utilisant cette approche usuelle, l'expérimentateur peut au mieux observer la croissance d'une grandeur, dont il peut soupçonner qu'elle diverge, sans jamais pouvoir le confirmer. C'est cet obstacle majeur auquel se heurtent les expérimentateurs de la communauté vitreuse, et qui conduit à l'absence de consensus quant aux mécanismes précis qui accompagnent la transition vitreuse, qu'elle soit thermodynamique ou non.

C'est pour cette raison que nous avons décidé d'utiliser une autre approche. Plutôt que de déployer une énergie considérable à tenter de descendre toujours un peu plus en température

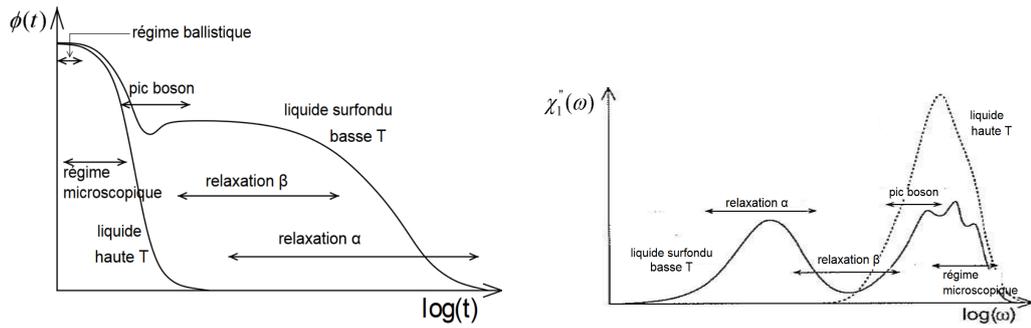


Figure 3.1 – Présentation par BINDER et KOB [16] des régimes caractéristiques de la relaxation des liquides surfondus (également illustrée Figure 1.7). A gauche, la fonction de corrélation $\phi(t)$ permet de voir les différentes relaxations qui se produisent. L'étirement de la fonction de corrélation lorsque la température diminue correspond à un blocage du système sur une certaine durée. A droite partie imaginaire de la réponse linéaire χ_1'' qu'on utilise pour mesurer le temps de relaxation structural τ_α . La fréquence angulaire associée à ce temps par $\omega_\alpha \tau_\alpha = 1$ correspond au sommet du pic de χ_1'' dans le régime de relaxation α .

sans jamais que cela soit suffisant, nous cherchons à nous appuyer sur d'autres propriétés des transitions de phase, tout aussi générales, mais qui sont plus faciles à vérifier sans s'approcher plus près de l'éventuelle température de transition thermodynamique.

3.1.2 Théorie générale sur la transition de phase

Un peu de thermodynamique

Un système de physique statistique est caractérisé par son paysage de potentiel thermodynamique. Le potentiel thermodynamique qu'il est approprié de considérer dépend des grandeurs fixées. La situation la plus fréquemment rencontrée est la situation canonique (T , V et N fixés), pour laquelle le potentiel thermodynamique approprié est l'énergie libre \mathcal{F} .

Au cours du temps, le système relaxe peu à peu vers les régions de son espace des phases dans lesquelles le potentiel thermodynamique est le plus bas. Le temps de relaxation étant néanmoins d'autant plus important que la barrière d'énergie potentielle qui sépare l'état du système de son état cible est grande, il se peut qu'il se trouve piégé dans une région de l'espace des phases. Il ne relaxe alors pas vers un minimum global du paysage d'énergie potentielle, mais vers le minimum local ou l'un des minimas locaux du méta-bassin dans lequel il se trouve.

Dans le cadre de la transition vitreuse, on identifie plusieurs échelles dans le paysage d'énergie libre des liquides surfondus (voir Figure 3.1).

Aux temps courts, apparaît une première échelle de temps dite microscopique, durant laquelle le système relaxe comme un liquide, c'est à dire sans piégeage particulier. Les molécules se comportent de manière indépendante, sans être entravées dans leur mouvement par leurs voisines.

Pour des temps plus longs, apparaît ce qui est appelé le régime de relaxation β . Dans ce régime de temps, les molécules sont temporairement piégées en raison d'un *effet de cage* produit par leurs plus proches voisins, et relaxent donc au sein du méta-bassin associé à cette cage.

Pour des temps encore plus longs, apparaît le régime de relaxation dit α , durant lequel

les cages se brisent et le matériau se met à couler. Les molécules redeviennent peu à peu indépendantes à cette échelle de temps, où elles passent "de cage en cage".

Enfin, pour des temps très longs, le liquide surfondu peut explorer très largement les métabassins de son paysage d'énergie libre et finit par trouver le minimum global : l'état cristallin.

Les transitions de phases usuelles

Une transition de phase thermodynamique se caractérise comme l'apparition d'une brisure spontanée de symétrie lors de la variation d'une des variables d'état externes du système, appelée paramètre de contrôle de la transition. A cette brisure spontanée de symétrie est associée un paramètre d'ordre, par définition nul à l'équilibre d'un côté de la transition, et qui devient non nul une fois la transition franchie. Son apparition est accompagnée par la divergence d'une longueur de corrélation dans le système.

En terme de paysage d'énergie libre, cette brisure spontanée de symétrie peut se traduire de diverses manières.

Dans le cas des transitions du premier ordre, un point d'équilibre à paramètre d'ordre nul est supplanté par un point d'équilibre différent, à paramètre d'ordre non nul. Autour de la transition, il existe une région dans laquelle ces deux points d'équilibre coexistent, l'une étant stable, l'autre méta-stable. À la transition, tous deux sont stables. Ceci conduit à une coexistence de phases dans un certain régime paramétrique.

Dans le cas des transitions du second ordre, le point d'équilibre à paramètre d'ordre nul devient instable à la transition, et est supplanté par plusieurs points d'équilibre à paramètre d'ordre non nul. Il n'y a donc pas de coexistence de phases à la transition, mais plutôt une transition continue d'un état à l'autre. À la transition, le puits de potentiel thermodynamique est toujours unique, mais adopte une forme quadrique si on considère son évolution en fonction du paramètre d'ordre, conduisant à la divergence du temps de relaxation, et accompagnant la divergence de la longueur de corrélation. Ceci conduit à des fluctuations géantes du paramètre d'ordre au sein du système, comme dans le phénomène d'opalescence critique.

Dans tous les cas, la transition se caractérise par l'apparition et/ou la divergence d'une longueur de corrélation et par le passage plus ou moins brutal d'une valeur de paramètre d'ordre nul à une valeur de paramètre d'ordre non nul, en raison de la brisure spontanée d'une symétrie. Celle-ci a pour conséquence la divergence (bien que avortée dans le cas des transitions du premier ordre usuelles) de certaines fonctions de réponse du matériau lorsque le paramètre de contrôle atteint sa valeur critique, au point où la symétrie est brisée [43]. Cette divergence entraîne à son tour une divergence de toutes les fonctions de réponses d'ordres supérieurs, selon une relation en loi de puissance [24, 44, 45].

Mesurer l'existence d'une transition

Ainsi, lorsqu'il s'agit de détecter qu'une transition existe ainsi qu'on souhaite le faire, plusieurs solutions s'offrent à l'expérimentateur.

Observer directement la divergence : Lorsque le paramètre de contrôle s'approche de sa valeur critique, la fonction de réponse associée au paramètre d'ordre se met à diverger. L'option la plus souvent retenue dans l'étude des phénomènes critiques est de l'observer directement.

L'exemple le plus couramment cité est celui de la transition d'Ising paramagnétique/ferromagnétique, qui a pour température critique la température de Curie T_c . Lorsque l'on

refroidit le matériau tout en restant au dessus de T_c et en conservant un champ magnétique H constant, l'aimantation M augmente en raison de la divergence de la susceptibilité magnétique linéaire $\chi_1 = \lim_{H \rightarrow 0} M/H \sim 1/(T-T_c)^\gamma$. À la limite $T = T_c$, il y a divergence de la susceptibilité, à cause de la présence de cet exposant critique γ qui est caractéristique de la classe d'universalité dont fait partie le hamiltonien d'Ising.

Dans le cas des verres, cependant, cette divergence ne nous est pas accessible car le temps de relaxation diverge de manière super-arrhénienne, ce qui nous interdit expérimentalement la réalisation de mesures à l'équilibre suffisamment proches du point critique supposé.

Plus précisément, dans une transition usuelle du second ordre, le temps de relaxation évolue selon une loi critique $\tau_\alpha \sim 1/(T-T_c)^z$. Or, pour une transition vitreuse, on observe au contraire une évolution du temps de relaxation structurale τ_α qui suit la loi VFT $\ln(\tau_\alpha/\tau_0) = T_0 D / (T - T_0)$, où T_0 est une température proche de T_K , la température de Kauzmann. $\tau_0 \sim 10^{-14}$ s est un temps microscopique et D est un coefficient valant de 10 à 30.

Lors de la descente en température, τ_α augmente ainsi extrêmement rapidement et est déjà grand même quelques dizaines de pourcents au dessus de T_K . Ainsi, la température conventionnelle de transition vitreuse T_g , définie comme la température pour laquelle $\tau_\alpha(T_g) = 100$ s prend des valeurs de l'ordre de 1,3 à 1,6 fois T_K dans la majorité des systèmes vitreux.

Ainsi, réaliser des expériences sur des systèmes vitreux à l'équilibre suffisamment proche de T_K pour observer une divergence de la susceptibilité nécessiterait des temps de relaxation bien plus longs que la durée d'une vie humaine, ce qui rend ce genre d'expériences irréalisable.

Voir l'apparition des domaines de corrélation : L'application de cette idée à la transition ferromagnétique consiste en l'imagerie des parois de domaine ferromagnétiques pour constater la nature fractale de leur structure.

Ceci suppose de comprendre en premier lieu la nature de la fonction de corrélation dont l'étendue spatiale diverge avant d'être capable d'imager cette fonction de corrélation. Aucun de ces deux prérequis n'est rempli dans le cas de la transition vitreuse. Si le fait qu'il y a croissance d'une longueur dans les verres est relativement consensuel (bien que pas universellement accepté), sa nature en revanche fait l'objet de nombreuses spéculations, en partie nourries par le fait qu'aucune des théories proposées n'a pu jusqu'à présent être directement confrontée aux mesures réalisées dans les verres moléculaires.

En particulier, bien que des techniques d'imagerie de la réponse diélectrique à l'échelle nanométrique aient été développées [46], il ne s'agit pas là d'une mesure directe des fluctuations du paramètre d'ordre, puisque la susceptibilité linéaire diélectrique ne diverge pas dans les matériaux vitreux. Ceci laisse ouverte la question de savoir imaginer la bonne grandeur.

Toutefois, BOUCHAUD et BIROLI [47] sont parvenus à exhiber un lien à l'approche du point critique entre les fonctions de réponse non linéaires diélectriques du matériau et une longueur de corrélation.

Plus précisément, ils ont montré que la susceptibilité linéaire diélectrique d'ordre 3, χ_3 , pouvait être reliée à la fonction de corrélation à 4 points χ_4 du matériau. Ce lien général indépendant de la théorie thermodynamique particulière (RFOT, frustration, ...) permet pour la première fois d'avoir accès expérimentalement à la longueur de corrélation dans le matériau. En effet, il avait été montré précédemment [48, 49, 50, 51] que les fonctions de corrélation à 4 points se comportent en loi de puissance de la longueur de corrélation soit $\chi_4 \sim \ell_c^\alpha$.

Malgré ces avancées théoriques très importantes qui pourraient laisser envisager le recours à cette méthode, il reste plusieurs obstacles fondamentaux à sa mise en œuvre. En particulier, la

longueur d'imagerie que l'on peut atteindre à l'heure actuelle n'est pas suffisante pour envisager l'application de cette technique (il faudrait atteindre des résolutions inférieures à 10 nm). D'autre part, étant donné que la longueur de corrélation évolue comme $\ell_c/a \sim [\ln(\tau_\alpha/\tau_0)]^m$ (τ_0 est un temps microscopique, a une longueur moléculaire caractéristique et m un exposant critique valant $m = 2/3$ dans RFOT), il faut des temps d'équilibrage prohibitivement longs pour permettre d'observer des longueurs de corrélation ℓ_c raisonnablement grandes ($\gtrsim 10$ nm).

Comparer les fonctions de réponse non linéaires : En faisant ceci, on peut étudier la relation géométrique qui les relie, laquelle est un signe de la nature critique du phénomène à l'œuvre [24, 44, 45].

On peut aisément s'en convaincre à l'aide d'un argument que nous détaillerons sous-section 3.1.4 pour la transition vitreuse et dont nous évoquons ici les résultats dans le cadre d'une transition paramagnétique/ferromagnétique standard. Notons μ_{dip} le moment dipolaire d'une molécule et d_f la dimension fractale des domaines qui s'ordonnent. Le moment dipolaire d'un domaine s'exprime dans ce cas comme $\mu_{dip} (\ell_c/a)^{d_f}$ et la composante singulière de la polarisation s'exprime comme

$$P_{sing} = \frac{\mu_{dip} (\ell_c/a)^{d_f}}{a^d (\ell_c/a)^d} F \left(\frac{\mu_{dip} (\ell_c/a)^{d_f} E}{kT} \right) \quad (3.1)$$

où F est une fonction impaire du fait de la symétrie $P(-E) = -P(E)$. On obtient une divergence de la réponse linéaire, et donc de la susceptibilité statique χ_s à la transition, dès que $d_f \geq d/2$:

$$\chi_s = \left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{E=0} \left[\frac{\mu_{dip}^2}{kT \epsilon_0 a^d} \right] (\ell_c/a)^{2d_f - d} \quad (3.2)$$

Les réponses non linéaires s'expriment pour leur part comme :

$$\chi_{2n+1} E^{2n} = \frac{1}{(2n+1)!} \frac{\mu_{dip}^2}{\epsilon_0 kT a^d} \left(\frac{\mu_{dip} E}{kT} \right)^{2n} \left(\frac{\ell_c}{a} \right)^{2(n+1)d_f - d} \left. \frac{\partial^{2n+1} F}{\partial E^{2n+1}} \right|_{E=0} \quad (3.3)$$

On remarque que non seulement la susceptibilité linéaire χ_1 diverge, mais qu'avec elle, divergent toutes les susceptibilités non linéaires χ_{2k+1} quel que soit leur ordre. Ainsi s'établit une "cascade des divergences" des susceptibilités, correspondant au fait que toutes font apparaître comme l'un de leurs paramètres adimensionnels principaux l'échelle de longueur de corrélation ℓ_c/a .

On note en outre que plus l'ordre est élevé plus la divergence est rapide en raison de la présence d'un exposant de plus en plus élevé. C'est là un résultat général que nous étendrons sous-section 3.1.4 au cas des transitions vitreuses malgré la non-divergence de la susceptibilité linéaire dans ce dernier cas.

Ainsi, ce lien géométrique est intrinsèquement lié au développement de l'échelle de longueur de corrélation. Il n'est pas présent dans le cadre d'une dynamique triviale. De plus, il donne directement accès à la dimension fractale d_f de la transition, laquelle est aussi portée par la réponse statique dans le cas d'une transition usuelle mais l'est uniquement par la cascade des divergences dans le cas de la réponse vitreuse.

3.1.3 Bouchaud & Biroli 3ω et 5ω

Les travaux de BOUCHAUD et BIROLI [47], ainsi que l'extension de ces travaux réalisée dans le cadre de ALBERT et al. [24], montrent qu'à l'approche d'un point critique, il existe un lien

entre les réponses fréquentielles des susceptibilités d'ordre 3 et 5 (χ_3 et χ_5) et les fonctions de corrélation à 4 et 6 points. Ces travaux exhibent ainsi un moyen d'accéder à deux grandeurs essentielles dans une transition, que sont la variation en température de la longueur de corrélation ℓ_c ainsi que la dimension fractale d_f .

Ceci revient à une extension des raisonnements thermodynamiques réalisés sous-sections 3.1.2 et 3.1.4 à des cas non statiques, où le champ est périodique avec une fréquence de l'ordre de τ_α^{-1} .

Le lien entre les réponses fréquentielles à différents ordres, ainsi que la croissance de ces grandeurs lorsque la température diminue sont les deux signes de l'existence dans les verres d'un point critique. La combinaison de ces raisonnements nous permet d'y accéder.

La croissance de la longueur de corrélation ℓ_c avait précédemment été démontrée expérimentalement par CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] en mesurant la croissance de la réponse d'ordre 3. En revanche, pour exhiber des indices forts de la nature critique de la transition et accéder à la dimension fractale d_f il faut comparer les réponses d'ordre 3 et 5. C'est ce qui a été fait expérimentalement par ALBERT et al. [24].

3.1.4 Résultats dimensionnels dans le cas de l'ordre amorphe

Ainsi que décrit par BOUCHAUD et BIROLI [47] et ALBERT et al. [24], on peut décomposer la polarisation en deux parties (singulière et triviale) qui correspondent respectivement à la réponse des molécules dynamiquement corrélées, et à la réponse des molécules qui ne sont de manière effective pas impliquées dans l'ordre amorphe. Comme évoqué sous-section 3.1.2, les liquides surfondus coulent à des échelles de temps supérieures à τ_α . Ce phénomène dit de "reshuffling" correspond au fait que les molécules ne relaxent pas tout le temps avec la même hétérogénéité et qu'elles deviennent de manière effective, en moyenne indépendantes de leurs voisines sur des temps longs. Cet aspect de la physique des liquides surfondus conduit à ce que le matériau produise à temps longs une réponse dite "triviale" de molécules indépendantes par opposition à la réponse dite "singulière" due à la présence de domaines corrélés.

Concernant la réponse singulière, l'ordre amorphe se manifeste pour des fréquences de l'ordre de $f \sim \tau_\alpha^{-1}$ comme la réponse d'un "gaz" de domaines de dimension fractale d_f et de taille ℓ_c . Lorsqu'on les observe à pulsation ω et donc avec un temps caractéristique de mesure $2\pi/\omega$, ils semblent donc de manière effective contenir $\lambda_\omega N_{corr} = \lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f}$ molécules de volume a^d chacune où λ_ω est un coefficient dépendant monotonement de ω tel que $\lambda_\omega \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} 0$ et $\lambda_\omega \xrightarrow{\omega > \omega_\alpha} 1$. Il indique la proportion des molécules du domaine qui répond de manière singulière sur cet intervalle de temps, ce qui est dépendant de l'établissement du phénomène de reshuffling. Les dipôles des molécules étant orientés aléatoirement, le moment dipolaire d'un domaine s'exprime ainsi comme $\mu_{dip} \sqrt{\lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f}}$, où μ_{dip} est le moment dipolaire d'une molécule. Le volume d'un domaine s'exprime pour sa part comme $a^d (\ell_c/a)^d$. Ainsi, la composante singulière de la polarisation s'exprime comme :

$$P_{sing} = \frac{\mu_{dip} \sqrt{\lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f}}}{a^d (\ell_c/a)^d} F \left(\frac{\mu_{dip} \sqrt{\lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f}} E}{kT} \right) \quad (3.4)$$

où F est une fonction impaire du fait de la symétrie $P(-E) = -P(E)$ de la polarisation.

Concernant la partie triviale de la réponse, il s'agit d'un "gaz effectif" de $N - \lambda_\omega N_{corr} = (\ell_c/a)^d - \lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f}$ molécules de moment dipolaire individuel μ_{dip} , occupant le même volume

qu'un domaine. La composante triviale de la polarisation est donc

$$P_{triv} = \frac{\mu_{dip} \left((\ell_c/a)^d - \lambda_\omega (\ell_c/a)^{d_f} \right)}{a^d (\ell_c/a)^d} G \left(\frac{\mu_{dip} E}{kT} \right) \quad (3.5)$$

où G est une fonction impaire pour les mêmes raisons que F .

En faisant usage des résultats pour la réponse d'ordre 1, on peut alors définir la susceptibilité statique qui est l'amplitude de la réponse d'ordre 1 à fréquence nulle et vaut donc $\chi_s = K \mu_{dip}^2 / kT \epsilon_0 a^d$, où la constante K vaut $K = \left. \frac{\partial G(z)}{\partial z} \right|_{z=0}$. On remarque que contrairement au raisonnement similaire mené Figure 3.1.2 dans le cadre des transitions usuelles, la réponse linéaire singulière tend si ℓ_c diverge soit vers une constante (si $d = d_f$), soit vers zéro (si $d_f < d$), dans le cas des fréquences supérieures à $f \sim \tau_\alpha^{-1}$. La réponse linéaire totale (χ_s) est donc indépendante de la longueur de corrélation ℓ_c , et ne présente donc dans le régime de relaxation α pas de signature de la transition. On peut utiliser cette définition pour faire apparaître χ_s au lieu de μ_{dip}^2 dans l'expression des susceptibilités non linéaires (dont seules les susceptibilités d'ordres impaires sont non nulles), qui s'expriment donc de manière adimensionnée comme :

$$\chi_{2n+1} E^{2n} = \frac{1}{(2n+1)! K^{n+1}} \chi_s \left(\frac{\epsilon_0 \chi_s E^2 a^d}{kT} \right)^n \left[\underbrace{\lambda_\omega^{(n+1)} \left(\frac{\ell_c}{a} \right)^{(n+1)d_f - d} \left. \frac{\partial^{2n+1} F}{\partial E^{2n+1}} \right|_{E=0}}_{\text{Partie Singulière}} + \underbrace{(1 - \lambda_\omega \delta(d_f - d)) \left. \frac{\partial^{2n+1} G}{\partial E^{2n+1}} \right|_{E=0}}_{\text{Partie Triviale}} \right] \quad (3.6)$$

où l'on a pris la limite $\ell_c/a \gg 1$, pour supprimer le terme $(\ell_c/a)^{d_f - d}$ dès que $d_f < d$.

On remarque qu'en raison du phénomène de reshuffling qui fait que $\lambda_\omega \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} 0$, la susceptibilité à fréquence nulle reste quoi qu'il arrive celle de la réponse triviale tandis qu'à des fréquences plus élevées, lorsque $\lambda_\omega \xrightarrow{\omega > \omega_\alpha} 1$, on a dans tous les cas une réponse linéaire qui ne diverge pas et des réponses d'ordre élevées qui divergent avec ℓ_c .

On retrouve dans cette expression l'apparition de certains nombres adimensionnels qui caractérisent les réponses triviale et singulière du matériau. On retrouve naturellement la susceptibilité adimensionnée $\chi_{2n+1} E^{2n}$, qui est ainsi proportionnelle à l'amplitude de la réponse linéaire χ_s (ce qui n'est pas surprenant, χ_s étant sans dimension). On retrouve également le rapport entre énergie de couplage dipolaire d'une molécule et énergie thermique $\epsilon_0 \chi_s E^2 a^d / kT$. Enfin, la réponse singulière contient la longueur de corrélation adimensionnée ℓ_c/a , affectée d'une loi de puissance dépendant de la dimension fractale d_f .

Nous n'avons jusqu'ici donné que des arguments thermodynamiques (Équation 3.1 à Équation 3.6) qui ne devraient a priori être valables qu'à fréquence nulle, bien qu'on ait vu qu'en raison du phénomène de reshuffling, la réponse à fréquence nulle reste toujours triviale et qu'il faut aller à des fréquences de l'ordre de f_α pour pouvoir observer la physique de la réponse singulière. Les arguments théoriques avancés par BOUCHAUD et BIROLI [47] permettent de justifier cette hypothèse en affirmant que ces calculs sont en fait valables à des fréquences supérieures à ou de l'ordre de $f \sim \tau_\alpha^{-1}$. Dans le régime des très basses fréquences, toute la physique est dominée par la réponse triviale, laquelle devient négligeable face à la réponse singulière pour des fréquences de l'ordre de $f \sim \tau_\alpha^{-1}$. Dans le régime de relaxation β , se manifestant à des fréquences plus élevées, on ne peut exclure que cette relation ne soit plus vérifiée. Concernant la forme des réponses, la réponse triviale présente un plateau à basse fréquence suivie d'une décroissance en loi de puissance tandis que la réponse singulière est piquée à une fréquence de l'ordre de τ_α^{-1} , selon les prédictions de BOUCHAUD et BIROLI [47].

Concernant la comparaison entre les différents ordres de la réponse, on remarque que l'on peut aisément rendre comparable les différents ordres de la réponse singulière en supprimant les paramètres d'influence communs entre réponse triviale et singulière. Pour ce faire, on définit la grandeur $X_{(2n+1)}$ telle que :

$$X_{(2n+1)} = \frac{\chi_{(2n+1)}}{\chi_s \left(\frac{\epsilon_0 \chi_s a^d}{kT} \right)^n} \quad (3.7)$$

Il ne reste alors dans les $X_{(2n+1)}$ plus que l'influence singulière de la longueur de corrélation $(\ell_c/a)^{(n+1)d_f-d}$. Il est donc aisé de voir que la mesure de deux ordres différents non triviaux de la réponse permettra d'accéder à la dimension fractale de la réponse du matériau. Étant donné que $d_f - d \leq 0$, on rappelle que la réponse linéaire ne peut permettre d'accéder à la dimension fractale. C'est pourquoi les plus petits ordres de la réponse permettant d'accéder à la dimension fractale sont les ordres 3 et 5, ainsi que cela a été fait dans ALBERT et al. [24].

3.1.5 L'intérêt du Toy model

Le "toy model" de LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] offre un très bon cadre pour illustrer la physique que nous venons d'évoquer. En effet, il s'agit d'un modèle de réponse non linéaire extrêmement simplifié, construit afin d'illustrer concrètement les prédictions générales de BOUCHAUD et BIROLI [47].

Ce modèle ayant la particularité que toutes les réponses peuvent être calculées explicitement, on parvient ainsi en particulier à obtenir les réponses d'ordre 3 et 5, c'est à dire dans le formalisme établi au paragraphe précédent, à calculer explicitement la fonction F et sa contribution à la réponse diélectrique du matériau. En ce qui concerne la réponse triviale caractérisée par G , on peut par exemple utiliser la réponse d'un gaz parfait de dipôles telle que dérivée par DÉJARDIN et KALMYKOV [54], ainsi que cela a été fait pour la réponse du troisième ordre par LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] et que nous avons également utilisé pour calculer la réponse du cinquième ordre.

Ceci permet d'offrir dans le cadre d'un modèle très simple un calcul explicite permettant de déterminer les ordres de grandeur des réponses et de voir apparaître concrètement les calculs dimensionnels réalisés précédemment. Bien que naïf, ce modèle permet de retrouver des ordres de grandeurs et des formes de courbes très similaires à l'expérience, qu'il s'agisse des réponses linéaires et non-linéaires dans le cadre de l'application d'un champ électrique E alternatif [53] où même en présence d'un champ statique E_{st} [55].

3.2 Réponses linéaires et non linéaires, Champ et Polarisation

Ainsi que nous avons commencé à l'aborder dans la section précédente, l'idée essentielle de nos expériences est d'utiliser des mesures de réponses diélectriques non linéaires en champ et d'exploiter ces mesures afin de discuter de l'existence d'une transition vitreuse critique et de ses éventuelles caractéristiques.

Afin de bien fixer les idées avant de présenter le dispositif expérimental mis en œuvre, nous allons dans les paragraphes suivants rappeler brièvement les éléments importants qui permettent de définir expérimentalement cette réponse.

3.2.1 Réponse en polarisation

La susceptibilité diélectrique d'un matériau se définit classiquement dans le cas linéaire comme le rapport entre la polarisation et le champ électrique appliqué sur celui-ci. Celle-ci est indépendante du champ électrique appliqué. Lorsque cette susceptibilité doit dépendre du champ électrique pour rendre compte de la phénoménologie rencontrée, la réponse en polarisation du matériau est dite non linéaire et on définit les susceptibilités linéaires et non linéaires comme les différents ordres en champ du développement de la polarisation en série de Taylor autour de $E = 0$. Ainsi, on obtient, lorsqu'on ajoute la symétrie $P(-E) = -P(E)$:

$$\frac{P}{\epsilon_0} = \chi_1 E + \chi_3 E^3 + \chi_5 E^5 + \dots$$

Si on souhaite définir des champs dépendant du temps, alors il faut calculer la polarisation dépendant du temps, et des susceptibilités également dépendant du temps. Les susceptibilités non linéaires apparaissent ainsi comme des éléments à plusieurs temps.

$$\begin{aligned} \frac{P(t)}{\epsilon_0} = & \int \chi_1(t-t_1) E(t_1) dt_1 \\ & + \iiint \chi_3(t-t_1, t-t_2, t-t_3) E(t_1) E(t_2) E(t_3) dt_1 dt_2 dt_3 \\ & + \iiiii \chi_5(t-t_1, t-t_2, t-t_3, t-t_4, t-t_5) E(t_1) E(t_2) E(t_3) E(t_4) E(t_5) \\ & dt_1 dt_2 dt_3 dt_4 dt_5 \\ & + \dots \end{aligned}$$

Dans le cas d'un champ électrique périodique, il est possible d'utiliser les transformées de Fourier pour définir des fonctions de réponses à plusieurs fréquences. Ces fréquences se combinent alors par sommes et soustractions pour déterminer les différentes fréquences auxquelles la réponse se manifesterait. Par exemple, la réponse d'ordre 3, en présence d'un champ $E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t + E_3 \cos \omega_3 t$, $\chi_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$, se manifesterait à toutes les fréquences positives parmi les valeurs possibles de $\pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$.

On peut encore plus simplifier le résultat dans le cadre du champ électrique sinusoïdal (lorsqu'une seule fréquence intervient). On obtient alors des réponses par harmonique du champ électrique $E_0 \cos \omega t$ appliqué à l'échantillon. Chaque ordre de réponse en champ se manifeste alors à toutes les harmoniques égales ou inférieures à l'ordre. Par exemple, pour χ_3 , la réponse se manifesterait à ω pour $\chi_3^{(1)}(\omega) = \chi_3(\omega, \omega, -\omega)$ et à 3ω pour $\chi_3^{(3)}(\omega) = \chi_3(\omega, \omega, \omega)$. Pour la simplicité des calculs, on utilise alors des notations complexes et les susceptibilités sont alors définies comme des grandeurs complexes, caractérisées par un module et une phase¹.

1. Seule la partie réelle de la réponse étant physique, il est important de noter que les susceptibilités peuvent indifféremment être remplacées par leur conjugué, le choix de l'un ou de l'autre n'étant imposé que via le choix de la définition de la transformée de Fourier. Il est néanmoins évidemment crucial de conserver des conventions cohérentes. En effet, changer de convention oppose la phase.

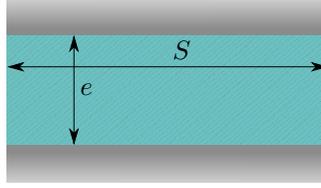


Figure 3.2 – Schéma de l'échantillon : Une couche d'épaisseur e du matériau étudié est prise entre deux plaques métalliques de surface S .

$$\begin{aligned} \frac{P(t)}{\epsilon_0} = \operatorname{Re} \{ & E_0 e^{i\omega t} \left[\left| \chi_1^{(1)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_1^{(1)}(\omega)} + \frac{3}{4} E_0^2 \left| \chi_3^{(1)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_3^{(1)}(\omega)} + \frac{10}{16} E_0^4 \left| \chi_5^{(1)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_5^{(1)}(\omega)} + \dots \right] \\ & + \frac{1}{4} E_0^3 e^{i3\omega t} \left[\left| \chi_3^{(3)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_3^{(3)}(\omega)} + \frac{5}{4} E_0^2 \left| \chi_5^{(3)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_5^{(3)}(\omega)} + \dots \right] \\ & + \frac{1}{16} E_0^5 e^{i5\omega t} \left[\left| \chi_5^{(5)}(\omega) \right| e^{-i\varphi_5^{(5)}(\omega)} + \dots \right] \\ & + \dots \} \end{aligned}$$

3.2.2 Réponse en courant

Ainsi qu'expliqué dans le paragraphe précédent, la grandeur d'intérêt, lorsqu'on cherche à mesurer la susceptibilité diélectrique, est la polarisation du matériau, regardée en fonction du champ électrique appliqué. En terme expérimental, ceci se traduit par la réalisation d'une mesure du courant traversant le matériau, en fonction de la tension appliquée à ses bornes.

En effet, la relation qui relie courant et polarisation est $I = S \frac{\partial P}{\partial t}$, ce qui fait que pour un champ E périodique, la polarisation P l'est également et donc le courant I aussi. Il suffit ainsi de connaître les caractéristiques du courant traversant l'échantillon en fonction de la tension alternative appliquée pour avoir toute l'information sur la réponse diélectrique du matériau.

Là où la réponse en polarisation s'exprime comme une réponse intensive, et donc indépendante de la surface des échantillons, exprimer la réponse en courant nécessite de définir la géométrie de l'échantillon, et devient donc sensible aux variations de celle-ci.

La géométrie de l'échantillon utilisé est illustrée Figure 3.2. Si on applique sur l'échantillon une tension V_s à fréquence ω , les réponses en courant en suivant les conventions établies

précédemment seront alors données par :

À fréquence ω :

$$\bar{I}_{1,1} = i\omega\epsilon_0 S \left(1 + \chi_1^{(1)*}(\omega)\right) \frac{V_s}{e}$$

$$\bar{I}_{3,1} = i\omega \frac{3}{4} \epsilon_0 S \chi_3^{(1)*}(\omega) \left(\frac{V_s}{e}\right)^3$$

$$\bar{I}_{5,1} = i\omega \frac{10}{16} \epsilon_0 S \chi_5^{(1)*}(\omega) \left(\frac{V_s}{e}\right)^5$$

À fréquence 3ω :

$$\bar{I}_{3,3} = i\omega \frac{3}{4} \epsilon_0 S \chi_3^{(3)*}(\omega) \left(\frac{V_s}{e}\right)^3$$

$$\bar{I}_{5,3} = i\omega \frac{15}{16} \epsilon_0 S \chi_5^{(3)*}(\omega) \left(\frac{V_s}{e}\right)^5$$

À fréquence 5ω :

$$\bar{I}_{5,5} = i\omega \frac{5}{16} \epsilon_0 S \chi_5^{(5)*}(\omega) \left(\frac{V_s}{e}\right)^5$$

Nous allons nous attarder un peu sur les propriétés notables des différentes réponses (sous-sections 3.2.3 et 3.2.4). Ensuite, nous allons pouvoir étudier les stratégies expérimentales permettant d'exploiter ces réponses en s'appuyant sur leurs différentes propriétés (section 3.3).

3.2.3 La réponse linéaire

Ainsi que nous l'avons vu sous-section 3.1.4, dans le régime où il existe une longueur de corrélation significative au sein du matériau $\ell_c \gg a$, la réponse linéaire est indépendante de ℓ_c pour les fréquences correspondant à la relaxation α .

Cette réponse étant complètement triviale, la courbe de réponse a-dimensionnée $X_1^{(1)}(f\tau_\alpha)$ est quasi-indépendante de la température. Ceci permet de définir expérimentalement la valeur de τ_α à chaque température en déterminant le facteur de mise à l'échelle fréquentiel. Plus spécifiquement, la partie imaginaire de $\chi_1^{(1)}$ étant piquée à $f_\alpha = (2\pi\tau_\alpha)^{-1}$, la simple mesure de la position de ce pic suffit à déterminer ce dernier.

La réponse linéaire étant très bien connue, sa mesure à bas champ permet une détermination précise du champ électrique appliqué pour une tension V_s donnée, c'est à dire dans le cadre d'une géométrie idéale de l'échantillon, une mesure de l'épaisseur e de ce dernier (pour l'influence d'une géométrie non idéale, voir section 5.2).

3.2.4 Les réponses non linéaires et leurs propriétés

Nous avons établi sous-section 3.2.1 que pour un ordre n en champ et une harmonique k donnée, la réponse non linéaire est $\propto E^n \chi_n^{(k)}$.

En pratique, les réponses $\chi_n^{(k)} E^n$ à un ordre donné sont très inférieures à celles des ordres précédents. Ainsi, même aux champs les plus forts auxquels nous avons travaillé expérimentalement ($\approx 30 \text{ MV m}^{-1}$), la réponse à un ordre donné reste bien plus de 100 fois plus faible qu'à l'ordre précédent. De ce fait, la réponse à une harmonique k donnée est dominée par la réponse à l'ordre le plus bas $n = k$.

Théoriquement, les réponses à des ordres de plus en plus élevés deviennent importantes à mesure que le champ augmente. La mesure de la dépendance en champ de la réponse totale aux différentes harmoniques pourrait permettre de déterminer n'importe quelle contribution de cette réponse à condition de réaliser des mesures sur une fenêtre de champ suffisamment large. Cependant, une telle stratégie se révèle expérimentalement irréalisable étant donné que le champ maximal est limité (en particulier par la qualité des électrodes). Les différences d'ordre de grandeur des réponses successives soulignées précédemment rendent de fait imprécises des mesures de tout ordre autre que l'ordre dominant à une harmonique donnée, c'est à dire l'ordre le plus bas. Par exemple, à l'harmonique 1, $\chi_1^{(1)}E$ domine toujours par rapport à $\chi_3^{(1)}E^3$.

C'est pourquoi nous mettrons en place dans les sections suivantes différents montages permettant de supprimer les contributions des ordres les plus bas en champ afin de révéler les ordres sous-dominants successifs et de donner accès à des contributions qu'il serait impossible de mesurer autrement. Si par exemple nous souhaitons mesurer à l'harmonique 1ω la réponse d'ordre 3, il nous faudra supprimer la contribution $\chi_1^{(1)}E^1$ afin que le terme prépondérant devienne $\chi_3^{(1)}E^3$. Si on veut mesurer la réponse d'ordre 5 à 1ω , il nous faudra parvenir à supprimer simultanément les deux réponses $\chi_1^{(1)}E^1$ et $\chi_3^{(1)}E^3$ afin de révéler la contribution $\chi_5^{(1)}E^5$.

Il est également important de noter que la phase de chaque susceptibilité est indépendante du champ. Pour être valide, une mesure doit donc être à phase constante dans les régimes où une seule réponse domine. Ceci fournit à la fois un critère de validité des mesures et permet de contribuer à définir la limite entre les réponses aux différents ordres au sein d'une même harmonique. En particulier, la suppression des ordres inférieurs n'étant jamais parfaite, ce critère associé à la dépendance en loi de puissance en champ correspondante permettra de définir la limite basse des champs pour lesquels la réponse que l'on souhaite mesurer domine les réponses résiduelles que l'on cherche à supprimer.

Une fois que l'on a traduit les susceptibilités $\chi_n^{(k)}$ dans leur version adimensionnée $X_n^{(k)}$, on s'attend en fonction de la fréquence à observer, dès que $n > 1$, la typologie de comportements suivante (voir Figure 3.3) :

- Pour $f \ll f_\alpha$** : c'est la réponse triviale qui domine. Celle-ci étant indépendante de la fréquence ω et de la température T , on observe un plateau identique à toute température (mais plus ou moins étendu en fréquence, la valeur de f_α étant fortement dépendante de la température).
- Pour $f \gtrsim f_\alpha$** : c'est la réponse singulière qui domine, faisant apparaître un pic à une fréquence de l'ordre de $f \sim \tau_\alpha^{-1}$ dont l'amplitude croît avec ℓ_c lorsque T diminue.
- Pour $f \gg f_\alpha$** : la prédiction de BOUCHAUD et BIROLI [47] n'est plus valide et on entre dans le régime β de la réponse, puis dans celui de la dynamique individuelle des molécules.

3.3 Les différentes stratégies possibles pour faire une mesure

Comme nous l'avons vu sous-section 3.2.2, il nous faut réaliser des mesures de réponse en courant à différents ordres, afin d'accéder aux grandeurs souhaitées. Nous verrons dans cette section quelles sont les différentes stratégies utilisées pour mesurer ces différentes grandeurs, leurs avantages et leurs inconvénients.

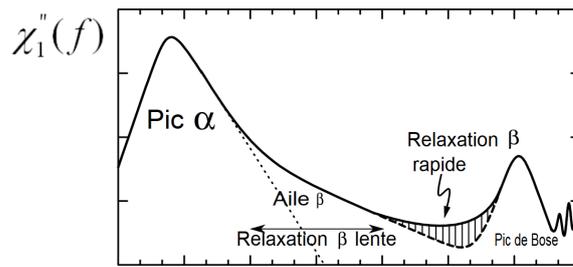


Figure 3.3 – Décomposition du domaine de fréquence en fonction de la dynamique à l'œuvre. A très basse fréquence (à gauche de la figure), on est dans le domaine de la réponse triviale. Dans la zone du pic α , on entre dans le domaine fréquentiel de la relaxation structurale. On peut alors sonder la dynamique collective au sein des hétérogénéités de la dynamique. C'est dans ce domaine fréquentiel que la prédiction de BOUCHAUD et BIROLI [47] s'applique. A plus haute fréquence, lorsqu'on sort du domaine de validité de cette prédiction, on entre dans le régime de relaxation β puis dans celui des dynamiques moléculaires individuelles.

3.3.1 Regarder l'harmonique la plus élevée et adapter le champ

La première stratégie consiste à considérer le fait que pour les champs expérimentalement accessibles, la réponse d'ordre n est suffisamment prépondérante à l'harmonique $k = n$ pour qu'on puisse négliger toutes les réponses d'ordre supérieur. De ce point de vue, l'harmonique $k = n$ est celle où il est le plus facile de mesurer la réponse d'ordre n . C'est le point de vue que l'on adopte lorsque l'on mesure les susceptibilités $\chi_3^{(3)}$ et $\chi_5^{(5)}$, comme cela a été fait à Saclay dans ALBERT et al. [24] et CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52]. C'est aussi le point de vue que l'on adopte (sans nécessairement s'en rendre compte) lorsque l'on réalise des mesures de réponses linéaires.

Les susceptibilités non linéaires étant très faibles, il est nécessaire d'imposer un champ suffisant pour que la réponse associée à l'ordre que l'on souhaite observer puisse émerger du bruit présent dans le dispositif expérimental.

Si cette technique a pour elle sa simplicité de mise en œuvre théorique, elle souffre de contraintes expérimentales assez sévères.

En effet, une première limitation évidente est liée au champ de claquage de notre échantillon. En fonction de sa résistance au claquage et des pointes de champ occasionnées par l'état de surface des électrodes utilisées, il existera une limite haute au champ électrique que l'on peut appliquer à l'échantillon, et donc aux ordres qui peuvent être accédés par cette méthode.

La seconde limitation, légèrement plus subtile, vient des imperfections du système. Dans notre système, vont se produire de multiples effets, que nous détaillerons section 3.4, qui contribuent à produire au niveau de la mesure des signaux qui peuvent être difficiles à dissocier de la réponse de l'échantillon, mais sont en pratique en général dominants par rapport à tous les effets non linéaires.

En particulier, c'est le cas des non linéarités du système de mesures, qui ne se manifesteront qu'à des champs suffisamment élevés, fixant une limite haute aux valeurs de champ électrique pour lesquelles nos valeurs sont correctes. Un système non spécifiquement étudié pour prendre en compte ce genre d'effets ne serait ainsi pas utilisable pour réaliser de telles mesures. Les systèmes présentés dans ALBERT et al. [24] et CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] doivent ainsi une grande partie de leur complexité de conception et de réglage à la nécessité de repousser cette limite haute de champ électrique afin de pouvoir réaliser des mesures sur un intervalle le plus large possible.

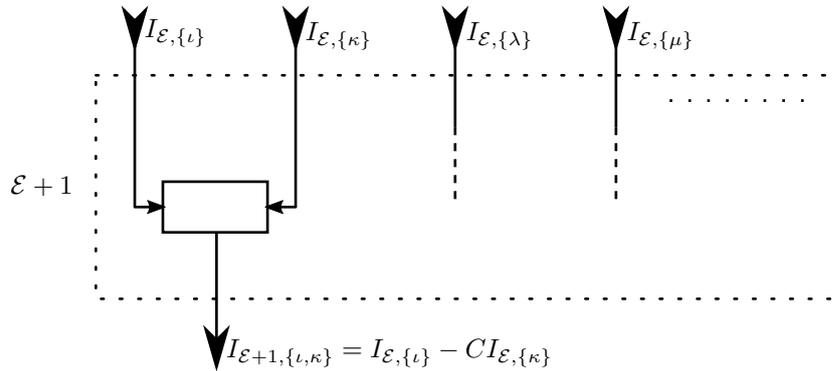


Figure 3.4 – Schéma de l'étage $\mathcal{E} + 1$ du montage. En entrée de l'étage, se trouvent des signaux $I_{\mathcal{E},\{\kappa\}}$. Ces signaux sont associés deux à deux par un dispositif, afin d'obtenir en sortie le signal $I_{\mathcal{E}+1,\{\iota,\kappa\}} = I_{\mathcal{E},\{\iota\}} - CI_{\mathcal{E},\{\kappa\}}$, où C est une constante du montage.

En définitive, on retient de ce point de vue que quoi qu'il arrive, un champ plus élevé permet de rendre plus discernables les susceptibilités d'ordre élevé, ce qui fixe une borne basse au champ qui doit être utilisé pour réaliser la mesure dans un dispositif quelconque, avec une précision suffisante, tandis que le dispositif (état de surface des électrodes, gestion des non linéarités du système, ...) fixe une borne haute au champ qui peut être appliqué, et donc à la finesse de ce qui peut être mesuré.

3.3.2 Faire des soustractions : le pont à n échantillons

Dans cette sous-section, nous utiliserons une approche similaire à celle adoptée dans les travaux de THIBIERGE et al. [56] en les généralisant.

Dans cette approche, plutôt que de chercher à mesurer l'ensemble des réponses à différents ordres à une harmonique (ce qui est en pratique impossible) on va chercher à éliminer, par le truchement d'un dispositif expérimental que nous détaillerons, tous les ordres de réponse inférieurs à celui qui nous intéresse. Ainsi, on a théoriquement accès aux réponses à toutes les harmoniques d'un ordre donné directement, pour peu que l'on applique un champ suffisant pour que le niveau de signal soit supérieur au bruit, comme on l'a vu précédemment. Il s'agit d'un progrès certain comparé à l'approche précédente, laquelle nous laissait uniquement la possibilité de mesurer la réponse prépondérante à chaque harmonique.

Pour ce faire, on va réaliser un montage à différents *étages*. A chaque *étage* (Figure 3.4), un certain nombre de dispositifs prennent chacun en entrée deux sources de courant, et les transforment en les affectant d'un éventuel coefficient, puis en les soustrayant pour fournir en sortie une unique source de courant, qui sera prise en entrée par l'*étage* suivant, et aura des propriétés génériques, conservées d'un étage à l'autre, ainsi que nous le montrerons ci-dessous.

Le rôle de chaque étage sera de supprimer la réponse à l'ordre le plus faible. Le signal initial à traiter étant celui provenant des échantillons, les signaux source en entrée du premier étage proviennent d'échantillons devant tous être différents. Pour ce faire, on les choisira à différentes épaisseurs et les soumettra tous à la même tension source V_s .

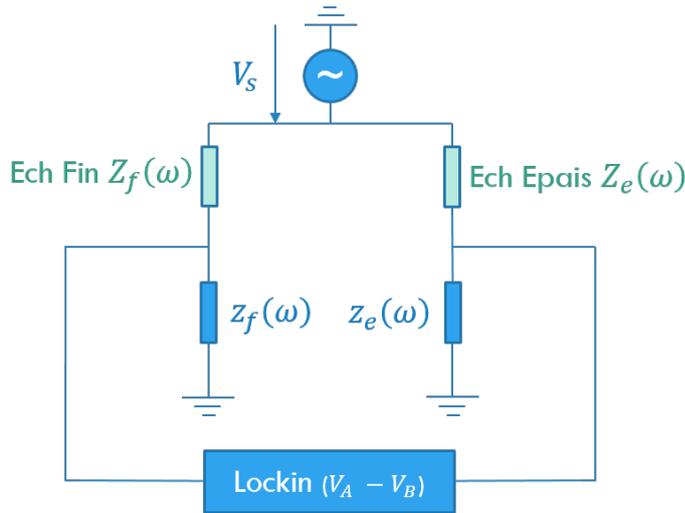


Figure 3.5 – Schéma du pont à deux échantillons utilisé par THIBIERGE et al. [56] : Deux échantillons d'épaisseur e_{fin} et e_{pais} sont mis en regard dans un dispositif similaire à un pont de Wheatstone. Le courant les traversant est converti en tension et un coefficient de division correspondant au rapport des épaisseurs est appliqué sur l'échantillon fin pour annuler la réponse linéaire en sortie du pont quelle que soit son harmonique.

Le pont à deux échantillons

Prenons tout d'abord l'exemple du pont à deux échantillons présenté dans THIBIERGE et al. [56]. L'objectif de ce montage est de mesurer la réponse d'ordre 3 à toutes ses harmoniques (c'est à dire à 1ω et 3ω).

Dans ce montage, représenté Figure 3.5, deux échantillons d'épaisseurs différentes e_f et e_{ep} sont soumis à une différence de potentiel. Le courant qui les traverse contient à la fois des contributions linéaires et non linéaires, suivant les lois de réponses en courant énoncées sous-section 3.2.2 (parmi lesquelles on ignore les réponses d'ordre 5, négligeables dans le cas présent).

On peut écrire ces courants de la manière suivante pour l'échantillon $ech \in \{f, ep\}$:

$$\begin{aligned} I_{1,1} &= \alpha_{1,1} V_s \\ I_{3,1} &= \alpha_{3,1} V_s^3 \\ I_{3,3} &= \alpha_{3,3} V_s^3 \end{aligned} \quad (3.8)$$

où l'on peut réécrire $\alpha_{n,k} = \beta_{n,k} S / e^n$ avec $\beta_{n,k}$ indépendant des dimensions de l'échantillon, S la surface de l'échantillon, e son épaisseur et V_s la différence de potentiel à ses bornes.

Les courants ainsi générés traversent pour chaque échantillon une impédance $z_{Ech}(\omega)$ de mesure qui a pour fonction à la fois de convertir ce courant en tension et de l'affecter de coefficients variables C_f et C_{ep} . Par exemple, dans le cas de l'échantillon fin, d'après la Figure 3.5 $C_f(\omega) = \left(\frac{z_f Z_f}{z_f + Z_f} \right)_\omega$, où Z_f est l'impédance de l'échantillon fin. La différence $V_{Mes} = I_f C_f - I_{ep} C_{ep}$ entre les deux potentiels de sortie est ce qui constitue notre mesure.

En ajustant z_f et z_e , on peut régler le montage pour que $C_f / C_{ep} = e_f / e_{ep}$, alors on peut montrer en utilisant cette relation pour éliminer C_{ep} , que la tension mesurée s'exprime en

notation complexe comme :

$$V_{mes} = [C_f(\omega) \beta_{3,1}(\omega) e^{i\omega t} + C_f(3\omega) \beta_{3,3}(3\omega) e^{i3\omega t}] \frac{S}{e_f} V_s^3 \left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{ep}^2} \right)$$

On constate que ce réglage a permis de supprimer toute contribution due à la réponse linéaire de l'échantillon.

Le pont à trois échantillons

Prenons maintenant l'exemple du pont à trois échantillons que nous aborderons à nouveau chapitre 6. L'objectif de ce montage est de mesurer les réponses à l'ordre 5 en réalisant un pont à deux étages.

Le premier étage reprend exactement le processus du pont à deux échantillons. Cette fois-ci, nous avons 3 échantillons d'épaisseurs e_f , e_{int} et e_{ep} avec lesquels nous constituons dans le premier étage deux ponts à deux échantillons.

En conservant les réponses d'ordre 5 et en notant $V_{mes\ p1}$ et $V_{mes\ p2}$ les tensions mesurées en sortie des ponts respectivement constitués des couples d'échantillons $p1 = \{f, ep\}$ et $p2 = \{f, int\}$, nous avons, de façon analogue au cas précédent :

$$\begin{aligned} V_{mes\ p1} &= [C_f(\omega) \beta_{3,1}(\omega) e^{i\omega t} + C_f(3\omega) \beta_{3,3}(3\omega) e^{i3\omega t}] \frac{S}{e_f} V_s^3 \left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{ep}^2} \right) \\ &+ [C_f(\omega) \beta_{5,1}(\omega) e^{i\omega t} + C_f(3\omega) \beta_{5,3}(3\omega) e^{i3\omega t} + C_f(5\omega) \beta_{5,5}(5\omega) e^{i5\omega t}] \frac{S}{e_f} V_s^5 \left(\frac{1}{e_f^4} - \frac{1}{e_{ep}^4} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} V_{mes\ p2} &= [C_f(\omega) \beta_{3,1}(\omega) e^{i\omega t} + C_f(3\omega) \beta_{3,3}(3\omega) e^{i3\omega t}] \frac{S}{e_f} V_s^3 \left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{int}^2} \right) \\ &+ [C_f(\omega) \beta_{5,1}(\omega) e^{i\omega t} + C_f(3\omega) \beta_{5,3}(3\omega) e^{i3\omega t} + C_f(5\omega) \beta_{5,5}(5\omega) e^{i5\omega t}] \frac{S}{e_f} V_s^5 \left(\frac{1}{e_f^4} - \frac{1}{e_{int}^4} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

C_f servant à la conversion entre tensions et courants, on constate que ces équations ont la même structure que celle écrite Équation 3.8 pour les courants dans les échantillons. On met en évidence cette structure en utilisant $\alpha_{n,k}(p1) = \beta_{n,k} \frac{S}{e_f} \left(\frac{1}{e_f^{n-1}} - \frac{1}{e_{ep}^{n-1}} \right)$. Dans ce cas, le $\beta_{n,k}$ à considérer reste inchangé mais le facteur géométrique possède une expression un peu plus complexe.

Afin d'éliminer les réponses d'ordre 3 dans le second étage du pont à 3 échantillons, on peut réaliser le même raisonnement que pour le pont à deux échantillons avec cette fois-ci les coefficients C_{p1} et C_{p2} choisis tels que :

$$\frac{C_{p1}}{C_{p2}} = \frac{\alpha_{3,k}(p1)}{\alpha_{3,k}(p2)} = \frac{\left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{ep}^2} \right)}{\left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{int}^2} \right)} \quad (3.11)$$

De même que le pont à deux échantillons permettait de supprimer l'ensemble des réponses d'ordre 1, on montre que l'on supprime bien dans le second étage les réponses d'ordre 3

grâce à ce réglage, lorsqu'on fait la différence des deux sorties. Soulignons en particulier que l'Équation 3.11 élimine à la fois les contributions $\chi_3^{(1)}$ et $\chi_3^{(3)}$, c'est à dire l'ensemble des réponses d'ordre 3.

Un montage réel réalisant cet exact principe sera plus précisément détaillé chapitre 6.

Généralisation à n échantillons

Maintenant que nous avons développé plusieurs exemples du principe du pont à plusieurs échantillons, démontrons par récurrence que ce principe peut être étendu à un nombre d'échantillons suffisant pour supprimer un nombre arbitraire de réponses.

On peut décrire la réponse en courant $I_{\mathcal{E},\{\kappa\}}$ d'un échantillon source (appelé κ) de l'étage \mathcal{E} et soumis à une tension source V_s comme $I_{\mathcal{E},\{\kappa\}} = \sum_{i=\mathcal{E}}^N \alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\kappa\}) V_s^{2i+1}$ où les $\alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\kappa\})$ sont des coefficients dépendant notamment de l'ordre de la réponse et de l'épaisseur de l'échantillon, mais qui sont indépendants de l'amplitude de la tension source et N est l'ordre maximal.

Si le courant des entrées ι et κ d'un étage \mathcal{E} prend une telle forme, que l'étage applique un coefficient C au courant le plus important et réalise une soustraction, il est aisé de montrer pour que dans le courant en sortie $I_{\mathcal{E}+1,\{\iota,\kappa\}} = I_{\mathcal{E},\{\iota\}} - CI_{\mathcal{E},\{\kappa\}}$, la réponse d'ordre le plus faible soit supprimée, il faut avoir :

$$C = \frac{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\iota\})}{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\kappa\})}$$

On obtient alors

$$I_{\mathcal{E}+1,\{\iota,\kappa\}} = \sum_{i=\mathcal{E}+1}^N \left(\alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\iota\}) - \frac{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\iota\})}{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\kappa\})} \alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\kappa\}) \right) V_s^{2i+1}$$

On reconnaît dans cette équation que le courant en sortie de l'étage \mathcal{E} a la même forme que le courant en entrée, mais a été débarrassé de la réponse à l'ordre \mathcal{E} . On remarque que ceci permet de définir $\alpha_{\mathcal{E}+1,2i+1}(\{\iota,\kappa\}) = \alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\iota\}) - \frac{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\iota\})}{\alpha_{\mathcal{E},2\mathcal{E}+1}(\{\kappa\})} \alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\kappa\})$, la relation de passage d'un étage au suivant.

Par récurrence, ceci permet de prouver le bon fonctionnement de ce dispositif de mesure. Qui plus est, tous les termes autres que l'épaisseur pouvant être mis en facteur dans les $\alpha_{\mathcal{E},2i+1}(\{\kappa\})$ (là encore par récurrence), les coefficients à appliquer à chaque étage sont dépendants uniquement de la géométrie des échantillons utilisés, et en particulier sont indépendants de la fréquence.

Comme illustré Figure 3.6, deux approches sont possibles lorsqu'il s'agit de structurer les étages. Ou bien on choisit d'utiliser deux entrées pour chaque sortie d'un étage, et il faut alors utiliser $2^{\mathcal{E}}$ échantillons pour accéder à la réponse d'ordre $2\mathcal{E} + 1$ à la sortie de l'étage \mathcal{E} . Ou bien on choisit de mettre en commun l'une des deux entrées entre toutes les sorties d'un même étage, et il ne faut alors plus que $\mathcal{E} + 1$ échantillons différents pour mesurer ce même ordre de réponse.

Si sur le papier, mettre en commun un échantillon qui sert de masse effective à tout l'étage semble être un choix évident, il convient de noter qu'en pratique, chaque méthode possède avantages et inconvénients.

Si on choisit de mettre en commun un échantillon, se pose le problème de la nécessité d'opérer un découplage entre les différents étages (on notera en effet que l'on a supposé ici que la

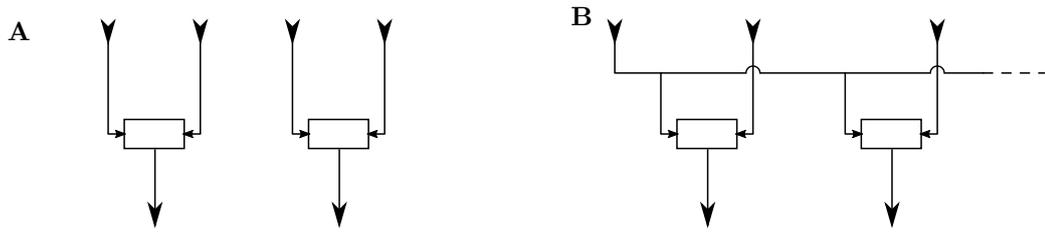


Figure 3.6 – Schéma des deux approches possibles pour associer les entrées dans un étage.
(A) Deux entrées indépendantes sont utilisées pour chaque sortie de l'étage. Ceci conduit à l'usage de $2^{\mathcal{E}}$ échantillons pour construire le signal en sortie de l'étage \mathcal{E} .
(B) Une entrée est mise en commun entre toutes les sorties de l'étage. Ceci conduit à l'utilisation de $\mathcal{E} + 1$ échantillons pour construire le signal en sortie de l'étage \mathcal{E} .

réponse de tous les étages était indépendante, ce qui est évidemment en toute rigueur faux, mais reste une approximation classique de tels dispositifs de mesure). En effet, lorsqu'on multiplie les étages, ce découplage imparfait peut très rapidement devenir un problème en raison de la faiblesse des signaux manipulés. Les réglages de chaque étage devenant liés entre l'ensemble des échantillons, ils deviennent aussi nettement plus délicats à réaliser que si on pouvait régler chaque couple d'échantillons (c'est à dire chaque constante de division C) indépendamment.

Si en revanche, on choisit d'utiliser des paires indépendantes d'échantillons, il devient nécessaire de supprimer le mode commun, d'un étage vers le suivant. L'avantage est que les dispositifs d'amplificateurs différentiels qui permettent de réaliser cette opération permettent en général d'assurer naturellement le découplage entre les étages. En revanche, ceux-ci étant des dispositifs qui incluent, à leur sortie, une source par nature imparfaite, chaque nouvel étage va produire ses propres signaux parasites (lesquels existent aux mêmes harmoniques que le signal que l'on cherche à mesurer mais n'ont pas la même origine physique et viennent donc gêner la mesure), lesquels ne pourront pas être supprimés. Ce niveau de signal parasite doit alors rester suffisamment faible par comparaison aux signaux mesurés pour ne pas perturber la mesure.

3.3.3 Regarder la réponse en temps réel

Dans cette sous-section, nous nous intéresserons à l'approche utilisée par BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57]. Celle-ci consiste à appliquer un champ électrique sinusoïdal très fort, mais pendant un temps t_0 très bref, de n périodes du champ électrique. Une observation du spectre de la réponse en temps réel permet ensuite de déterminer les réponses non linéaires.

La principale différence que l'on introduit alors avec calculs réalisés sous-section 3.2.1 est que le champ appliqué l'étant durant un temps court, le spectre du champ électrique appliqué n'est plus un dirac à pulsation ω_0 , mais se transforme en un sinus cardinal d'autant plus étalé en fréquence que le nombre de périodes est faible, ainsi qu'on peut le constater Figure 3.7. Lorsque le nombre de périodes devient grand, on retrouve une sollicitation dont le spectre tend vers un dirac.

C'est ce spectre qui sera ensuite convolué avec la susceptibilité afin d'obtenir la réponse du matériau. Ainsi, on retrouvera d'une part un étalement en fréquence de la réponse du matériau. D'autre part, la réponse à pulsation ω_0 n'est pas purement donnée par la susceptibilité

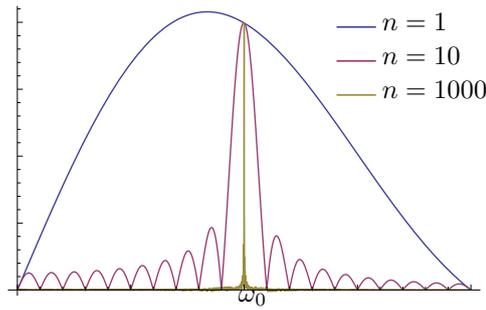


Figure 3.7 – Spectre du champ sinusoïdal de pulsation ω_0 appliqué durant un nombre n de périodes. Le spectre est d'autant plus large que le nombre de périodes est faible, passant d'un dirac à ω_0 pour un grand nombre de périodes à un pic étalé d'une largeur de l'ordre de $2\omega_0$ pour le cas extrême d'une unique période. Il y a donc dans ce cas le risque d'une sollicitation résiduelle à 3ω qu'il faut savoir prendre en compte.

à ω_0 . Il faut connaître son spectre sur un voisinage d'autant plus large que le nombre n de périodes est faible.

Ainsi, les mesures obtenues par cette méthode restent bien essentiellement liées à la susceptibilité du matériau à pulsation ω_0 , mais le nombre n de périodes d'application du champ est l'un des autres paramètres qui rentre en ligne de compte. Par ailleurs, le risque d'introduire dans les mesures une légère contamination par les harmoniques voisines, qui augmente lorsque n diminue, dépend non seulement du nombre de périodes, mais également de la forme des spectres.

Malgré ces nombreux obstacles, cette méthode fonctionne étonnamment bien pour les mesures de $\chi_3^{(1)}$ et $\chi_3^{(3)}$. On peut le constater en comparant les mesures faites par BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] à celles faites par CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] et BRUN et al. [58]. Ces mesures se révèlent quasi identiques. En revanche, nous verrons chapitre 5 que pour $\chi_5^{(5)}$, si les résultats de ces mesures restent relativement proches, l'effet de n fini n'est plus négligeable à des fréquences $\frac{f}{f_\alpha} > 1$. Qui plus est, cette méthode reste notablement moins précise que celle que nous présenterons chapitre 5, ce qui est très visible lorsque l'on compare la dispersion des résultats obtenus avec les deux méthodes sur nos spectres de $\chi_5^{(5)}$.

3.4 Les obstacles aux mesures non linéaires : tout doit être linéaire

L'un des principaux obstacles à la réalisation de mesures de réponses non linéaires est de manière assez générale l'ensemble des sources de pollution du signal. En effet, les réponses non linéaires sont de plus en plus faibles à mesure que l'on va vers les ordres élevés, et il suffit de peu pour qu'une source de non linéarité dans le système devienne la composante prépondérante des signaux mesurés. Le cœur de cette problématique est que la plupart des composants d'un système de mesure sont des sources potentielles de non linéarités et/ou de signaux harmoniques, et qu'une attention toute particulière doit être portée à chacun d'entre eux afin d'accéder à la physique souhaitée.

3.4.1 Les sources

Les sources sont l'origine majoritaire de signaux harmoniques indésirables (dits parasites) dans le système. Ceci vient du fait que les sources sont des systèmes nécessairement non linéaires, et selon leur conception, elles génèrent ainsi en proportions différentes des signaux à toutes les harmoniques de la fréquence choisie. Notre source *Stanford Research Systems*TM DS360 a été choisie pour sa pureté harmonique. Ceci ne lui permet néanmoins pas d'échapper au problème que nous venons de mentionner et dans la plupart des cas, les signaux harmoniques qu'elle génère sont supérieurs aux signaux non linéaires mesurés à 5ω .

L'utilisation d'un pont à deux échantillons ainsi qu'introduit par THIBIERGE et al. [56] permet de constituer un premier rempart face à ce problème. En effet, les signaux harmoniques générés par la source sont suffisamment faibles pour qu'on puisse considérer que la seule réponse qu'ils génèrent au sein de l'échantillon est une réponse linéaire. Le pont à deux échantillons étant conçu pour éliminer les réponses linéaires en sortie des échantillons, les signaux harmoniques sont également affectés par cette opération et sont donc éliminés.

En pratique, la précision requise pour réaliser des mesures à l'ordre 5, ainsi que l'introduction de filtres dans le montage rend parfois nécessaire de parfaire cette opération en post-traitement, en utilisant des mesures indépendantes des signaux issus des deux échantillons.

Une note importante est que tout composant actif contient une source de tension. Il est donc une source de signaux harmoniques indésirables. Pour cette raison, l'une des règles de conception principales de notre système de mesure est donc de n'utiliser que des composants passifs.

3.4.2 Les composants passifs

Ainsi, une fois la source passée, l'ensemble du système de mesure est constitué de composants passifs, jusqu'aux appareils de mesure. Ceci ne signifie pas pour autant que n'importe quel composant passif convienne.

Un exemple évident est celui des inductances. La plupart de ces composants utilise un cœur en matériau magnétique ayant des perméabilités non linéaires, en raison notamment d'effets de saturation. La réponse non linéaire de tels composants interdit leur usage dans nos circuits.

Afin d'éviter les pollutions dues à de tels effets, nous limitons nos composants à des résistances ainsi que des condensateurs au polystyrène ou à l'air. Cette contrainte, bien qu'elle limite fortement les choix possibles lors de la conception de nos circuits, et en particulier lors du choix des filtres utilisés (c.f. chapitre 5), permet de nous assurer la linéarité des composants choisis.

3.4.3 Les appareils de mesure

La seule partie de notre circuit encore non évoquée est celle des appareils de mesure. Les appareils de mesure utilisés étant constitués de circuits électroniques, ils ont nécessairement un comportement légèrement non linéaire.

Cet effet est suffisamment faible pour ne pas perturber la mesure de la réponse d'ordre 3, lorsqu'on utilise un simple pont à 2 échantillons. En revanche, il est suffisamment important pour que la réponse non linéaire d'ordre 3 des appareils de mesure via le mélange des signaux d'entrée aux harmoniques 1 et 3 vienne générer des signaux à l'harmonique 5. Ces signaux sont suffisamment importants pour perturber la mesure effectuée, ainsi que nous le détaillerons sous-section 5.1.4.

Afin de remédier à ce problème, nous avons introduit en sortie du pont les filtres mentionnés précédemment, permettant d'atténuer les signaux aux harmoniques 1 et 3 par un facteur de l'ordre de 10^{-5} , ramenant cette source de pollution de nos mesures en dessous du niveau de bruit à l'harmonique 5. La contrepartie de l'usage de ces filtres est une compensation imparfaite par le pont de la réponse linéaire au signal parasite généré par la source à la cinquième harmonique. Cependant, cet inconvénient est très mineur, car grâce à une caractérisation appropriée du circuit de mesure, il est possible de corriger ce défaut en post-traitement.

Si des contre-mesures appropriées ne sont pas utilisées, il existe ainsi un réel risque de contamination des mesures par divers signaux parasites générés au sein du système de mesure. C'est un risque que nous gérons par une attention portée aux moindres détails du comportement des composants utilisés et par un choix minutieux des composants les plus appropriés.

Chapitre 4

Les travaux expérimentaux précédents sur le non linéaire

Dans ce chapitre, nous effectuerons une brève rétrospective afin de passer en revue quelques travaux précédant ceux sur la réponse du cinquième ordre. Nous nous intéresserons en particulier à ceux qui utilisent une approche similaire à celle de ce travail, sur les verres moléculaires.

4.1 Hole Burning et Box Model

Les expériences de réponse non linéaire pour la transition vitreuse remontent aux expériences de "Non-Resonant Hole Burning" par SCHIENER et al. [59]. La question adressée à l'époque était celle de l'hétérogénéité de la dynamique des matériaux vitreux.

4.1.1 Motivation du Non Resonant Hole Burning

Si le fait que la dynamique des matériaux vitreux est hétérogène fait aujourd'hui consensus, il y avait alors controverse sur ce sujet. Il était établi que la relaxation dans les liquides dipolaires surfondus n'est pas une relaxation de Debye, et qu'elle prend la forme d'une exponentielle étirée.

Une première approche est alors d'envisager que le processus de relaxation lui-même n'est pas un processus de relaxation de Debye mais est identique en tous points du matériau.

La seconde approche est d'imaginer que ce spectre est le fruit d'un processus qui localement suit une relaxation de Debye, mais que les temps caractéristiques de relaxation varient au sein du matériau, leur distribution donnant lieu à l'exponentielle étirée observée.

Il était ainsi nécessaire de discriminer entre ces deux interprétations possibles de la phénoménologie observée.

4.1.2 Principe du Non Resonant Hole Burning

Les expériences de Non Resonant Hole Burning, dont le principe est illustré Figure 4.1 se proposent de discriminer entre ces deux hypothèses en appliquant un champ électrique

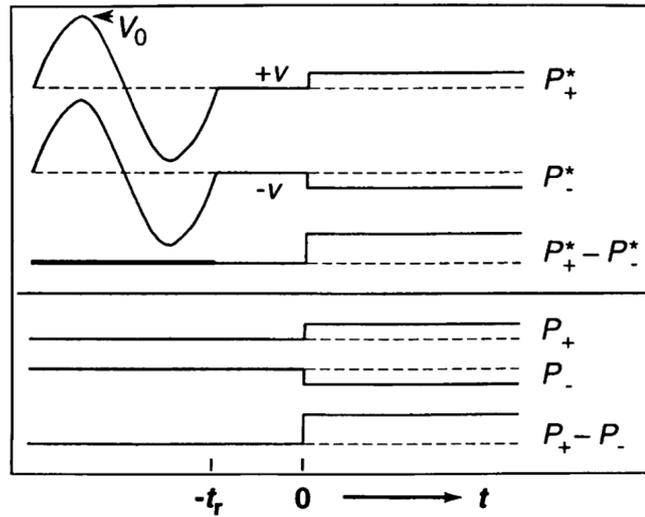


Figure 4.1 – Séquence expérimentale originelle du NRHB telle que proposée par SCHIENER et al. [59]. Les séquences de mesure P_+^* , P_-^* , P_+ et P_- sont effectuées. Dans les séquences P_+^* et P_-^* , un champ fort est appliqué puis la réponse du matériau est mesurée sous champ faible. Dans les séquences P_+ et P_- , les mêmes mesures sont effectuées sans application du champ fort. Des combinaisons linéaires de ces réponses sont ensuite effectuées pour pouvoir en déduire l'effet de l'application du champ fort sur la réponse du matériau en s'abstrayant de la réponse usuelle. Des développements ultérieurs des techniques expérimentales employées ont permis des mesures avec moins d'intervalle et donc plus de signal, voir même des mesures pendant l'application du champ fort, mais le principe général reste le même.

alternatif fort sur le matériau. De l'énergie est alors injectée dans le matériau, ce qui donne lieu à une dissipation $\propto \omega \chi''_{in} E^2$.

Si les temps caractéristiques dans le matériau sont homogènes, alors cette dissipation d'énergie se fera de manière uniforme, et l'ensemble du spectre sera décalé en fréquence (Figure 4.2).

Si en revanche la dynamique est inhomogène, l'énergie sera dissipée préférentiellement dans les régions avec un temps caractéristique de "mobilité structurale" proche du temps caractéristique d'injection d'énergie $\approx \frac{1}{\omega}$. Le spectre de la permittivité diélectrique sera alors déformé pour refléter le fait que seules les hétérogénéités relaxant à certaines fréquences auront vu leur pic de relaxation décalé par l'injection d'énergie, formant ainsi un trou et un pic (Figure 4.2).

Afin de mesurer la permittivité diélectrique et sa modification due à l'injection d'énergie, le champ fort est appliqué durant un temps court et la permittivité diélectrique est ensuite mesurée sous champ faible, ce qui permet également d'observer comment la déformation spectrale due au pompage se résorbe au cours du temps.

Ainsi, il s'agit en l'essence d'un procédé très similaire à celui sommairement présenté sous-section 3.3.3 et que nos partenaires de l'université d'Augsbourg ont utilisé pour réaliser les expériences de BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] et ALBERT et al. [24], consistant à appliquer un champ électrique très fort durant quelques arches de champ et à observer le spectre de la réponse en temps réel du matériau pour en déduire les réponses d'ordre 3 et 5.

Les expériences de Hole Burning ont été les premières à donner des arguments expérimentaux en faveur de l'hétérogénéité de la dynamique des liquides surfondus. Depuis cette première expérience par SCHIENER et al. [59], de nombreuses améliorations ont été apportées au procédé, notamment au sein de l'équipe de RANKO RICHERT [60, 61, 62, 63].

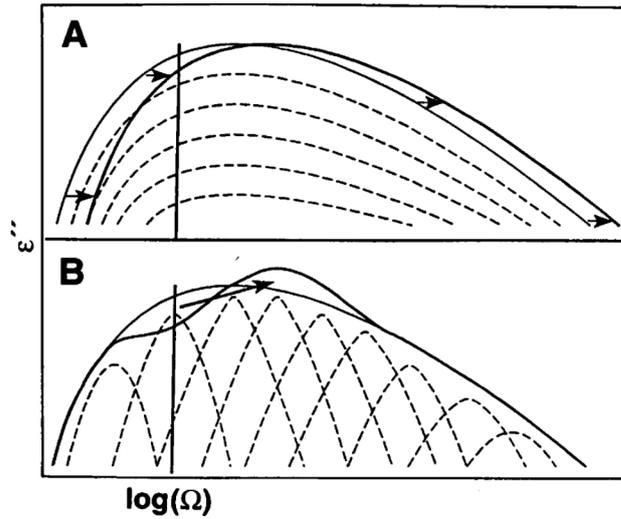


Figure 4.2 – Schéma du spectre de pertes diélectrique selon le type de dynamique dans le système tel qu’illustré par SCHIENER et al. [59]. **(A)** Dans le cas d’une dynamique homogène, le pompage effectué à fréquence Ω est absorbé homogènement et induit un décalage global du spectre de la réponse. **(B)** Dans le cas d’une dynamique hétérogène, les domaines avec une fréquence caractéristique proche de Ω absorbent préférentiellement l’énergie de pompage et leur spectre est décalé, ce qui induit un creux et une bosse dans le spectre de relaxation du matériau.

4.1.3 Principe et fonctionnement du Box Model

C’est afin de fournir un exemple de mécanisme effectif pouvant expliquer comment de telles hétérogénéités induisent une non linéarité de la réponse diélectrique que SCHIENER et al. [59] ont créé le ”Box model”.

Étant donné une distribution des temps de relaxation constatée au sein du matériau, celle-ci induit une dissipation d’énergie électrique inhomogène au sein du matériau.

Le Box Model postule que cette dissipation produit une ”variation de température fictive” $\delta T_{dh} \propto E^2$ qui vient induire une perturbation du temps de relaxation de l’hétérogénéité dynamique considérée. Supposant que le temps de relaxation thermique, lié à la ”température fictive”, est aussi le temps de relaxation diélectrique de l’hétérogénéité dynamique, le temps de relaxation τ_{dh} obtenu après prise en compte de cette perturbation contient ainsi des termes $\delta\tau_{dh} \propto E^2$.

Ces perturbations du temps de relaxation intervenant à la fois en valeur moyenne et à 2ω (ω étant la pulsation du champ électrique E), ce mécanisme induit une réponse diélectrique à ω et 3ω proportionnelle à E^3 , c’est à dire une réponse diélectrique non linéaire d’ordre 3. En effet, $P(t) = P_{lin}(t) + \frac{\partial P_{lin}}{\partial T} \delta T_{dh}$ où $P_{lin} \propto E$ et $\delta T_{dh} \propto E^2$.

4.1.4 Portée, Limites et Validité du Box Model

L’intérêt historique de ce modèle est qu’il a permis pour la première fois d’illustrer quantitativement comment une dynamique hétérogène permet d’induire les réponses non linéaires observées à la première harmonique (à laquelle se réfère le formalisme de la permittivité diélectrique) lors des expériences de Non Résonant Hole Burning.

Sa principale faiblesse réside dans l’hypothèse que le temps de relaxation diélectrique correspond au temps de relaxation thermique, ce qui implique que la chaleur dissipée reste piégée

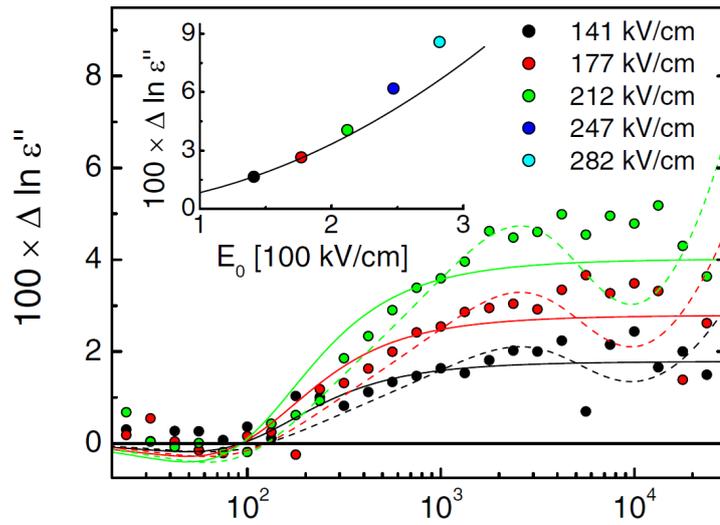


Figure 4.3 – RICHERT et WEINSTEIN [60] illustre une bonne compatibilité entre les valeurs de la partie imaginaire de $\chi_3^{(1)}$ mesurées et les simulations du Box Model. Dans cette représentation, $\Delta \ln \epsilon'' = \frac{-\text{Im} \chi_3^{(1)} E^2}{\text{Im} \chi_1^{(1)}}$. Les lignes continues correspondent aux prédictions du Box Model supposant que les temps de relaxation diélectrique et thermique sont identiques tandis que les lignes pointillées ne font pas cette hypothèse, ce qui souligne que bien que irréaliste, l'identité de ces temps de relaxation est une hypothèse essentielle de ce modèle.

sur des échelles de temps pouvant atteindre plusieurs secondes dans des régions à l'échelle de quelques nanomètres. En effet, à T_g , $\tau_\alpha = 100$ s. En revanche, la taille caractéristique ℓ_c des hétérogénéités dynamiques reste faible ($\ell_c < 10$ nm), ce qui signifie que la chaleur reste piégée pour un temps $\tau_{th} \approx \frac{\ell_c^2}{D} \lesssim \frac{10^{-16} \text{m}^2}{10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}} \approx 1$ ns. On a ainsi $\tau_{th} \ll \tau_\alpha$ près de T_g , ce qui est en claire contradiction avec cette hypothèse fondamentale du Box Model.

Ainsi, si le Box Model est un très bon modèle effectif permettant de montrer l'hétérogénéité de la dynamique et de produire de bonnes prédictions quantitatives de la réponse d'ordre 3 à la première harmonique (Figure 4.3), il met en jeu des hypothèses physiques non réalistes et échoue lorsqu'il s'agit de prédire d'autres réponses non linéaires qui seront présentées dans les sections suivantes.

Plus précisément, il échoue de manière quantitative à représenter les réponses $\chi_3^{(3)}$ (Figure 4.4) et $\chi_5^{(5)}$ bien qu'il produise qualitativement le bon ordre de grandeur de réponse pour des raisons dimensionnelles [64]. Il échoue cette fois qualitativement à prédire la réponse sous champ statique $\chi_{2;1}^{(1)}$ (Figure 4.5), dont il prévoit qu'elle doit être nulle.

4.2 Susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et dépendance en température

Si les expériences de Hole Burning ont contribué à d'établir un large consensus quant à l'hétérogénéité de la dynamique dans les liquides surfondus, la question de savoir si il y a une transition thermodynamique dans les verres ou un simple blocage cinétique reste encore aujourd'hui un sujet de débat, même si les progrès récents réalisés sur ce sujet [24] laissent poindre l'établissement d'un consensus.

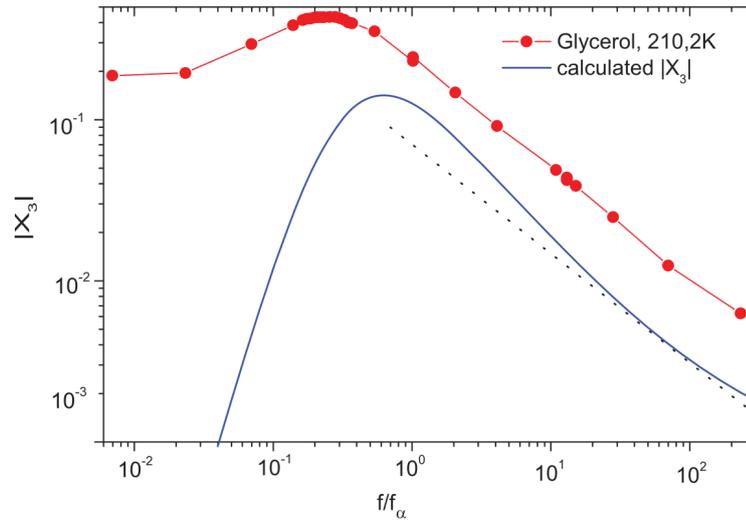


Figure 4.4 – Comparaison par BRUN et al. [64] de la susceptibilité adimensionnée $X_3^{(3)}$ mesurée et de la prédiction correspondante faite par le box model. Le plateau à basse fréquence étant dû à la réponse triviale du matériau qui doit être ajoutée à la prédiction du Box Model, il y a correspondance qualitative avec les données mesurées. L'absence de superposition à haute fréquence, lorsque la réponse triviale est négligeable est une indication de l'absence de correspondance quantitative.

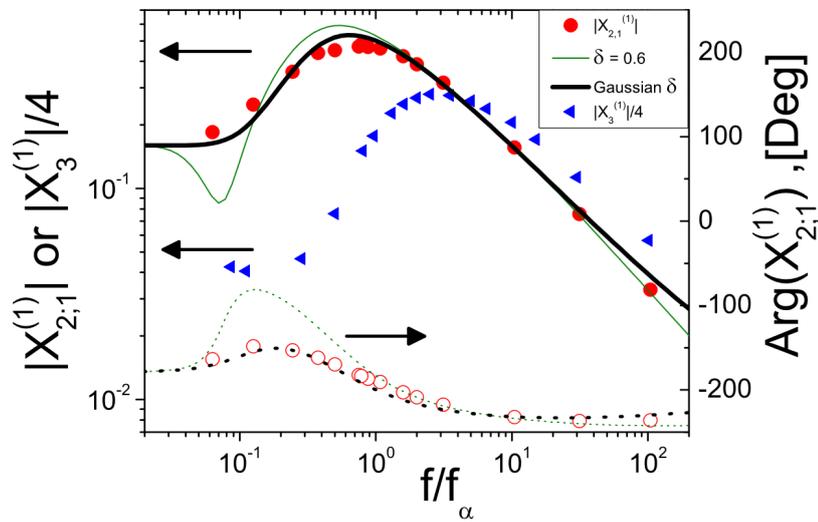


Figure 4.5 – L'HÔTE et al. [55] montrent que le Box Model prédit une contribution négligeable à la réponse $\chi_{2,1}^{(1)}$ alors que si on prend en compte les préfacteurs nécessaires pour effectuer la comparaison, $\chi_{2,1}^{(1)}$ et $\chi_3^{(1)}$ (respectivement les ronds rouges et triangles bleus) sont étonnamment similaires. Le fait que le Box Model parvienne à expliquer la présence de certaines réponses non linéaires mais pas d'autres alors que celles-ci sont clairement très fortement liées est un signe essentiel de l'insuffisance du Box Model, posant des limites fortes à sa validité.

L'intérêt de mesurer les réponses diélectriques non linéaires pour aborder cette problématique a été mis en lumière par la prédiction de BOUCHAUD et BIROLI [47] que nous avons détaillés sous-sections 3.1.2 et 3.1.3.

Ayant établi un lien entre les réponses diélectriques d'ordre 3 et la longueur de corrélation ℓ_c dans le matériau, la mesure des susceptibilités non linéaires diélectriques est devenue un moyen fiable de réfuter ou plaider en faveur d'une transition thermodynamique, et a ouvert la voie à un intérêt porté désormais vers des mesures de fonctions de réponses d'ordre plus élevé tel que l'ordre 5 de ALBERT et al. [24].

Les prédictions de BOUCHAUD et BIROLI [47] indiquent ainsi qu'en présence d'un point critique la susceptibilité diélectrique d'ordre 3 doit présenter un pic localisé autour de $f/f_\alpha \approx 1$ dont l'amplitude est une loi de puissance de la longueur de corrélation ℓ_c . La présence de ce pic est à mettre en contraste avec ce qui se produit habituellement dans les verres de spin [45], pour lesquels il est remplacé par un plateau basse fréquence dont la hauteur dépend de ℓ_c . Dans le cas des liquides surfondus, la présence du phénomène de reshuffling détruit les corrélations à temps $\gg \tau_\alpha$. Ce reshuffling est lié à l'existence d'une entropie configurationnelle non nulle, qui permet au système de couler à temps longs. Ainsi, à basse fréquence, la réponse singulière disparaît dans les liquides surfondus, car les corrélations sont détruites. Ceci ne se produit pas dans les verres de spins où l'entropie configurationnelle est nulle et où $\chi_3(0) \approx \chi_3(f_\alpha)$ avec $\chi_3(0)$ qui diverge à la température critique T_{SG} [45].

4.2.1 La réponse à la troisième harmonique $\chi_3^{(3)}$

Les efforts expérimentaux de mesure de la réponse diélectrique non linéaire se sont ainsi tout d'abord portés concernant l'ordre 3 vers la réponse à la troisième harmonique $\chi_3^{(3)}$, avec les travaux pionniers de CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52]. En effet, la réponse d'ordre 3 étant la réponse dominante du matériau à la troisième harmonique 3ω , il est théoriquement plus facile de la mesurer que s'il est nécessaire de la distinguer de la réponse linéaire présente à la première harmonique ω .

Le principe de fonctionnement de cette expérience est d'appliquer à l'échantillon de liquide diélectrique surfondu (en l'occurrence, du Glycérol) un champ électrique sinusoïdal alternatif d'amplitude E à fréquence ω et de mesurer la composante à 3ω du courant traversant cet échantillon, et donc de la polarisation se développant en son sein. Des techniques de pont à deux échantillons telles que présentées [56] et développées sous-section 3.3.2 sont utilisées afin de supprimer la réponse linéaire résiduelle due au léger champ électrique à 3ω produit en raison des imperfections de la source de tension (Figure 4.6).

CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] ont montré qu'à la troisième harmonique, la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi_3^{(3)}$, et la susceptibilité adimensionnée associée $X_3^{(3)}$ (qui ne contient plus la dépendance en température due à la réponse triviale du matériau) se comportent bien dans le Glycérol comme attendu dans le cadre d'un comportement critique. En tout premier lieu, $X_3^{(3)}$ présente un pic à $f \approx 0,22f_\alpha$ dont l'amplitude dépend de la température pour redescendre à basse fréquence vers un plateau indépendant de la température. En fonction de la fréquence adimensionnée f/f_α , sa phase ne dépend en revanche pas de la température (c'est ce qu'on appelle le caractère TTS pour Time Temperature Superposition illustré Figure 4.7). L'évolution en température de l'amplitude du pic montre une croissance de la longueur de corrélation ℓ_c associée lorsque la température T diminue (Figure 4.7). Cette croissance reste trop modeste sur l'intervalle de température considéré pour pouvoir estimer observer une divergence de la longueur de corrélation qui serait une preuve directe irréfutable de l'existence d'un point critique. Ceci était prévu étant donné que ces expériences ont été menées à des températures proches de la température conventionnelle de transition vitreuse T_g , c'est à dire très loin de toutes les températures candidates pour la localisation du point

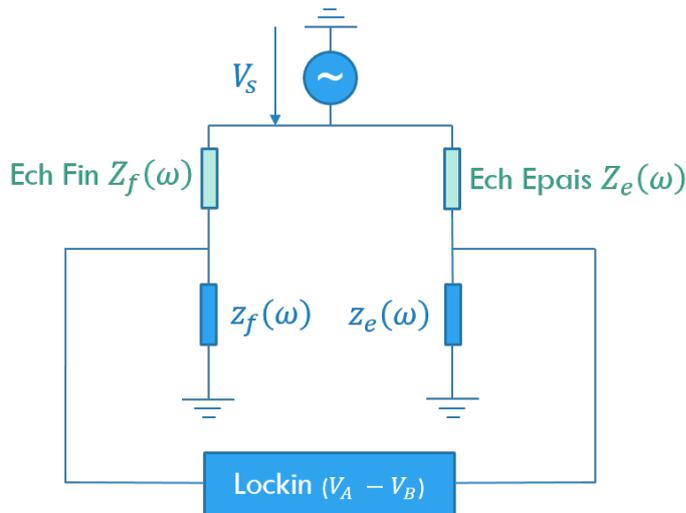


Figure 4.6 – Schéma du pont à deux échantillons utilisé par THIBIERGE et al. [56] (également représenté Figure 3.5) : Deux échantillons d'épaisseur e_{fin} et e_{pais} sont mis en regard dans un dispositif similaire à un pont de Wheatstone. Le courant les traversant est converti en tension et un coefficient de division correspondant au rapport des épaisseurs est appliqué sur l'échantillon fin pour annuler la réponse linéaire en sortie du pont quelle que soit son harmonique.

critique (comme par exemple la température de Kauzmann T_K mise en avant par la théorie RFOT).

Des travaux ultérieurs réalisés par BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] ont mesuré $\chi_3^{(3)}$ sur plusieurs matériaux diélectriques formeurs de verres très différents du point de vue de leur chimie et de leurs propriétés. Ces expériences ont été réalisées au moyen d'un dispositif de mesure de la réponse en temps réel (technique que nous décrivons plus en détails sous-section 3.3.3) dont le concept est l'héritier de celui développé pour les expériences de Hole Burning.

Malgré l'utilisation de principes expérimentaux extrêmement éloignés de ceux utilisés par CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52], BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] parviennent à retrouver des résultats quantitativement extrêmement proches de ceux de CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] en ce qui concerne le Glycérol. Les résultats des expériences menées sur d'autres matériaux avec des résultats tout à fait comparables apportent une forme d'universalité à ces résultats en montrant que des propriétés des matériaux telles que le caractère fort ou fragile du formeur de verre ou encore les détails de la structure chimique du matériau n'ont pas de réelle importance concernant les propriétés de la réponse non linéaire du matériau. Enfin, ils mettent en avant (Figure 4.8) la remarquable correspondance entre l'énergie d'activation apparente et la longueur de corrélation ℓ_c via la relation $\ell_c^3 \propto \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial 1/T}$, où ℓ_c^3 correspondrait au nombre de molécule au sein d'un domaine ordonné si on suppose ces domaines compacts ($d_f = 3$).

4.2.2 La réponse à la première harmonique $\chi_3^{(1)}$

La mesure de la réponse d'ordre 3 à la première harmonique est légèrement plus complexe que celle à la troisième harmonique en raison de la prédominance de la réponse d'ordre 1.

Nous avons déjà mentionné que les techniques de Hole Burning sont essentiellement un

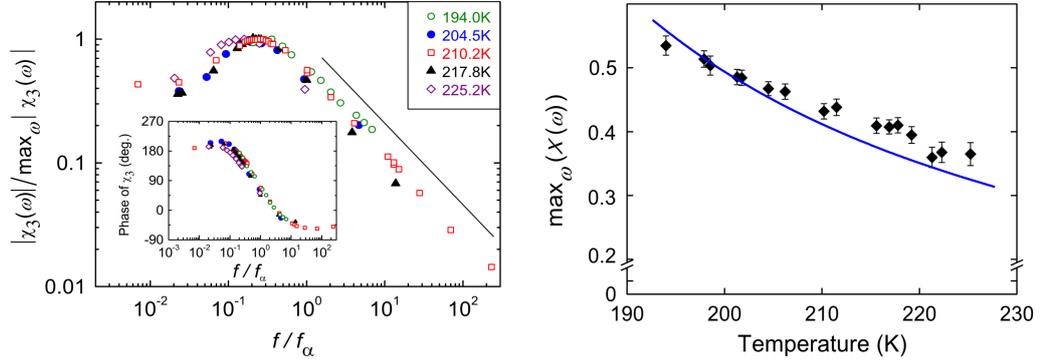


Figure 4.7 – Mesures de la susceptibilité $\chi_3^{(3)}$ réalisées par CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52]. Sur la figure de gauche on constate qu’après renormalisation de la fréquence par la fréquence de relaxation structurale f_α et renormalisation verticale par l’amplitude de $\chi_3^{(3)}$, on retrouve une courbe maîtresse pour $\chi_3^{(3)}$, ce qui signifie que seule l’amplitude du pic compte. La phase se renormalise quant à elle uniquement en fréquence par f_α , ce qui correspond au caractère TTS du matériau. Sur la figure de droite on voit l’évolution de l’amplitude du pic de $\chi_3^{(3)}$ après adimensionalisation pour obtenir $X_3^{(3)}$ et supprimer la dépendance triviale en température. Il ne reste dans cette courbe plus que l’évolution relative de la longueur de corrélation ℓ_c , qui subit une augmentation modeste mais non négligeable.

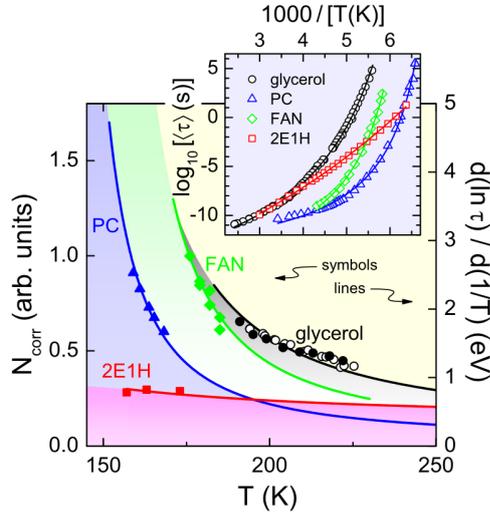


Figure 4.8 – Résultats obtenus par BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] qui montrent à la fois qu’on obtient sur plusieurs matériaux différents des résultats similaires à CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52] et que ces résultats sont en tout point comparables à l’énergie d’activation apparente dans ces matériaux (matérialisée par les lignes), soulignant le lien étroit entre réponses non linéaires et dynamique du matériau.

moyen de mesurer $\chi_3^{(1)}$ par des techniques de réponse temps réel. Ceci est fait en utilisant toujours le même grand signal excitateur mais plusieurs faibles signaux différents au moment de la mesure pour combiner les réponses différentes en post-traitement et en déduire la composante d'ordre 3 de la réponse. Dans la plupart des articles (e.g. [60]), la quantité étudiée est $\frac{3}{4} \text{Im}\{\chi_3^{(1)}\} E^2 / \text{Im}\{\chi_1^{(1)}\}$. Ceci correspond à la variation relative induite par le champ E de la composante en quadrature de la polarisation, laquelle s'exprime comme $\frac{\text{Im}\{P(t)\}}{\epsilon_0 \sin \omega t} = \text{Im}\{\chi_1^{(1)}\} E + \frac{3}{4} \text{Im}\{\chi_3^{(1)}\} E^3$.

Afin de pouvoir utiliser le point de vue BOUCHAUD et BIROLI [47] et y confronter nos résultats expérimentaux, il est nécessaire de pouvoir accéder aux deux composantes de la fonction de réponse $\chi_3^{(1)}$ ainsi qu'à leur évolution en température. S'appuyant sur la maîtrise du dispositif développé par THIBIERGE et al. [56] qui permet de supprimer la réponse du premier ordre (Figure 4.6), BRUN et al. [58] ont montré que la mesure de la réponse à la première harmonique pour $\chi_3^{(1)}$ produit des résultats qualitativement et quantitativement tout à fait comparables à ceux obtenus à la troisième harmonique pour $\chi_3^{(3)}$ (Figure 4.9).

En effet, on retrouve à la première harmonique pour $X_3^{(1)}$ un pic à une fréquence de l'ordre de f_α (bien qu'à plus haute fréquence que pour la troisième harmonique), dont l'amplitude évolue en température. A basse fréquence, un plateau indépendant de la température se forme qui reproduit le plateau basse fréquence attendu pour un gaz de dipôles. La phase reste pour sa part TTS. Enfin, l'évolution en température de l'amplitude des pics est très similaire à celle obtenue en ce qui concerne la troisième harmonique, les légères différences s'expliquant par le fait que la contribution relative de la réponse triviale à la réponse maximale à la première harmonique est bien moindre que dans le cas de la troisième harmonique. Autrement dit, l'évolution en température de l'amplitude de la réponse à la troisième harmonique est entachée d'un biais plus important dû à la présence de la contribution triviale que dans le cas de la première harmonique.

4.2.3 Réponse d'ordre 3 en champ statique

Nous avons déjà expliqué sous-section 3.2.1 qu'en présence de champs E_1 , E_2 et E_3 à pulsations ω_1 , ω_2 et ω_3 , la réponse $\chi_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ se manifesterà à toutes les fréquences positives parmi les valeurs possibles de $\pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$. Dans les paragraphes précédents, nous avons appliqué ce principe en considérant la réponse à un seul champ $E_1 = E_2 = E_3$, avec $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, mais ce principe reste bien plus large que cela.

L'HÔTE et al. [55] ont ainsi mesuré la réponse d'ordre 3 en présence d'un champ statique E_{st} (de pulsation nulle) et d'un champ alternatif E_{ac} à pulsation ω , laquelle présente à ω une composante $\propto E_{st}^2 E_{ac} \chi_{2;1}^{(1)}(\omega) = E_{st}^2 E_{ac} \chi_3(0, 0, \omega)$ (Figure 4.10). Dans la notation $\chi_{2;1}^{(1)}$, l'exposant indique que cette réponse se produit à la première harmonique, et les indices indiquent que deux ordres de cette réponse d'ordre trois correspondent à un champ statique, et un à un champ alternatif. Mesurant cette réponse avec un champ E_{ac} fixé et en faisant varier E_{st} ils ont pu en particulier s'affranchir de tout possible effet dû à la dissipation thermique dans l'échantillon (la dissipation thermique due au champ statique étant négligeable dans ce cas). Afin de réaliser ces mesures de susceptibilité d'ordre 3 à la première harmonique, et de supprimer la réponse d'ordre 1 également présente, le dispositif de pont à deux échantillons développé par THIBIERGE et al. [56] a été utilisé.

L'HÔTE et al. [55] trouvent une réponse très similaire aux autres réponses d'ordre 3 mesurées antérieurement [52, 57, 58], C'est à dire un pic de la réponse adimensionalisée $X_{2;1}^{(1)}$ localisé à une fréquence de l'ordre de f_α , dont l'amplitude évolue en température, et qui retombe à basse fréquence vers un plateau correspondant à la réponse d'un gaz de dipôles de hauteur indépendante de la température (la dépendance triviale en température étant absorbée par

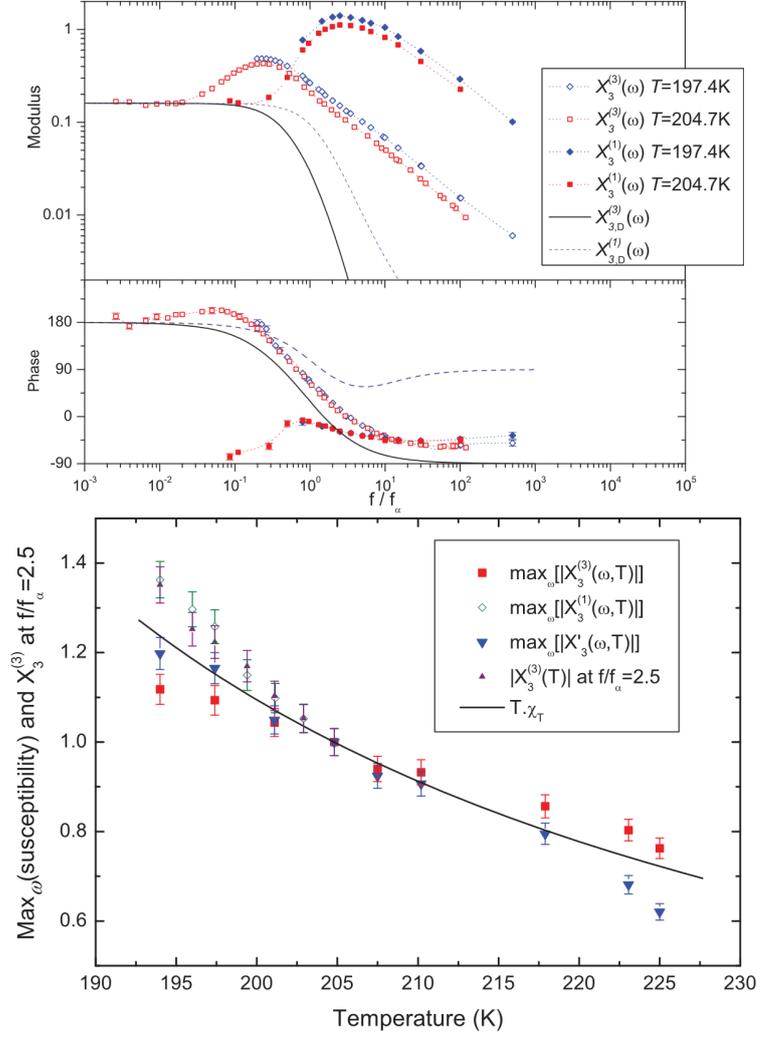


Figure 4.9 – Comparaison de $X_3^{(1)}$ et $X_3^{(3)}$ réalisée par BRUN et al. [58]. Sur la figure du haut, on peut constater que les deux satisfont au critère TTS et présentent des caractéristiques similaires. On note que le plateau de la réponse triviale est commun à toutes les réponses de l'ordre 3. Sur la figure du bas, on constate que l'évolution de la longueur de corrélation ℓ_c mesurée est commune à ces différentes mesures, avec des écarts qui dépendent essentiellement de la méthodologie utilisée pour réaliser la mesure. Ces mesures correspondent également pour la hauteur du pic approximativement à l'évolution de $T\chi_T \approx \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \ln T}$, qui est une autre mesure proposée pour l'évolution de la longueur de corrélation.

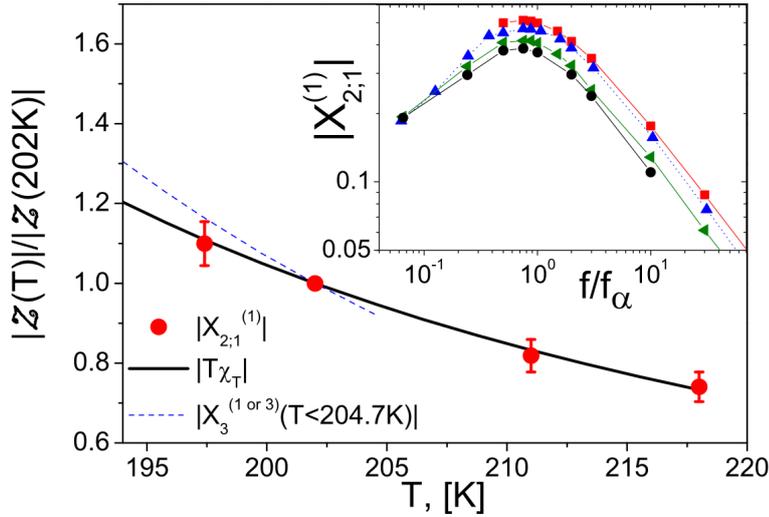


Figure 4.10 – Résultats obtenus par L'HÔTE et al. [55] concernant la réponse non linéaire d'ordre 3 en présence d'un champ statique $\chi_{2;1}^{(1)}$. En incrustation, sont présentées les mesures de réponse adimensionnée, dont on constate qu'elles présentent les caractéristiques habituelles de la réponse d'ordre 3 avec un pic à $f \approx 0,8f_{\alpha}$ et un plateau basse fréquence qui n'est pas précisément mesuré mais qui est compatible avec le plateau de la réponse triviale (que l'on peut retrouver sur les courbes en traits pleins Figure 4.5). La courbe principale montre que l'évolution de la longueur de corrélation mesurée est à nouveau proche de celle mesurée via T_{χ_T} et est donc approximativement compatible avec les autres mesures réalisées, à des questions de méthodologie près.

l'adimensionalisation). La phase est pour sa part indépendante de la température, reflétant le caractère TTS du phénomène à l'œuvre. L'évolution en température de l'amplitude du pic est pour sa part très proche de T_{χ_T} .

4.2.4 Dépendances en température

Sur la Figure 4.10, la dépendance en T de $X_{2;1}^{(1)}$ peut sembler en apparence assez différente des évolutions en températures de $X_3^{(1)}$ et $X_3^{(3)}$ obtenues par CRAUSTE-THIBIERGE et al. [52], BAUER, LUNKENHEIMER et LOIDL [57] et BRUN et al. [58]. Cependant, il faut noter que cette évolution ne prend pas en compte la présence de la contribution triviale indépendante de la température, mais présente en proportions différentes selon l'amplitude du pic de réponse singulière et sa position exacte en fréquence, lesquels varient d'une contribution à l'autre.

Ainsi, les différences entre l'évolution en température de l'amplitude des pics de $X_3^{(1)}$ et $X_3^{(3)}$ est gommée si on considère l'évolution en température de $X_3^{(3)}$ à la fréquence du pic de $X_3^{(1)}$ (Figure 4.9). Ceci se produit alors que l'importance relative de la contribution triviale dans la réponse totale diffère. Ceci s'explique par le fait que la fréquence $f \approx 2,5f_{\alpha}$ est suffisamment élevée pour que cette contribution soit faible.

Dans le cadre des travaux réalisés pour la publication de ALBERT et al. [24] nous avons pu montrer qu'après soustraction de la contribution triviale, prenant en compte une distribution des temps de relaxation obtenue par déconvolution de la réponse linéaire, l'amplitude des pics de $X_3^{(3)}$ passe d'une dépendance en température similaire à $(T_{\chi_T})^{0,6}$ à une dépendance en température variant comme $(T_{\chi_T})^{0,9}$, c'est à dire très proche de ce qui est mesuré par L'HÔTE et al. [55] pour la réponse en champ statique $X_{2;1}^{(1)}$ (Figure 4.10).

On voit ainsi qu'en raison de la présence de contribution triviale dans les signaux de réponse mesurée, la comparaison entre les évolutions en température des différentes réponses est un sujet délicat. En particulier, le mécanisme de reshuffling est un mécanisme très mal connu et peu étudié, la plupart des études se concentrant sur l'évaluation d'un temps typique de reshuffling (le "taux d'échange") sans pouvoir pour autant en déduire comment les contributions triviale et singulière de la réponse s'ajoutent réellement [65, 66, 67].

Malgré ces incertitudes, nous avons précédemment cité de multiples méthodes de comparaisons des évolutions en température des différentes réponses mesurées qui montrent l'existence d'une relation entre ces dernières. Ces comparaisons soulignent la grande similitude entre les évolutions en températures des réponses, ainsi que leur similitude avec celle de la réponse $T\chi_T$ (éventuellement élevée à une certaine puissance proche de 1).

4.2.5 Considérations sur les modèles de réponse non linéaires et limites du Box Model

Les nombreuses propriétés identiques de ces réponses et en particulier leur évolution commune en température reflètent leur origine physique commune. Ceci implique que si un modèle permet d'expliquer l'existence de l'une de ces réponses, il ne peut se dispenser d'expliquer également les autres.

C'est en particulier à ce stade que le Box Model échoue pour la première fois, comme souligné par BRUN et al. [64]. En effet, s'il parvient relativement bien à expliquer quantitativement aussi bien que qualitativement la réponse $\chi_3^{(1)}$, il ne parvient en revanche pas à expliquer quantitativement la réponse $\chi_3^{(3)}$.

Pire encore, la réponse prévue par le Box Model ayant pour origine la puissance dissipée par le champ, sa réponse sous champ statique est complètement négligeable, ce qui est en contradiction non seulement quantitative mais aussi qualitative avec les résultats expérimentaux obtenus par L'HÔTE et al. [55].

L'importance historique du Box Model est qu'il est l'un des premiers modèles de réponse non linéaire prenant en compte l'hétérogénéité de la dynamique. Sans ce modèle, il n'y aurait pas eu de cadre interprétatif des mesures de Hole Burning, et ces dernières n'auraient pas pu constituer des éléments en faveur de l'hétérogénéité de la dynamique. Il ne peut en revanche pas constituer un modèle réaliste de la réponse non linéaire de la transition vitreuse et appelle par ce fait à la création de modèles permettant à la fois de reproduire les caractéristiques principales du Box Model, mais aussi les caractéristiques expérimentalement mises en évidence que le Box Model ne parvient pas à expliquer, tout en fournissant un cadre interprétatif physiquement réaliste.

4.3 Le Toy Model de Ladieu, Brun et L'Hôte [53]

4.3.1 Motivation du Toy Model

Suite à la prédiction très générale réalisée par BOUCHAUD et BIROLI [47] en utilisant une analogie avec les verres de spin, LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] ont souhaité construire un modèle le plus simple possible permettant de reproduire la phénoménologie décrite tout en permettant de calculer de manière exacte les réponses attendues.

Le Toy Model de LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] doit son nom au fait qu'il n'a pas l'ambition initiale de produire une prédiction réaliste quantitative des réponses non linéaires, mais plutôt de permettre d'illustrer qualitativement comment l'existence de domaines amorphes de

taille croissante lorsque la température diminue, permet de produire le type de réponses non linéaires observées. Cependant, nous verrons que les prédictions de ce Toy Model permettent en fait dans de nombreux cas de reproduire les réponses observées de manière quantitativement raisonnable.

4.3.2 Principe et fonctionnement du Toy Model

Le principe du Toy Model est de considérer que le matériau est constitué d'un ensemble de régions compactes de taille N_{corr} , ayant chacune un temps de relaxation τ . Chacune de ces régions évolue entre deux états de polarisation opposée faisant un angle respectif θ_1 et $\theta_1 + \pi$ avec le champ électrique $E \cos(\omega t)$ appliqué (ou tout forme appropriée du champ électrique). Chaque région étant amorphe, on considère que les dipôles sont orientés aléatoirement, résultant en un moment dipolaire total $\mu = \sqrt{N_{corr}} \mu_{molec}$ où μ_{molec} est le moment dipolaire moléculaire. Chaque région a ainsi une contribution $\pm n_i \mu \cos(\theta_1)$ à la polarisation totale avec n_i la population de l'état i et le signe opposé entre les deux états. Enfin, l'évolution entre ces deux états se fait dans un puits de potentiel d'asymétrie Δ par des sauts thermiquement activés.

On peut alors facilement dérouler le calcul de la réponse en polarisation à différents ordres de la réponse non linéaire. On intègre sur les valeurs possibles de θ_1 pour obtenir la réponse non pas seulement d'une région mais de tout le matériau (ce qui permet par exemple aux réponses paires de disparaître). Étant admis que le matériau relaxe de manière inhomogène, il faut évidemment intégrer sur la distribution des temps de relaxation pour reproduire la bonne phénoménologie (sinon, on trouve un spectre de Debye pour $\chi_1^{(1)}$). Cette distribution peut être obtenue par déconvolution de la réponse linéaire observée expérimentalement, ce qui a alors des conséquences pour toutes les réponses non linéaires. Enfin, on peut introduire des raffinements tels que considérer qu'il y a une distribution des asymétries au sein du matériau, ou même considérer que le nombre de molécules N_{corr} impliqué dans les régions est un nombre moyen et qu'il existe une distribution associée.

A part le fait que $\mu \propto \sqrt{N_{corr}}$, le second ingrédient clé de ce toy model est l'implémentation du phénomène de reshuffling. Bien que celui-ci soit mal compris et peu étudié, dans le cadre de l'interprétation du Toy Model, c'est le passage qu'il induit de la réponse triviale d'un gaz de dipôles à la réponse singulière des régions de tailles N_{corr} qui génère la présence de pics dans les réponses non linéaires. On implémente ce phénomène de reshuffling au moyen d'une équation phénoménologique disant que la susceptibilité triviale $X_{n, triv}^{(k)}(f)$ d'un gaz de dipôles et la susceptibilité singulière $X_{n, sing}^{(k)}(f)$ se combinent via l'équation $X_{n, tot}^{(k)}(f) = p(f) X_{n, sing}^{(k)}(f) + (1 - p(f)) X_{n, triv}^{(k)}(f)$. Ici, $p(f)$ est une fonction de répartition associée au temps de vie des corrélations et indiquant quelle fraction du matériau répond de manière triviale ou singulière à l'échelle de fréquence f . LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] propose d'utiliser comme fonction de répartition $p(f) = \exp\left(-\frac{f_{ex}}{f}\right)$ et le reshuffling est ainsi associé à un temps caractéristique $\tau_{ex} = \frac{1}{f_{ex}}$ de vie des corrélations vitreuses. En vertu des travaux existants sur le reshuffling, on choisit $\frac{f_{ex}}{f}$ indépendant de T .

On peut ainsi voir la courbe caractéristique des susceptibilités non linéaires du Toy Model comme composées de deux éléments. L'un correspond à la réponse triviale à basse fréquence pour laquelle l'amplitude de $X_{n, triv}^{(k)}$ est indépendante de la température tandis que l'autre est dû à la dynamique des N_{corr} molécules présentes dans le double puits. $X_{2n+1, sing}^{(k)}$ pour sa part évolue en température avec N_{corr}^n . On constate ainsi que le nombre de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmentant lorsque la température diminue, il existe nécessairement une température où $X_{n, sing}^{(k)} > X_{n, triv}^{(k)}$ et où il y a, grâce au phénomène de

reshuffling qui fait disparaître $X_{n, sing}^{(k)}$ à basse fréquence, apparition puis développement d'un pic de susceptibilité à mesure que la température diminue.

4.3.3 Portée et limitations du Toy Model

De manière très générale, et indépendamment du degré de raffinement choisi pour représenter ce modèle, il permet de reproduire les prédictions de BOUCHAUD et BIROLI [47], à savoir l'existence d'un pic de réponse non linéaire à une fréquence de l'ordre de la fréquence caractéristique de relaxation f_α qui correspond à l'échelle caractéristique de la distribution des temps de relaxation dans le matériau (et dépend fortement de la température). Ce pic localisé en f/f_α est prédit comme ayant une amplitude proportionnelle à N_{corr}^k à l'ordre $2k+1$ (ou à sa moyenne le cas échéant), en suivant les lois d'échelle présentées sous-section 3.1.4. Enfin, la réponse singulière ainsi obtenue présente naturellement un caractère TTS.

Le fait que ce modèle permette naturellement de reproduire l'ensemble des lois d'échelles attendues et observées pour les réponses non linéaires dans le cas de la transition vitreuse est un premier point extrêmement encourageant le concernant. Non content de permettre de reproduire qualitativement les réponses non linéaires d'ordre 3 observées, ce modèle permet de bien les reproduire quantitativement à condition de faire la concession de changer la valeur de N_{corr} à T donnée en fonction de l'harmonique observée (section 4.2 et section 4.3). Les deux autres paramètres du modèle $\delta = \tanh \frac{\Delta}{2k_B T}$ et $\frac{f_{ex}}{f_\alpha}$ ne changent en revanche ni en fonction de l'harmonique ni en fonction de T .

Cependant, LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] notent que les réponses peuvent changer significativement si on choisit d'utiliser une distribution des asymétries réduites δ . On peut alors imaginer que le choix d'une distribution appropriée ainsi que de ses différents moments pourrait permettre d'obtenir de manière cohérente les différentes fonctions de réponse avec un unique jeu de paramètres. Le coût serait alors un nombre accru de paramètres à choisir dans le modèle, et il serait donc souhaitable d'apporter une justification supplémentaire aux choix effectués, sans quoi le nombre de paramètres libres trop important pourrait devenir rédhibitoire.

Une question que nous avons soulevée maintes fois déjà au sein même de ce chapitre et qui reste d'actualité est celle du phénomène de reshuffling. En effet, pouvoir prendre en compte ce phénomène est un ingrédient essentiel de ce modèle. La question la plus épineuse reste le choix de pondération. Le choix proposé par LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] d'utiliser une pondération exponentielle de type $p(\omega) \propto \exp\left(-\frac{1}{\omega\tau_{ex}}\right)$ pourrait être remis en question. Il existe de manière générale peu d'études concernant ce phénomène et tout ce qui l'entoure reste une question largement ouverte.

ALBERT et al. [24] a mis en avant le fait que les régions au sein desquelles l'ordre se développe à l'approche de la transition thermodynamique supposée exister ne sont pas nécessairement des domaines compacts contrairement à ce qui a été supposé par LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] au moment de l'élaboration du Toy Model. Cependant, il est assez facile de remplacer N_{corr} par ℓ_c^{df} et de réaliser les quelques autres ajustements qui permettent très simplement de fractaliser ce modèle et de rendre compte du cas où les régions ne sont pas compactes.

Une question qui reste ouverte est celle du choix de n'utiliser que deux états de polarisation opposée, alors qu'il aurait été possible d'utiliser des états plus nombreux et/ou avec des angles de polarisation différents. Dans le cadre de leur Toy Model, et toujours dans le souci de faire un modèle le plus simple possible, LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] ont choisi cette configuration car elle est celle qui met en jeu le moins de paramètres libres. La question du comportement de ce modèle si on choisit de varier ces paramètres reste largement ouverte, même si on ne s'attend pas à observer des comportements qualitativement différents [68].

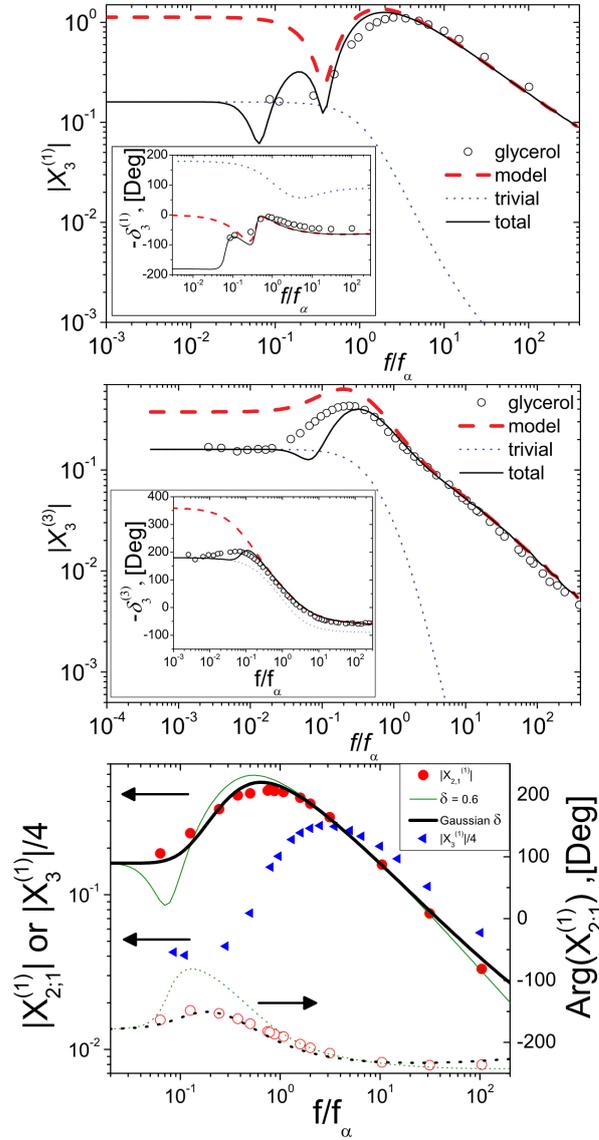


Figure 4.11 – Résultats obtenus par LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] (figures du haut et du milieu) et L'HÔTE et al. [55] (figure du bas) sur la comparaison aux résultats expérimentaux des prédictions du Toy Model de LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53]. A gauche et au centre et à droite, les prédictions du Toy Model pour les réponses respectives $X_3^{(1)}$, $X_3^{(3)}$ et $X_{2,1}^{(1)}$ sont comparées aux résultats expérimentaux sur le Glycérol (Les inserts représentent les phases mesurées ainsi que celles prédites par le toy model). Il faut comparer aux résultats expérimentaux la courbe continue noire de réponse "totale" qui est toujours prise avec un paramètre $\delta = 0,6$ et des valeurs de N_{corr} variables. A titre illustratif, L'HÔTE et al. [55] présentent dans la figure du bas une courbe obtenue en utilisant une distribution gaussienne de δ . Ils remarquent en outre que les paramètres de la distribution gaussienne utilisée sont identiques à l'un des jeux de paramètres optimaux pour une distribution gaussienne de delta obtenus par LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53].

4.3.4 Conclusion sur le Toy Model

Ainsi, le Toy Model de LADIEU, BRUN et L'HÔTE [53] a le mérite via un modèle extrêmement simplifié de prévoir qualitativement toutes les réponses non linéaires mesurées à ce jour, qu'il s'agisse de de réponses d'ordre 3, de réponses d'ordre 5, ou même de réponses en présence de champ statique. Il reproduit en particulier l'ensemble des lois d'échelles attendues et mentionnées dans le cas à fréquence nulle sous-section 3.1.4. Il ne reproduit en revanche quantitativement les réponses d'ordre 3 qu'à condition de choisir une valeur de N_{corr} différente pour chaque fonction de réponse d'ordre 3 distincte, mais il laisse une marge de manœuvre suffisante pour le raffiner en ajoutant des paramètres appropriés qui pourraient permettre de reproduire toutes ces réponses avec un unique jeu de paramètres.

Au final, ce modèle initialement construit uniquement à but illustratif est un modèle qui possède de nombreux mérites pour la modélisation des réponses non linéaires diélectriques des liquides surfondus. Il rend compte au même titre que le Box Model de l'aspect inhomogène de la physique sous-jacente et fournit un cadre simple permettant de manière quantitative d'anticiper la réponse du matériau à partir de paramètres physiques raisonnables et laisse une grande latitude pour pouvoir être raffiné.

Toutes ces caractéristiques permettent d'en faire un très bon successeur au Box Model qui, s'il permet de calculer la réponse d'ordre 3 à la première harmonique du matériau en prenant en compte l'hétérogénéité des temps de relaxation, ne parvient plus à reproduire les observations dès que l'on étudie d'autres réponses non linéaires. Qui plus est, ce Toy Model met en jeu des hypothèses physiquement réalistes, alors que le Box model est contraint de supposer que la chaleur dissipée par le champ reste piégée pour des temps anormalement longs sur des régions microscopiques (< 10 nm).

4.4 Réponse non linéaire et Vieillessement

Une seconde prédiction de BOUCHAUD et BIROLI [47] qui a fait l'objet de moins d'études concerne la réponse non linéaire en régime de vieillissement. Dans ce régime de réponse, on se place à une température généralement inférieure à la température conventionnelle de transition vitreuse T_g . Le matériau met alors des temps très longs à atteindre l'équilibre, qu'il atteint via ce que l'on appelle un régime de "vieillessement", car toutes les propriétés du système dépendent du temps t_a écoulé depuis que la température $T < T_g$ a été stabilisée. La prédiction de BOUCHAUD et BIROLI [47], très similaire dans sa formulation à celle réalisée à l'équilibre, concerne l'évolution en temps de la réponse non linéaire d'ordre 3 dans ce régime où toutes les propriétés dépendent de t_a .

Ils ont établi des lois d'échelle permettant de relier la longueur de corrélation au sein du matériau et son évolution dans le temps à la réponse non linéaire d'ordre 3. On peut reformuler leur prédiction de la manière suivante :

$$\chi_3(\omega, t_a) = Z [T_{eff}(\tau_\alpha(t_a))] \ell_c(t_a)^{2d_f-d} \mathcal{H}(\omega\tau_\alpha(t_a))$$

où $\chi_3(\omega, t_a)$ est la réponse d'ordre 3 en vieillissement, en présence d'un champ à pulsation ω et mesurée après un temps de vieillissement t_a . $Z[T]$ est un facteur dimensionnel dépendant de la température et correspondant à la dépendance triviale de la réponse en température. Il correspond au facteur dimensionnel identifié sous-section 3.1.4.

A un temps t_a donné, on constate que la réponse linéaire (et en particulier χ_1'' qui permet normalement de déterminer le temps caractéristique de relaxation structurale $\tau_\alpha(T)$) présente une réponse différente de celle qu'elle devrait avoir à la température T réelle du matériau. Le spectre $\chi_1''(\omega, t_a)$ se comporte comme si il y avait un τ_α différent, qui correspond donc à

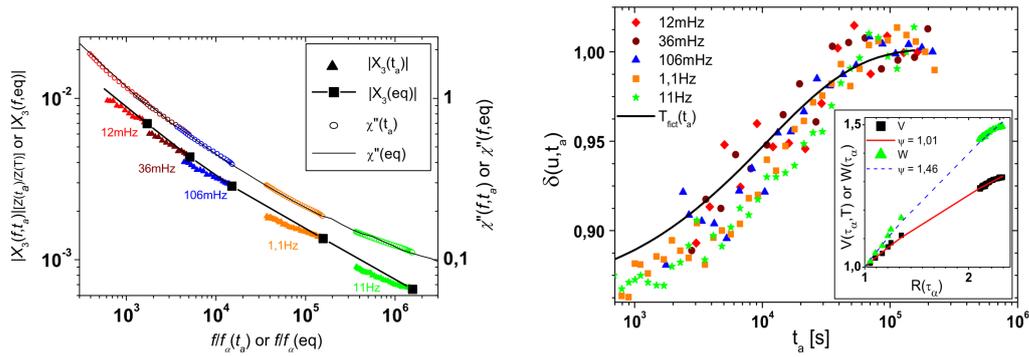


Figure 4.12 – La réponse d'ordre 3 en régime de vieillissement mesurée par BRUN et al. [69]. Sur la figure de gauche, là où le vieillissement de la réponse linéaire s'explique comme une variation de température effective au cours du temps, cette même variation de température effective ne permet pas d'expliquer entièrement l'évolution temporelle de la réponse d'ordre 3. Sur la figure de droite, cet écart à l'évolution attendue de la réponse d'ordre 3 permet d'obtenir l'évolution relative de N_{corr} qui évolue vers sa valeur d'équilibre au cours du vieillissement du matériau en suivant une courbe universelle.

une unique température effective $T_{eff}(\tau_\alpha(t_a))$ dépendante du temps. Cette température effective tendra naturellement vers la température réelle à l'équilibre, qui sera atteinte lorsque $t_a \gg \tau_\alpha(T)$. $\mathcal{H}(\omega\tau)$ est une fonction de forme qui dépend du temps via la dépendance en temps de τ_α mais est indépendante du temps une fois cette mise à l'échelle effectuée.

Ceci permet de définir la réponse du matériau comme régie par une température effective dépendant du temps et BRUN et al. [69] montrent que cette modélisation reflète bien l'évolution en vieillissement de la réponse linéaire du matériau. En revanche, en ce qui concerne la réponse d'ordre 3, BRUN et al. [69] montrent que ce vieillissement "trivial" n'est pas suffisant pour expliquer son évolution en temps et qu'il faut faire intervenir l'évolution de la longueur de corrélation ℓ_c au cours du vieillissement pour expliquer son évolution. Ils montrent d'ailleurs qu'en renormalisant les réponses non linéaires des séquences de vieillissement à différentes fréquences en fonctions des mesures à l'équilibre, on obtient en fonction de la durée de vieillissement t_a une courbe maîtresse qui correspond à l'évolution de la longueur de corrélation $\ell_c(t_a)$ pour tendre vers sa valeur d'équilibre lorsque $t_a \gg \tau_\alpha(T)$ (Figure 4.12).

Les travaux de BRUN et al. [69] ont ainsi permis de montrer à l'aide des prédictions de BOUCHAUD et BIROLI [47] que dans le régime de vieillissement, il y a une évolution de la longueur de corrélation au cours du temps pour tendre vers une valeur d'équilibre qui correspond à ce qui est mesuré dans les mesures de réponse non linéaire à l'équilibre classiques. Des lois d'échelle similaires à celles applicables dans ce cadre sont alors utilisées pour distinguer les effets de vieillissement "triviaux" de l'évolution de la taille des régions ordonnées en elles mêmes.

4.5 Susceptibilité non linéaire d'ordre 3 en pression

L'ensemble des travaux précédents sur la réponse non linéaire diélectrique des liquides surfondus s'intéresse à la température comme paramètre de contrôle de ces matériaux. Un second paramètre de contrôle qui peut être envisagé est la pression.

C'est à cette question que se sont intéressés CASALINI, FRAGIADAKIS et ROLAND [70], étudiant l'évolution de la réponse diélectrique d'ordre 3 en variant à la fois température et

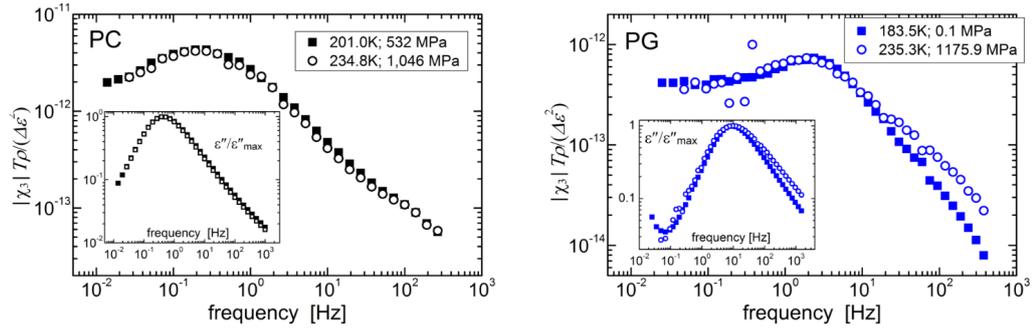


Figure 4.13 – CASALINI, FRAGIADAKIS et ROLAND [70] illustrent sur le Propylène Carbonate et le Propylène Glycol que pour des jeux (T_1, P_1) et (T_2, P_2) de températures et pressions différentes, si pour les temps de relaxation structuraux, on a $\tau_\alpha(T_1, P_1) = \tau_\alpha(T_2, P_2)$, alors la réponse d'ordre 3, $X_3^{(3)}$, est identique. Ceci implique que la longueur de corrélation ℓ_c n'est pas liée au paramètre température T ou au paramètre pression P , mais au temps de relaxation $\tau_\alpha(T, P)$.

pression. En particulier, ils se sont intéressés au rôle du temps de relaxation structurale $\tau_\alpha(T, P)$ et à son lien avec la longueur de corrélation au sein du matériau.

Pour ce faire, ils ont mesuré le spectre de la susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 3 à la troisième harmonique $\chi_3^{(3)}$ ainsi que le spectre de la réponse linéaire $\chi_1^{(1)}$ à de multiples pressions et températures. Utilisant le spectre de la réponse linéaire (pour être précis le maximum de sa partie imaginaire) pour mesurer le temps de relaxation structurale τ_α , ils ont pu porter l'amplitude de la partie singulière de la susceptibilité non linéaire adimensionnée $X_3^{(3)}$ en fonction de τ_α .

Les résultats qu'ils ont obtenus suggèrent que si $\tau_\alpha(T_1, P_1) = \tau_\alpha(T_2, P_2)$, alors les longueurs de corrélations ℓ_c dans les échantillons seront identiques (Figure 4.13). Autrement dit, la longueur de corrélation $\ell_c(\tau_\alpha)$ dépend uniquement du temps de relaxation structural $\tau_\alpha(T, P)$ et non pas directement de la température ou de la pression.

Ils illustrent ceci de manière particulièrement saisissante sur le spectre complet à deux jeux de (T, P) différents pour du Propylène Carbonate et du Propylène Glycol, ainsi que dans le cas du Propylène Carbonate sur le maximum de $X_3^{(3)}$ à de nombreux jeux de paramètres différents, bien que leurs données soient moins convaincantes dans le cas du Propylène Glycol.

Les mesures réalisées par CASALINI, FRAGIADAKIS et ROLAND [70] suggèrent ainsi fortement que la température et la pression ne sont pas directement impliquées dans la variation de la longueur de corrélation $\ell_c(\tau_\alpha)$ du matériau, mais qu'elles le sont uniquement par le biais des variations du temps de relaxation structural $\tau_\alpha(T, P)$. Par ailleurs, CASALINI, FRAGIADAKIS et ROLAND [70] illustrent de manière particulièrement spectaculaire que, malgré des variations considérables des paramètres (T, P) , la réponse non linéaire adimensionnée $X_3^{(3)}$ est identique si τ_α (et donc $\ell_c(\tau_\alpha)$) est fixé, validant ainsi les lois d'échelle mises en place par BOUCHAUD et BIROLI [47] et rappelées sous-section 3.1.4.

Chapitre 5

La cinquième harmonique

Dans ce chapitre, nous nous allons décrire de manière détaillée le dispositif expérimental mis en œuvre pour mesurer les signaux à la cinquième harmonique. Nous discuterons des différents effets pris en compte pour nous assurer de la validité de notre mesure, des protocoles expérimentaux et du traitement fait des données. Nous verrons également quels sont les résultats obtenus et comment nous les interprétons, en accord avec les éléments théoriques donnés dans les chapitres précédents.

5.1 Le dispositif expérimental

Cette première section décrira les différents éléments qui composent le dispositif expérimental, leurs objectifs et leurs fonctionnements. Ces éléments sont constitutifs du dispositif expérimental représenté Figure 5.1, que nous présenterons de manière détaillée par la suite.

Ce montage est basé sur la technique du pont à deux échantillons développée par THIBIERGE et al. [56]. Une cellule contenant deux échantillons (des couples d'électrodes permettant d'appliquer un champ électrique sur une épaisseur donnée du matériau à étudier) est placée dans un cryostat et permet de contrôler finement la température de ces échantillons proche de leur température de transition vitreuse. Ces échantillons sont utilisés comme générateurs de courants alternatifs non linéaire en leur appliquant un champ électrique alternatif à une pulsation ω bien déterminée. Les signaux sont ensuite convertis en tension et une série de filtres vient supprimer les signaux présents à des harmoniques qu'on ne souhaite pas étudier (1ω et 3ω), afin d'éviter des complications que nous détaillerons plus loin. Enfin les signaux sont mesurés par plusieurs amplificateurs à verrouillage de phase, des dispositifs capables de mesurer finement l'amplitude et le déphasage du signal à une harmonique très précise.

Les résultats des mesures sont ensuite retraités pour permettre l'exploitation du fait qu'on a utilisé deux échantillons d'épaisseurs différentes en supprimant les vestiges de la réponse linéaire, ce qui permet aussi, grâce à la combinaison des signaux mesurés, de supprimer les imperfections de la source aux fréquences où se trouve le signal que l'on souhaite mesurer.

5.1.1 Les échantillons

Partie la plus essentielle du dispositif expérimental, la constitution des échantillons en elle-même est relativement peu complexe.

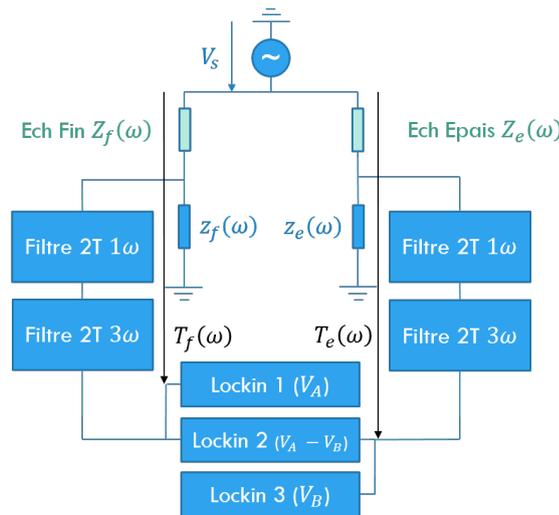


Figure 5.1 – Le montage utilisé : Deux échantillons d'épaisseur différente et d'impédance respective Z_f et Z_e génèrent chacun une réponse en courant. Celle-ci est transformée en potentiel dans les impédances de mesure z_f et z_e puis filtrée afin de la débarrasser des signaux harmoniques indésirables avant que l'acquisition soit réalisée. Ce filtrage permet d'éviter que des signaux harmoniques soient générés par les non linéarités du dispositif de mesure. Les transmissions globales des deux branches du dispositif de mesure sont appelées T_A et T_B et dépendent fortement de la fréquence en raison de la réponse caractéristique des filtres.

Les échantillons en eux mêmes sont composés de Glycérol extrêmement pur afin d'avoir les propriétés les mieux contrôlées possible. Ainsi que représenté Figure 5.2, ce Glycérol est pris entre deux électrodes en acier, maintenues parallèles et séparées par une épaisseur prédéterminée au moyen d'une couronne en Mylar servant d'espaceur. L'espace central de cet espaceur, dans lequel se trouve l'échantillon, est un disque de diamètre 16 mm. Les électrodes en acier sont polies afin de présenter peu d'aspérités et de repousser ainsi la limite de champ qui peut être appliqué entre les deux électrodes avant qu'un claquage ne survienne.

Concernant l'épaisseur des échantillons, plusieurs séries de mesures ont été réalisées sur ce dispositif expérimental, faisant usage de deux jeux d'échantillons différents. La plupart des mesures présentées dans ce chapitre font usage d'un échantillon fin de 14,48 μm ou de 14,15 μm et d'un échantillon épais de 27,34 μm ou de 26,25 μm respectivement.

Afin de limiter au maximum le risque de court-circuit ou de défaut dans les mesures dûs à des poussières conductrices, les échantillons sont montés en salle blanche dans la cellule que nous décrirons ci-après, et les électrodes sont nettoyées sous pression d'eau et séchées sous jet d'azote juste avant montage.

5.1.2 La cellule

La cellule (Figure 5.3) est un contenant spécifiquement conçu pour la réalisation de ponts à deux échantillons lors des travaux de doctorat de CRAUSTE-THIBIERGE [15]. Elle est conçue pour permettre le montage des échantillons puis leur assurer des conditions environnementales optimales au cours des campagnes expérimentales (Voir plans de la cellule Figure 5.4).

En particulier, l'environnement thermique des échantillons est d'une importance primordiale. La cellule est conçue pour permettre une trempe et un réchauffage rapide des échantillons afin d'éviter autant que possible leur cristallisation. Durant les périodes de mesures, la cellule

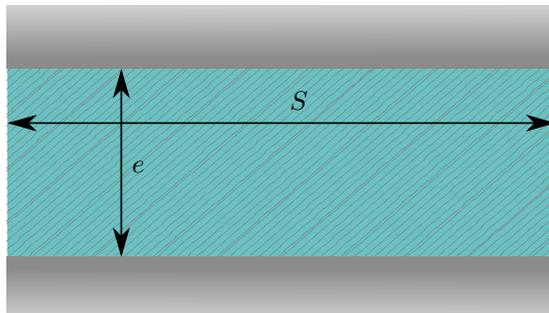


Figure 5.2 – Schéma de l'échantillon (également représenté Figure 3.2) : Une couche d'épaisseur e du matériau étudié est prise entre deux plaques métalliques de surface S .



Figure 5.3 – La cellule à 2 échantillons utilisée en place dans le cryostat ouvert. Les câbles coaxiaux cuivrés acheminent les signaux des électrodes jusqu'aux connecteurs situés à l'extérieur du cryostat. Les câbles blancs connectent les thermomètres CERNOX au dispositif de contrôle de la température tandis que les câbles rouges acheminent le signal de puissance à la résistance située sous le corps de la cellule pour ajuster la température. Une tresse de cuivre relie la base de la cellule à la platine 4 K du cryostat.

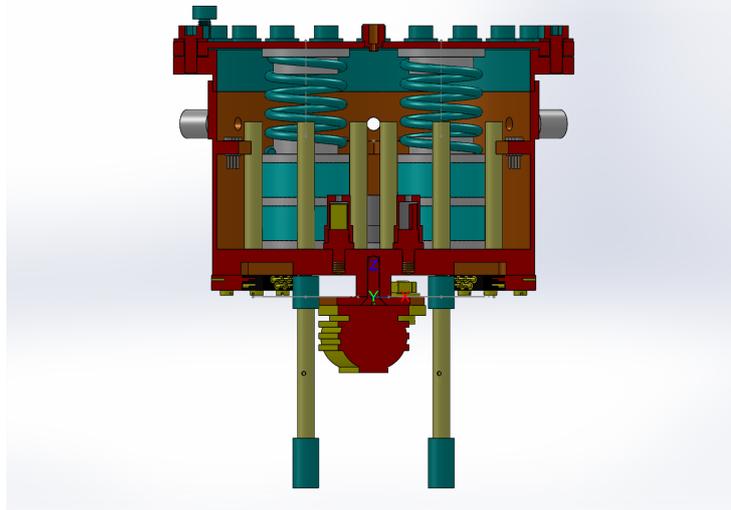


Figure 5.4 – Vue en coupe de la cellule à 2 échantillons utilisée. Les pieds en fibre de carbone, bon isolant thermique, permettent de forcer le flux thermique à passer par le chemin prévu à cet effet. La résistance située sous la cellule permet d’apporter une dissipation thermique variable pour ajuster la température par équilibre avec le flux thermique passant par le cordon de cuivre fixé à la base de la cellule. La base de la cellule en cuivre est la référence thermique. L’un des thermomètres est directement fixé dessus. Un fin ($\approx 30\ \mu\text{m}$) disque de Kapton isole électriquement les électrodes de la base de la cellule tout en permettant un contact thermique maximal et donc une bonne adéquation entre la température de l’échantillon et celle de la cellule. En haut des échantillons, des rondelles en plastique isolent l’électrode supérieure et les ressorts présents pour assurer une bonne stabilité mécanique de l’ensemble en conjonction avec des colonnes de centrage des échantillons également en plastique. Un tuyau fixé sur le couvercle supérieur de la cellule permet l’introduction d’un gaz inerte pour venir mettre en pression la cellule hermétiquement fermée de telle sorte que la pression à 200 K soit équivalente à la pression atmosphérique. Ce tuyau est ensuite scellé par soudure. Les signaux électriques sont acheminés par le cryostat jusqu’à des contacteurs qu’on peut voir fixés à la base de la cellule. Des fils passent ensuite par les gaines localisées sur les côtés de la cellule (hermétiquement scellées par une résine) pour conduire les signaux électriques jusqu’à des contacteurs situés à l’intérieur de la cellule, le long de la paroi. Les électrodes des échantillons sont ensuite branchées sur ces contacts. La Figure 6.1 permet de mieux se rendre compte de la disposition globale des éléments, et en particulier du cheminement électrique dans le cadre de la cellule à 4 échantillons, très similaire.

doit permettre d'assurer un contrôle aussi précis et stable que possible de la température au sein des échantillons. Ces fonctions sont assurées par plusieurs éléments :

- La présence d'un cordon de cuivre (extrêmement bon conducteur de chaleur) reliant la platine porte échantillon du cryostat (≈ 4 K) à une impédance thermique en laiton située à la base de la cellule. La géométrie de cette pièce est calculée de façon à ce que sa conductance thermique reste suffisamment faible pour que la puissance dissipée nécessaire pour assurer une température stable reste accessible à notre instrumentation (voir ci-après). Elle est également calculée pour que sa conductance thermique soit suffisamment élevée pour permettre une trempe rapide de l'échantillon lors de la descente en température et résulte donc d'un compromis entre ces deux injonctions contradictoires.
- La présence sur la base de la cellule d'une résistance permettant d'apporter un flux de chaleur contrôlé, aussi près que possible des échantillons, permet d'ajuster au mieux la température au sein des échantillons et d'assurer sa stabilité. Cette puissance dissipée vient compenser la chaleur évacuée via le contact thermique avec le cryostat.
- Un contact thermique maximal est assuré entre l'électrode basse de l'échantillon et la base de la cellule par l'utilisation d'un très fin disque de Kapton ($30\ \mu\text{m}$) comme isolant électrique et la maximisation de la surface de cette interface (c.f. Figure 5.4). Minimiser cette résistance thermique permet de diminuer les temps caractéristiques d'équilibrage de la température dans l'échantillon et donc de mieux la contrôler. Ceci permet également de limiter l'impact de la puissance dissipée dans l'échantillon sur sa température.
- Un thermomètre situé sur la base de la cellule permet de connaître la température au plus près des échantillons en termes de chemin thermique. Et ainsi de pouvoir réguler le flux de chaleur injecté dans la cellule.

Une autre fonctionnalité que doit évidemment assurer la cellule est la connexion électrique des échantillons aux dispositifs du cryostat et une protection contre les contacts électriques non désirés. Pour ce faire, des connecteurs sont installés sur la cellule, qui correspondent aux connecteurs du cryostat et rentrent via des passages étanches à l'intérieur de la cellule pour rejoindre d'autres connecteurs. Ensuite, les électrodes des échantillons sont reliées individuellement aux connecteurs internes en prenant garde d'assurer un espacement maximal entre les fils des électrodes correspondantes. On prend également garde à ce que ces fils ne rentrent pas en contact avec le métal de la paroi de la cellule. Pour ce qui est de l'isolation électrique entre les électrodes et la cellule, une fine plaque de Kapton ($\approx 30\ \mu\text{m}$) est introduite dans la colonne assurant le contact thermique, et un compromis entre résistance électrique et thermique à la masse. L'électrode supérieure est pour sa part reliée au couvercle par un ressort venant mettre l'échantillon en compression. L'isolation électrique est alors assurée par la présence d'un disque de plastique entre l'électrode et le ressort.

Ainsi que mentionné précédemment, des ressorts viennent mettre en compression les échantillons. La force appliquée, d'environ $1,3\ \text{kg}$ [15] permet d'améliorer la stabilité mécanique des échantillons. En particulier, elle vient accélérer et fiabiliser leur mise en place lors du montage.

Enfin, on s'assure que la pression de gaz à l'intérieur de la cellule soit proche de $1\ \text{bar}$ à froid, malgré la contraction des matériaux et des gaz lors de la descente en température. Ceci permet de s'assurer que les propriétés diélectriques du Glycérol sont bien connues et que les gaz dissous dans le Glycérol ne subissent pas de démixion, ce qui pourrait former des bulles dans l'échantillon. Pour ce faire, on met l'intérieur de la cellule sous pression d'azote à $2\ \text{bar}$ lors de sa fermeture, puis on assure l'étanchéité du dispositif.

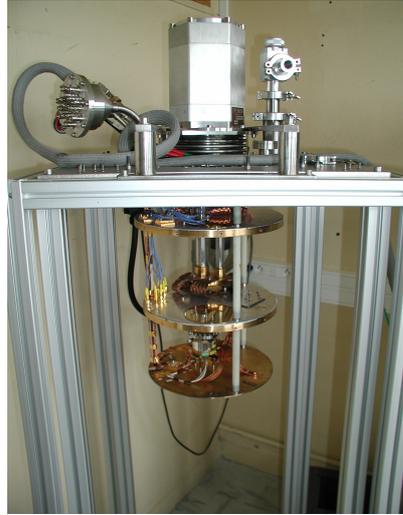


Figure 5.5 – Photo du cryostat avant fermeture. En haut à gauche se trouve l’olive de connexion électrique qui est reliée, via les connecteurs de la cellule, aux électrodes des échantillons. Au centre se trouve la tête froide cryogénique, alimentée en hélium sous pression et dans laquelle se déroule la détente du gaz qui sert de source froide pour le cryostat. La plateforme porte échantillon inférieure est refroidie à 4 K, de même que la plateforme froide intermédiaire qui porte aussi le premier bouclier thermique (non présent sur cette image). La plateforme supérieure est à 50 K et sert de support au second bouclier thermique. Le tout est contenu dans une chambre à vide (fixée sur le châssis supérieur). Le connecteur pour la pompe à vide est situé en haut à droite de l’image. La tête froide est alimentée en gaz, comprimé et refroidi par le cryogénérateur situé dans la pièce voisine. La gaine grise localisée en haut du châssis contient les connecteurs pour les sondes en température ainsi que le circuit de puissance de contrôle de la température de la cellule. Ces fils sont regroupés et blindés dans la gaine grise afin d’éviter la propagation du bruit qu’ils génèrent vers les câbles de mesure.

5.1.3 Le cryostat

La cellule et les échantillons qu’elle contient sont installés dans un cryostat (Figure 5.5) qui, ainsi que mentionné précédemment, sert de masse thermique lors de la régulation en température de l’échantillon à des températures de l’ordre de 200 K.

La cellule est fixée sur une platine porte échantillons sur laquelle sont mis à disposition l’ensemble des signaux nécessaires. C’est à dire les fils coaxiaux permettant d’accéder aux connecteurs des électrodes, les fils donnant accès aux sondes de température ainsi que les fils de transport du signal de puissance qui viennent se connecter à la résistance de contrôle de la température.

Afin de limiter et contrôler les effets de la conduction thermique des câbles sur la température de la cellule, les câbles coaxiaux sont thermalisés au niveau de la platine porte échantillons ainsi que des platines d’échangeurs de chaleur, et les câbles des sondes de température sont thermalisés au niveau de la platine porte échantillons.

La platine porte échantillons est connectée à une platine d’échangeur de chaleur descendant à une température de 4 K. Afin de limiter les échanges radiatifs, cet ensemble contenant la platine porte échantillons est protégé par un bouclier thermique, réfléchissant à l’extérieur et opaque à l’intérieur, qui est fixé sur l’échangeur de chaleur.

Ce second étage d’échangeur de chaleur est précédé d’un premier étage d’échangeur de chaleur, régulé à 50 K, et qui vient également protéger radiativement son contenu par un second bouclier thermique similaire à celui décrit précédemment.

L'ensemble est contenu dans une enceinte à vide qui permet de limiter les échanges conducto-convectifs au sein du dispositif et alimenté en froid par un cryogénérateur à tube pulsé. Un tel dispositif permet le fonctionnement d'un cryostat pour des périodes longues sans nécessiter d'apport d'hélium liquide.

Son fonctionnement est basé sur un cycle de compression/décompression d'un circuit d'hélium gazeux. L'hélium est comprimé dans le cryogénérateur, puis refroidi dans un échangeur thermique en contact avec une source d'eau froide. Dans notre cas on utilise la boucle fermée d'eau froide du laboratoire SPEC qui est régulée à une température de 16 °C.

L'hélium comprimé et refroidi est ensuite acheminé jusqu'aux échangeurs de chaleur du cryostat, dans lesquels le gaz est détendu sans faire usage de pièces mobiles. L'hélium est ainsi refroidi à température cryogénique à son entrée dans l'échangeur de chaleur, dans lequel il est réchauffé avant d'être ramené au cryogénérateur pour le début d'un nouveau cycle de refroidissement.

En outre d'être peu couteux en consommables tout en permettant de descendre à des températures très largement suffisantes pour notre usage, ce système permet également de séparer le cryogénérateur et les têtes froides, localisant l'ensemble des sources de vibration du côté du cryogénérateur. Ceci permet de limiter l'entrée de bruit mécanique dans notre dispositif.

L'ensemble du dispositif peut être fermé et mis à température cryogénique, où ramené à température ambiante et ouvert en quelques heures seulement et permet de contrôler la température des échantillons avec des précisions de l'ordre de $\pm 0,05$ K pour des températures allant de ≈ 10 K jusqu'à la température ambiante. L'intervalle de températures auquel on souhaite accéder est très largement à l'intérieur des capacités du dispositif, en revanche, la stabilité et la précision du contrôle en température sont cruciaux pour nos mesures, et on essaie donc d'optimiser autant que possible cette précision.

5.1.4 Les appareils de contrôle et de mesure

Les trois quantités qui sont contrôlées dans notre dispositif sont la puissance thermique dissipée pour maintenir constante la température dans la cellule, l'amplitude de la tension appliquée V_s et la fréquence de la tension appliquée f .

Les quantités mesurées sont la tension en sortie de l'électronique de mesure, son retard de phase et la température mesurée par les différents capteurs de la cellule.

Contrôle de la température

Un dispositif *Lake-Shore*TM LS331 est utilisé pour mesurer la température et contrôler la puissance dissipée. Ce dispositif réalise un asservissement en température de type PID afin de contrôler la température de l'échantillon. Un tel asservissement utilise une température de consigne T_c et la température mesurée T afin de réguler en temps réel la puissance dissipée W en fonction de l'erreur du dispositif $e = T_c - T$ et des paramètres P , I et D selon l'équation suivante :

$$W(t) = P \left[e(t) + I \int e(t) dt + D \frac{de}{dt}(t) \right]$$

Le choix des différents paramètres peut conduire à différents types de réponses. Un asservissement PID mal réglé pourra ainsi produire un régime oscillatoire permanent (si P ou I est trop important), une erreur à temps long non nulle (si D est trop faible), ou un temps pour atteindre un régime stable et une erreur nulle trop long, si les paramètres ne sont pas optimaux [71]. Bien réglé, il permet d'optimiser le temps nécessaire avant d'avoir une erreur nulle et une température mesurée stable.

C'est dans ce régime que nous avons réglé notre dispositif, afin d'obtenir une stabilisation de la température inférieure au niveau de bruit en des temps de l'ordre d'une vingtaine de minutes. L'erreur sur la température de l'échantillon devient alors uniquement liée à l'écart de température entre l'échantillon et le point de mesure du capteur, aux éventuelles erreurs de calibration du capteur, et au niveau de bruit sur le signal de la mesure de température. On reviendra également section 5.2 sur le chauffage dû au champ électrique appliqué aux échantillons, qui peut introduire une erreur en température, à la fois homogène et inhomogène, et dépendante du temps.

Contrôle de la tension d'entrée

La tension d'entrée de notre dispositif expérimental est générée par une source *Stanford Research Systems*TM DS360 servant à alimenter un amplificateur *Trek*TM PZD700.

La source est choisie pour générer un signal aussi exempt d'impuretés harmoniques que possible, avec une fréquence très bien contrôlée, pouvant varier de 0,01 Hz à 200 kHz. L'amplificateur a ensuite pour rôle de multiplier par 100 la tension générée sans introduire de déphasage ni d'impuretés harmoniques.

Le choix de ces instruments, affiné lors de précédentes thèses portant sur des mesures de réponses non linéaires [15, 72], est le fruit d'expérimentations menées avec différents appareils afin d'obtenir des performances optimales.

Pour fixer les idées, le signal parasite $\delta V_s(3\omega)$ présent dans la source à 3ω est de l'ordre de $\delta V_s(3\omega) = 10^{-5}$ à $10^{-7}V_s(1\omega)$, où $V_s(1\omega)$ est le signal délivré par la source. Par ailleurs, nous avons vérifié que le signal parasite à la cinquième harmonique $\delta V_s(5\omega)$ est typiquement inférieur à $\delta V_s(3\omega)$.

On pourrait imaginer épurer encore la source en utilisant des filtres en double T, qui sont des filtres coupe bande très performants et que nous décrirons plus en détail sous-section 5.1.6, ainsi qu'on le fait en sortie du pont. Cependant, ceci rallongerait fortement la durée et la complexité de mise en place des expériences. Ceci concernant la partie haute tension du montage, il faudrait de plus établir un comparatif et éventuellement utiliser des composants spécifiquement choisis afin de s'assurer que lesdits filtres n'introduisent pas eux même des non linéarités. Ils seraient en effet soumis à des tensions de plusieurs centaines de volts, ce qui est bien supérieur à la spécification de la plupart des composants que nous utilisons (celle-ci est de 160 V d'amplitude ≈ 110 V RMS).

Les mesures ayant révélé que la source est suffisamment pure en l'état, et étant donné qu'un filtrage à la source ne nous dispenserait pas d'un filtrage en sortie (c.f. sous-section 5.1.6), nous avons choisi d'utiliser la source sans filtrage.

Mesure de la tension en sortie

La tension en sortie du système est mesurée au moyen d'amplificateurs à verrouillage de phase *Stanford Research Systems*TM SR830. Utilisant le signal de la source DS360 comme référence de fréquence et de phase, ces amplificateurs permettent de mesurer l'amplitude des réponses en phase et en quadrature de phase (ou l'amplitude de la réponse et son déphasage, selon le point de vue adopté), à différentes harmoniques du signal de référence fourni en entrée.

L'inconvénient de cet appareil pourtant particulièrement adapté aux mesures que nous souhaitons réaliser est que son comportement est légèrement non linéaire. Nous avons pu vérifier en fournissant au SR830 un signal d'entrée polychrome (en l'occurrence, contenant deux fréquences) que celui-ci possédait une susceptibilité d'ordre 3 suffisamment importante pour

que le mélange des réponses linéaire et cubique venant de nos échantillons et des impuretés de la source viennent perturber les mesures à l'harmonique 5 via la susceptibilité du SR830 $\chi_{3,SR830}(\omega, \omega, 3\omega)$.

Plus précisément, on peut considérer que la "tension de sortie" (qui est en fait la tension lue) s'exprime comme $V_{out} = V_{in} + \chi_{3,SR830}V_{in}^3$ où V_{in} est la "tension réelle à mesurer". Comme le signal à mesurer contient à la fois des réponses linéaires et non linéaires en champ, elle s'exprime en fonction du champ E comme $V_{in} = a_1E^1 + a_3E^3 + a_5E^5 + \dots$ où les a_k sont reliés aux susceptibilités $\chi_n^{(k)}$ des échantillons (c.f. chapitre 3) et sont donc des coefficients d'autant plus petits que k est grand. On voit alors que le terme $\chi_{3,SR830}V_{in}^3$ se décline en fait en de multiples termes, dont un terme $\approx \chi_{3,SR830}(\omega, \omega, 3\omega)(a_1E^1)^2(a_3E^3) = \chi_{3,SR830}(\omega, \omega, 3\omega)a_1^2a_3E^5$ à 5ω .

Ce terme d'origine purement instrumental est susceptible d'être confondu avec le terme χ_5E^5 recherché à 5ω . D'autant plus en raison de la quantité très importante de réponse linéaire en champ, le fort terme a_1^2 venant compenser la faible valeur de $\chi_{3,SR830}(\omega, \omega, 3\omega)$.

Afin de remédier à ce problème, nous installons en entrée des SR830 servant à réaliser les mesures 4 filtres coupe bande de type double T, dont nous détaillerons le fonctionnement et le réglage sous-section 5.1.6. Ces filtres réglés à la main avec une grande précision (de l'ordre de 10^{-5}) à chaque fois que nous réalisons une mesure à une certaine fréquence permettent de couper les signaux à la première et la troisième harmonique par des facteurs de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} , sans affecter considérablement les signaux à la cinquième harmonique. Ils viennent donc fortement atténuer les termes a_1 et a_3 précédents.

5.1.5 L'électronique de mesure : Le pont

Le pont à deux échantillons utilisé dans notre expérience est similaire à celui décrit par THIBIERGE et al. [56]. C'est ce même principe que nous avons étendu sous-section 3.3.2 pour le pont à n échantillons.

On se base sur le fait que la réponse linéaire du courant traversant notre échantillon s'exprime comme :

$$\bar{I}_{1,1} = i\omega\epsilon_0S \left(1 + \chi_1^{(1)*}(\omega)\right) \frac{V_s}{e}$$

où ω est la fréquence du champ appliqué, ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, S est la surface de l'échantillon soumise au champ, $\chi_1^{(1)}(\omega)$ sa susceptibilité linéaire à la fréquence ω , V_s la tension appliquée à l'échantillon et e l'épaisseur de l'échantillon.

Pour deux échantillons différents soumis à la même tension électrique V_s , seul le rapport S/e diffère entre les réponses linéaires. Les surfaces S des échantillons étant identiques, il faut appliquer à la réponse la plus importante un coefficient correspondant au rapport des deux épaisseurs afin de supprimer la réponse linéaire en champ après soustraction.

Ainsi qu'illustré Figure 5.6, ceci est fait en convertissant les courants en tensions dans deux résistances de mesure afin de pouvoir travailler avec la différence de potentiel $V_A - V_B$ entre ces deux points de mesure. Si on ajuste les impédances de mesure z_f et z_e de manière à ce que $\frac{z_f}{z_e} = \frac{Z_f}{Z_e} = \frac{e_{fin}}{e_{epais}}$, on constate que la réponse linéaire est totalement supprimée de $V_A - V_B$. Autrement dit, en reprenant le langage de la sous-section 3.3.2, l'adaptation du rapport entre les impédances de ces deux résistances de mesure permet d'affecter l'un des deux signaux de sortie d'un facteur multiplicatif $\frac{e_{fin}}{e_{epais}} < 1$. En pratique, l'ajustement de ce coefficient avec une précision suffisante permet d'atténuer très fortement (sans l'éliminer parfaitement) la réponse d'ordre 1 générée par les échantillons dans la différence $V_A - V_B$. Signalons qu'une fois z_e et z_f ajustés pour respecter $\frac{z_e}{z_f} = \frac{e_{fin}}{e_{epais}}$ à 1ω , cette relation reste vérifiée à toutes les fréquences. C'est pourquoi la réponse linéaire générée par les petites composantes spurieuses

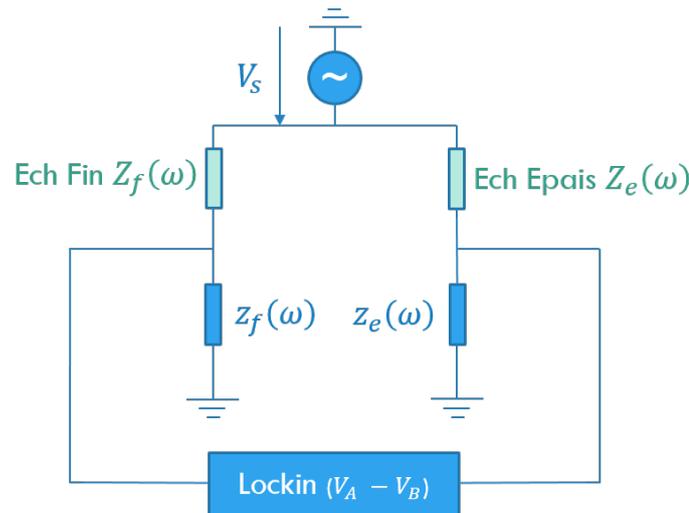


Figure 5.6 – Schéma du pont à deux échantillons (également représenté (également représenté Figures 3.5 et 4.6) : Deux échantillons d'épaisseur e_{fin} et e_{pais} sont mis en regard dans un dispositif similaire à un pont de Wheatstone. Le courant les traversant est converti en tension et un coefficient de division correspondant au rapport des épaisseurs est appliqué sur l'échantillon fin pour annuler la réponse linéaire en sortie du pont (i.e. dans la différence $V_A - V_B$).

harmoniques de la sources à 3ω et 5ω sont également supprimées spontanément. Autrement dit, ceci rend négligeable les réponses dues aux signaux parasites harmoniques de la source et affaiblit très fortement les signaux à l'harmonique 1. Les réponses d'ordres 3 sont quant à elles affectées d'un coefficient $\left(1 - (e_{fin}/e_{pais})^2\right)$ tandis que celles d'ordre 5 sont affectées d'un coefficient $\left(1 - (e_{fin}/e_{pais})^4\right)$.

Cependant, les signaux à la première harmonique présents, incluant les signaux de mode commun, restent suffisamment importants pour que, sans dispositifs supplémentaires, un signal à la cinquième harmonique soit généré dans le dispositif de mesure. Comme nous l'avons expliqué sous-section 5.1.4, ce signal est le fruit de la combinaison des signaux aux harmoniques 1 et 3 dans la fonction de réponse non linéaire d'ordre 3 de cet appareil.

Afin d'éviter cet effet, il faut réduire les signaux aux harmoniques 1 et 3 dans les branches du dispositif de mesure. Nous faisons ceci en introduisant les filtres coupe-bande décrits au paragraphe suivant. L'introduction de ces filtres déséquilibre le pont. Ainsi, là où le pont avait pour fonction d'assurer les fonctions de conversion de courant en tension et d'équilibrer les réponses linéaires pour les supprimer directement lors de la mesure de $V_A - V_B$, il ne conserve plus que la première fonctionnalité.

Afin de compenser la perte de la fonction d'équilibrage du pont, on mesure les signaux générés dans chacune de ses voies indépendamment, et on les exploite en post-traitement pour permettre de supprimer les réponses dues aux signaux parasites de la source. Ce procédé reste complètement déterminé par l'expérience, car le calcul réalisé (détaillé section 5.3) met uniquement en jeu des grandeurs mesurées dans le montage.

5.1.6 L'électronique de mesure : Les filtres

Les filtres utilisés sont des filtres dits "en double T" et sont construits de la manière illustrée Figure 5.7. Ces filtres coupe-bande présentent le double avantage de n'utiliser que des

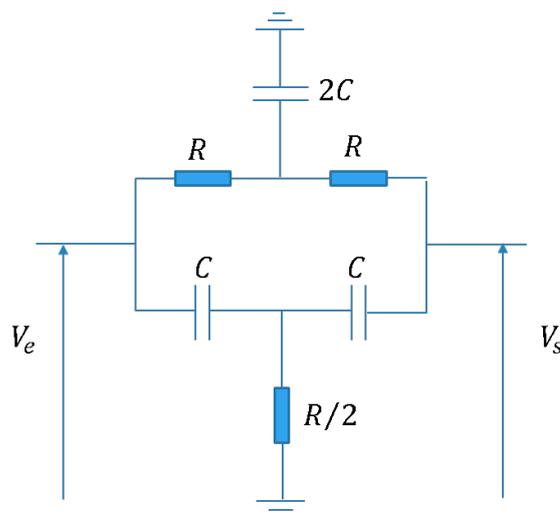


Figure 5.7 – Schéma d'un filtre en double T : Il s'agit d'un filtre coupe bande très précis faisant usage uniquement de résistances et condensateurs.

résistances et des condensateurs (l'absence d'inductances et de composants actifs permettant de garantir la linéarité du montage) et de présenter une coupure de grande qualité (c.f. Figure 5.8). Notamment, la largeur spectrale δf affectée par la coupure est faible ($\frac{\delta f}{f} \ll 1$) et la coupure est forte (d'un facteur 10^5 à 10^6) pour la fréquence précise que l'on souhaite couper.

On fait usage de quatre de ces dispositifs. Sur la sortie de chaque branche du pont, on installe un filtre pour l'harmonique 1 et un pour l'harmonique 3, comme illustré Figure 5.14.

Réglés à la main pour chaque mesure afin d'assurer une qualité optimale du réglage, chaque filtre permet d'assurer une coupure d'un signal avec un facteur de 10^5 à 10^6 pour la fréquence réglée. On s'efforce également de minimiser le dérèglement occasionné sur le pont afin de permettre autant que possible aux signaux bruts de refléter la dépendance en champ malgré la nécessaire présence résiduelle de signaux parasites non négligeables (c.f. Figure 5.16).

5.1.7 L'informatique de mesure

Pour assurer le contrôle de nos appareils de mesure, un logiciel spécifique a été conçu. Il permet de réaliser des mesures simultanément avec trois SR830 en parallèle (au moins deux sont nécessaires pour réaliser ces mesures). Nous faisons ainsi varier le champ appliqué aux échantillons selon une séquence prédéfinie pour accumuler les mesures pour permettre une analyse statistique des signaux.

Afin de permettre en post-traitement de supprimer les signaux parasites dus à l'harmonique de la source $\delta V_s(5\omega)$, l'enchaînement de plusieurs séquences de mesures différentes sont nécessaires, certaines mesurant le signal à la cinquième harmonique tandis que d'autres permettent de mesurer les propriétés de la réponse linéaire du montage. Ces mesures sont réalisées aussitôt les mesures de réponse à la cinquième harmonique réalisées pour éviter tout risque de dérèglement du montage.

Enfin, ce logiciel permet à la fois de contrôler des mesures sur une durée de plusieurs jours (ce qui serait impossible à la main), mais également d'assurer des fonctions de sécurité dans le système, en réinitialisant par exemple le système dans un état sans risque pour les personnes

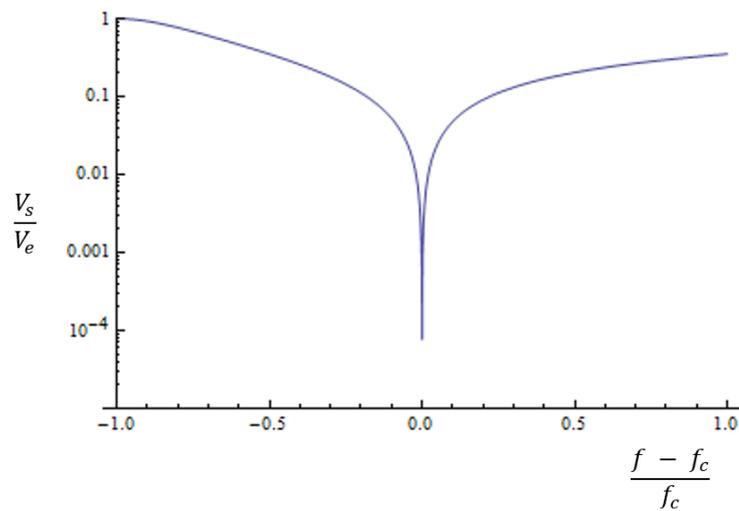


Figure 5.8 – Modélisation de la transmission d’un filtre en double T : La coupure est totale à fréquence $f_c = 1/2\pi RC$. Dans des cas plus réalistes prenant en compte que les résistances et capacités n’ont jamais exactement des valeurs égales, la coupure n’est pas totale mais reste forte. En pratique, on règle les filtres à leur fréquence de coupure pour minimiser la transmission et on mesure la transmission globale du dispositif à la fréquence de mesure. Il ne serait pas pertinent de caractériser chaque filtre individuellement car la simple présence du reste du dispositif modifie les caractéristiques de sa réponse individuelle.

où l’équipement en cas d’anomalie, ou encore tout simplement en permettant de mettre le montage en sécurité lorsque les mesures sont terminées, en ramenant la tension source à 0 V.

5.2 La physique de la mesure

Lors de la réalisation de nos mesures, de nombreux phénomènes sont susceptibles d’intervenir. Certains d’entre eux sont évidemment les phénomènes dont nous cherchons à observer les effets, mais d’autres sont susceptibles de modifier les réponses observées, ou même de générer des signaux parasites pouvant être confondus avec les effets recherchés.

Dans cette section, nous discuterons un certain nombre de ces phénomènes afin de voir comment leurs effets doivent être pris en compte, ou parfois aussi de s’assurer qu’ils n’interviennent pas suffisamment pour perturber nos mesures.

Jusqu’à présent, nous avons en particulier toujours supposé que les échantillons étaient constitués de deux plaques lisses et parallèles séparées par du Glycérol. Ce matériau est considéré comme étant parfaitement liquide, à température homogène et constante et occupant tout l’espace.

Nous allons dans les paragraphes suivants remettre en cause un certain nombre de ces hypothèses et voir quelle influence peuvent avoir ces comportements non idéaux.

5.2.1 La géométrie

Il est possible que pour diverses raisons (voir illustrations Figure 5.9), les électrodes utilisées dans notre échantillon ne soient pas parfaitement parallèles. Parmi ces raisons, on trouve la présence d’une poussière, une épaisseur pas parfaitement constante de l’espaceur, une légère

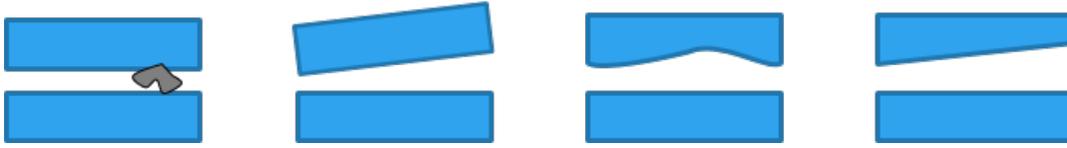


Figure 5.9 – Illustration de plusieurs types de défauts qui peuvent être présents dans un échantillon. Parmi eux on trouve illustrés de gauche à droite la présence d'une poussière isolante entre les électrodes, un défaut de parallélisme des électrodes, un défaut de planéité d'une électrode et un caractère trapézoïdal d'une électrode (similaire au défaut de parallélisme). Tous ces défauts conduisent à une géométrie qui n'est plus la géométrie idéale de deux plaques parallèles séparées par une épaisseur d'échantillon constante, mais quelque chose de plus complexe.

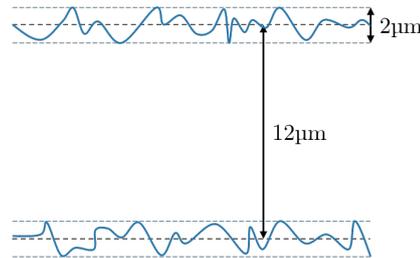


Figure 5.10 – Illustration à l'échelle de la rugosité de la surface des échantillons. La rugosité des miroirs faisant que la position de la surface varie sur un intervalle de $\approx 2 \mu\text{m}$, on évite d'avoir une épaisseur des échantillons de moins de $12 \mu\text{m}$ afin de limiter les effets de cette rugosité.

courbure d'une électrode, ou encore un atterrissage imparfait de l'électrode du dessus lors de sa mise en place.

On peut alors néanmoins considérer que les électrodes sont localement parallèles, et les réponses d'ordre n sont proportionnelles à $\frac{dS}{e(x,y)^n}$. Par intégration, on obtient la réponse totale, qu'on trouve proportionnelle à $S \left\langle \frac{1}{e^n} \right\rangle_S$.

Ainsi, la réponse de l'échantillon est affectée d'un facteur lié aux imperfections de la géométrie. Ce facteur n'est pas nécessairement le même aux différents ordres de la réponse car en général, $\left\langle \frac{1}{e^n} \right\rangle_S \neq \left\langle \frac{1}{e} \right\rangle_S^n$, mais reste identique tout au long de la vie d'un échantillon, une fois son montage terminé, et ne dépend d'aucun autre paramètre des conditions expérimentales. En particulier ni de la température, ni de la fréquence du champ appliqué.

5.2.2 La rugosité

De même qu'en ce qui concerne la géométrie, il devient rapidement évident que si la surface des électrodes n'est pas lisse, mais présente des rugosités (Figure 5.10), on devrait en sentir l'effet.

En tout premier lieu, l'épaisseur varie localement, et par cet intermédiaire, la rugosité des électrodes va jouer un rôle dans le préfacteur lié à la géométrie.

Cependant, la rugosité étant un phénomène extrêmement local, des effets de pointes de champ vont apparaître localement sur la surface. Il devient alors très compliqué d'évaluer cet effet sans connaître la géométrie ni le placement relatif exact des électrodes (ce qui est impossible), mais on peut en revanche affirmer que si la rugosité des électrodes est négligeable devant l'épaisseur de l'échantillon, cet effet devrait à son tour devenir négligeable, l'essentiel de l'échantillon ne percevant la surface que comme un objet lisse.

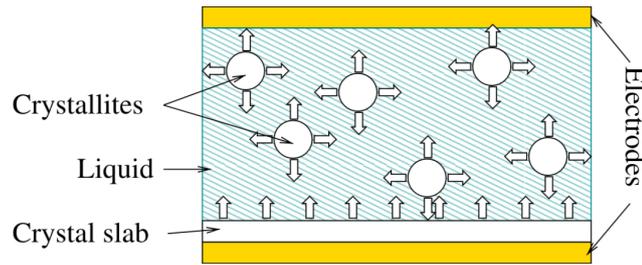


Figure 5.11 – Vision présentée par JENSEN et al. [73] de la cristallisation dans un échantillon de géométrie similaire au nôtre. La combinaison d’une croissance surfacique par formation d’une épaisseur de cristal le long des électrodes et d’une croissance en volume par nucléation et croissance de grains leur permet d’expliquer l’évolution de $\chi_1^{(1)}$ du n-butanol au cours de la cristallisation du matériau.

Il faut ainsi se contraindre à ne pas réaliser des échantillons trop fins. Expérimentalement, nous avons observé des réponses non linéaires anormales que nous attribuons à ces effets sur des échantillons d’épaisseur $\approx 8 \mu\text{m}$. Ceci est à mettre en regard avec l’état de surface des miroirs utilisés. Des études au profilomètre montrent que les plus grosses pointes à la surface de nos miroirs peuvent atteindre $\approx 2 \mu\text{m}$. Sur des surfaces d’épaisseur $\approx 12 \mu\text{m}$, nous n’avons pas observé les mêmes problèmes.

5.2.3 La cristallisation

Selon la température, les matériaux surfondus ont tendance à cristalliser à une vitesse plus ou moins grande. Proche de la température de transition vitreuse T_G , la dynamique du matériau est extrêmement ralentie, et la cristallisation quasi inexistante. À des températures plus élevées, la cristallisation a lieu à vitesse de plus en plus rapide, avant finalement de ralentir lorsqu’on se rapproche de la température de fusion, où la cristallisation cesse, voire même disparaît.

Cette cristallisation a pour effet de changer la manière dont le matériau répond. En effet, elle change d’une part sa constante diélectrique, et elle réduit d’autre part la proportion du matériau susceptible de générer des réponses non linéaires.

Enfin, la manière dont le matériau cristallise est également importante. Celui-ci peut soit cristalliser en surface (une couche de cristal se formant sur l’une des électrodes), soit cristalliser en volume (une nucléation prenant place au sein du matériau), soit cristalliser en épaisseur (un cristal de l’épaisseur du matériau se formant à partir des espaceurs réduisant la surface de matériau susceptible de répondre). De manière générale, on peut imaginer que tous ces effets se produisent en même temps.

JENSEN et al. [73] utilisent avec succès ce principe pour expliquer l’évolution en temps de la réponse diélectrique à la première harmonique du n-butanol par une combinaison de croissance en surface et en volume de la phase cristalline (Figure 5.11). Ils utilisent pour ce faire le fait que ces différents types de cristallisation ont des effets différents sur le spectre de la réponse diélectrique linéaire.

Quoi qu’il en soit, les effets de la cristallisation étant difficiles à interpréter, il suffit pour s’en abstraire de s’appuyer sur le fait que celle-ci modifie la réponse à la première harmonique pour être capables de suivre la cristallisation et de s’assurer que le taux de cristallisation reste suffisamment faible (de l’ordre de quelques pourcents au maximum) tout au long de notre campagne de mesure.

Une seconde précaution que nous avons prise a été de ne pas réaliser systématiquement

les mesures à des fréquences qui se suivent les unes après les autres. Ainsi, si la réponse non linéaire du matériau étudié était significativement modifiée par la cristallisation, nous devrions voir apparaître des changements systématiques entre les points voisins. Des sortes de "dents de scie" caractéristiques d'une modification de la réponse au cours du temps. Nous ne voyons pas apparaître de telles anomalies dans les données de nos mesures.

Enfin, nous avons commencé les mesures par des températures où la cristallisation est extrêmement lente pour finir par les températures où celle-ci se produit à une vitesse significative. Ceci nous a permis de nous assurer que si des mesures sont affectées par cet effet, il ne peut s'agir que de points aux plus hautes températures, qui sont par ailleurs les températures souffrant des plus grandes incertitudes du fait de nombreux autres effets (chauffage, faiblesse de la réponse, ...).

5.2.4 Le chauffage

Le chauffage est un phénomène qui peut être particulièrement nocif pour nos mesures. En effet, lorsque l'on applique le champ électrique sur l'échantillon, de l'énergie est dissipée au sein du matériau, et est susceptible de modifier localement sa température. Le champ E étant appliqué à fréquence ω , la puissance dissipée $\mathcal{P} \propto \omega \chi_1'' E^2$ [74] possède deux composantes : l'une à fréquence nulle, l'autre à 2ω .

Le chauffage est donc susceptible d'induire deux types de variations de température. L'une statique et l'autre oscillante. Par recombinaison avec les signaux de la réponse à ω , ce chauffage peut potentiellement induire des signaux à fréquences ω et 3ω . Par recombinaison avec les signaux de la réponse à 3ω , l'oscillation en température à 2ω peut générer des signaux à 1ω et 5ω .

Il y a donc un réel danger de pollution de nos signaux par chauffage, d'autant plus que ces signaux possèdent les mêmes dépendances en champ que les réponses non linéaires. Néanmoins, une étude menée par BRUN et al. [74] a permis de démontrer que ces effets de chauffage sont négligeables dans le cas de la réponse d'ordre 3 tant que $f_\alpha \ll 10$ kHz. Sachant que la puissance volumique dissipée est $\mathcal{P} \propto \omega \chi_1'' E^2$ et que χ_1'' est maximal pour $f = f_\alpha$, on conçoit aisément que la grandeur f_α sera celle qui donnera son échelle de fréquence à ce phénomène.

Nous allons utiliser ces résultats (Figure 5.12) pour montrer que pour $\chi_5^{(5)}$, les effets de chauffage sont également négligeables pour $f_\alpha \ll 10$ kHz.

BRUN et al. [74] ont montré que l'échauffement δT dans l'échantillon (sous l'effet du champ électrique de pulsation ω) possède deux composantes, l'une constante et l'autre à pulsation 2ω . On peut donc écrire, $\delta T = \delta T_{0\omega} + \delta T_{2\omega}$, où les différentes composantes de l'échauffement dépendent de la distance aux électrodes. Il est typiquement nul le long des électrodes qui servent de masse thermique et maximal au centre de l'échantillon.

Afin d'étudier comment ces signaux se recombinaient avec les signaux de polarisation, considérons les termes dominants de la polarisation aux différentes fréquences concernées, que nous exprimerons en notation complexe :

$$\begin{aligned} P &= P_{1\omega} + P_{3\omega} + P_{5\omega} + \dots \\ P_{1\omega} &\approx \epsilon_0 \chi_1^{(1)} E \exp i\omega t \\ P_{3\omega} &\approx \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi_3^{(3)} E^3 \exp i3\omega t \\ P_{5\omega} &\approx \frac{1}{16} \epsilon_0 \chi_5^{(5)} E^5 \exp i5\omega t \end{aligned}$$

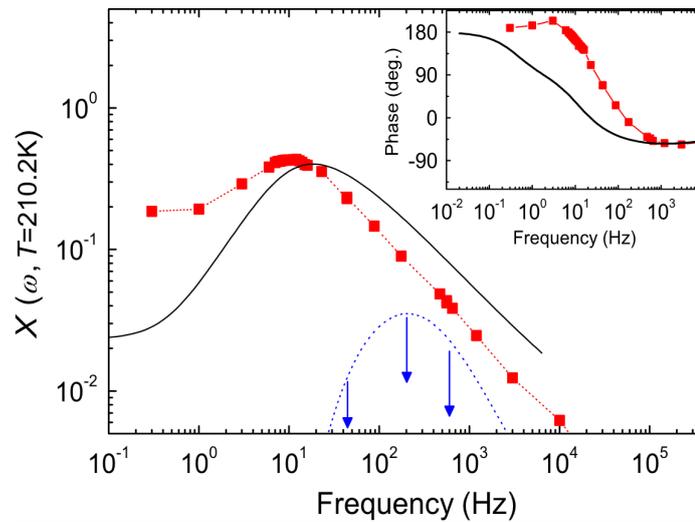


Figure 5.12 – Comparaison des données de la susceptibilité diélectrique à l'ordre 3 mesurée par BRUN et al. [74] et d'une valeur surestimée de la contribution thermique (en pointillés). La courbe noire en traits pleins, non discutée ici, est un fit via la théorie MCT. Les flèches indiquent l'ordre de grandeur d'une contribution thermique évaluée de manière plus réaliste. On constate que cette contribution est complètement négligeable comparée aux valeurs mesurées, en particulier au maximum de $\chi_3^{(3)}$. L'évolution en loi de puissance de $\chi_3^{(3)}$ sur son côté haute fréquence et en particulier l'absence de bosse discernable au lieu du maximum de signal dû à l'échauffement rend crédible le fait que cette contribution soit en fait complètement négligeable dans tout l'intervalle de fréquences étudié. Ces résultats se transposent aisément à l'ordre 5.

Sur un échantillon d'épaisseur non nulle, l'existence d'un échauffement δT non nul vient induire des variations de polarisation aux différentes harmoniques que l'on peut exprimer en borne supérieure de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\delta P_{1\omega} &= \frac{\partial P_{1\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega} + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} \\ \delta P_{3\omega} &= \frac{1}{2} \frac{\partial P_{1\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} + \frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega} + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{5\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} \\ \delta P_{5\omega} &= \frac{1}{2} \frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} + \frac{\partial P_{5\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega} + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{7\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega}\end{aligned}$$

Dans ces équations, les facteurs $\frac{1}{2}$ proviennent des produits de cosinus. Les termes $\frac{1}{2} \frac{\partial P_{5\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega}$, $\frac{1}{2} \frac{\partial P_{7\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega}$, $\frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega}$ et $\frac{\partial P_{5\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega}$ peuvent pour leur part être négligés car ce sont des termes en E^5 à 3ω et E^7 (ou E^9) à 5ω qui peuvent être distingués expérimentalement des termes de polarisation (car $P_{n\omega} \propto E^n$) et dont on constate ainsi qu'ils ne sont pas observés. Ainsi, les équations précédentes se simplifient comme :

$$\begin{aligned}\delta P_{1\omega} &= \frac{\partial P_{1\omega}}{\partial T} \delta T_{0\omega} + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} \\ \delta P_{3\omega} &\approx \frac{1}{2} \frac{\partial P_{1\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega} \\ \delta P_{5\omega} &\approx \frac{1}{2} \frac{\partial P_{3\omega}}{\partial T} \delta T_{2\omega}\end{aligned}$$

On définit alors les rapports $r_{3\omega} = \frac{\delta P_{3\omega}}{P_{3\omega}}$ et $r_{5\omega} = \frac{\delta P_{5\omega}}{P_{5\omega}}$ qui caractérisent l'importance relative de la variation de polarisation due à l'échauffement comparée au terme de polarisation qu'elle vient perturber. En faisant usage des expressions de polarisation et de variation de polarisation due à l'échauffement établies précédemment, on peut les réécrire de manière très similaire pour ces deux ordres en fonction des susceptibilités diélectriques comme :

$$\begin{aligned}r_{3\omega} &\approx 2 \frac{1}{\chi_3^{(3)}} \frac{\partial \chi_1^{(1)}}{\partial T} \frac{\delta T_{2\omega}}{E^2} \\ r_{5\omega} &\approx 2 \frac{1}{\chi_5^{(5)}} \frac{\partial \chi_3^{(3)}}{\partial T} \frac{\delta T_{2\omega}}{E^2}\end{aligned}$$

Afin d'exploiter les résultats de BRUN et al. [74] sur l'échauffement à 3ω pour pouvoir montrer que l'échauffement à 5ω est négligeable, on souhaite étudier le rapport $\frac{r_{5\omega}}{r_{3\omega}}$ et montrer qu'il est d'ordre 1. Étant donné les équations établies précédemment, il est évident que ce rapport ne dépend plus que des susceptibilités diélectriques en suivant l'expression :

$$\frac{r_{5\omega}}{r_{3\omega}} \approx \frac{\frac{\partial \chi_3^{(3)}}{\partial T} \chi_3^{(3)}}{\frac{\partial \chi_1^{(1)}}{\partial T} \chi_5^{(5)}}$$

Le caractère TTS (Time Température Superposition) de la dynamique observée correspond au fait qu'on peut exprimer les susceptibilités comme dépendant uniquement de $z = \omega\tau_\alpha$, à une renormalisation près :

$$\begin{aligned}\chi_1^{(1)} &= \chi_{1, Max}^{(1)}(T) \mathcal{F}(z(T)) \\ \chi_3^{(3)} &= \chi_{3, Max}^{(3)}(T) \mathcal{G}(z(T))\end{aligned}$$

Étant donné qu'il est prouvé expérimentalement que $\frac{\partial \ln \chi_{1, Max}^{(1)}}{\partial T} \ll \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} = \frac{\partial \ln z}{\partial T}$ et $\frac{\partial \ln \chi_{3, Max}^{(3)}}{\partial T} \ll \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T}$, alors les dérivées en température de ces quantités sont :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi_1^{(1)}}{\partial T} &\approx \chi_{1, Max}^{(1)}(T) z(T) \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T}(T) \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z}(z(T)) \\ \frac{\partial \chi_3^{(3)}}{\partial T} &\approx \chi_{3, Max}^{(3)}(T) z(T) \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T}(T) \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z}(z(T)) \end{aligned}$$

\mathcal{F} et \mathcal{G} étant des fonctions que l'on mesure expérimentalement variant entre 0 et 1 en suivant des lois de puissance similaires, on peut montrer que $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z}(z(T)) \approx \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z}(z(T))$. Par conséquent, on peut écrire qu'approximativement :

$$\frac{r_{5\omega}}{r_{3\omega}} = \frac{\chi_{3, Max}^{(3)} \chi_3^{(3)}}{\chi_{1, Max}^{(1)} \chi_5^{(5)}}$$

Comme de plus l'analyse dimensionnelle nous donne en notant $\chi_{1, Max}^{(1)} = \chi_s$ et a la taille caractéristique d'une molécule

$$\begin{aligned} \chi_3^{(3)} &= X_3^{(3)} \chi_s \sigma \\ \chi_5^{(5)} &= X_5^{(5)} \chi_s \sigma^2 \\ \text{avec } \sigma &= \frac{\epsilon_0 \chi_s a^3}{k_B T} \end{aligned}$$

, on peut encore simplifier l'expression précédente pour obtenir :

$$\frac{r_{5\omega}}{r_{3\omega}} = X_{3, Max}^{(3)} \frac{X_3^{(3)}}{X_5^{(5)}}$$

A titre d'exemple, autour du pic à 204 K, on a $X_3^{(3)} = X_{3, Max}^{(3)} \approx 0.45$ et $X_5^{(5)} \approx 0.5$. Ceci montre assez clairement que $\frac{r_{5\omega}}{r_{3\omega}}$ est d'ordre 1, voir même inférieur, ce qui signifie que l'importance des perturbations de polarisation dues à la dissipation thermique est moindre à l'ordre 5 qu'à l'ordre 3. BRUN et al. [74] ayant prouvé que ces perturbations à l'ordre 3 sont négligeables, elles le sont également à l'ordre 5.

Un effet du chauffage moins attendu est que celui-ci peut perturber le dispositif de régulation en température. En effet, le flux de chaleur dissipé augmentant, la régulation en température doit fournir moins de chaleur pour maintenir la température constante. Cette régulation étant constituée d'un intégrateur PID, il lui faut un temps qui peut être long pour corriger ceci. En effet les temps de stabilisation en température du PID optimalement réglé est de l'ordre de ≈ 1500 s. Le réglage optimal dépendant en fait légèrement du type de changement de température considéré ("transition température ambiante/cryogénique" ou "léger changement à température cryogénique"), il faut en fait des temps pouvant atteindre 5000 s.

Dans la plupart des cas, cet effet n'est pas présent. Cependant, aux plus hautes fréquences ainsi qu'à la plus haute température $T = 216$ K, on choisit de réaliser des mesures très rapidement et de réduire la statistique de la mesure (d'où des barres d'erreur bien plus importantes) afin de ne pas être affecté par le chauffage, le transitoire thermique du PID n'ayant pas le temps de s'établir significativement.

5.2.5 L'électrostriction

L'application d'un champ électrique E au sein d'un système comme le nôtre impose sur les électrodes une force d'électrostriction $F \propto E^2$. Similairement aux effets thermiques, un tel

système impose ainsi sur les électrodes métalliques deux composantes de force. Cette force affecte légèrement l'épaisseur e de l'échantillon en la faisant varier d'une quantité $\delta e \propto E^2$. Le champ électrique E étant appliqué avec une fréquence angulaire ω , la force possède une composante constante ainsi qu'une composante à 2ω . C'est pourquoi δe possède aussi une composante constante et une composante à 2ω .

BRUN et al. [58] ont montré que dans le cas de la réponse d'ordre 3, les effets dus à la variation d'épaisseur $\delta e = \delta e_{0\omega} + \delta e_{2\omega}$ sont négligeables. Par un raisonnement similaire à celui sur la variation de température réalisé dans la partie précédente en remplaçant le rôle de la température T par l'épaisseur e , on peut montrer que ce caractère négligeable des effets thermiques à l'ordre 3 implique que ces effets sont également négligeables à l'ordre 5.

5.3 Acquisition et traitement des données

Dans cette section seront discutés les résultats bruts ainsi que l'analyse qui est faite de ces résultats pour remonter à la grandeur physique d'intérêt. Nous y discuterons ainsi à la fois comment l'électronique de notre dispositif de mesure est modélisée, comment les données sont traitées et combinées statistiquement (notamment comment les barres d'erreur sont déterminées). Ceci nous mènera à des discussions sur l'interprétation de ces résultats section 5.4.

5.3.1 La modélisation de l'électronique

Nous commencerons tout d'abord par discuter le modèle fait de notre électronique de mesure. En effet, ceci nous permettra d'identifier lors de l'analyse de données comment remonter aux grandeurs physiques que nous cherchons à mesurer. Nous montrerons dans cette section que si de nombreux paramètres se combinent pour rendre non triviale la prédiction exacte du comportement du montage (en particulier en ce qui concerne les filtres) en raison des incertitudes sur les valeurs des composants mis en œuvre, certaines mesures expérimentales permettent de compenser ce défaut et de remonter avec certitude au comportement global de notre système de mesure.

Les filtres

Ainsi que mentionné précédemment, notre dispositif de mesure comporte quatre filtres "en double T", dont la modélisation idéale est représentée Figure 5.7. Ces filtres coupe-bande présentent une réponse caractéristique (Figure 5.13) coupant entièrement la fréquence $f_c = 1/2\pi RC$.

Avec l'utilisation d'un filtre coupant à la pulsation ω et un filtre coupant la pulsation 3ω , la transmission à pulsation 5ω attendue est $\approx 20\%$.

Afin d'obtenir une coupure ainsi parfaite, il est important que les valeurs relatives des résistances et capacitances soient respectées. Il reste néanmoins théoriquement possible de compenser les inévitables écarts entre les composants. Si par exemple on considère comme imposées les valeurs de capacitance, il est possible de trouver théoriquement un réglage des résistances permettant de compenser les effets néfastes de ces petites variations (tant en terme de transmission à la coupure que de position de la coupure elle-même). En revanche, on ne parvient pas en pratique à connaître suffisamment bien les valeurs des capacitances et résistances. Un tel réglage permet de gagner en performance sur un réglage "naïf" qui ferait comme si les valeurs de capacitances étaient parfaitement ajustées. En revanche, on obtient

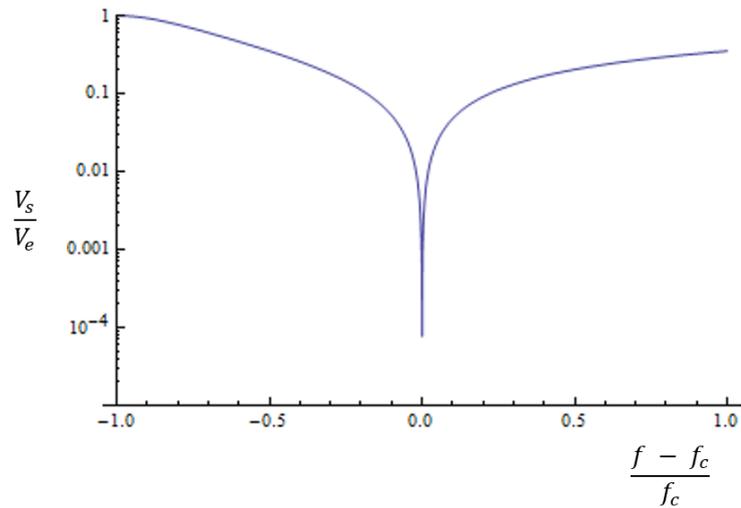


Figure 5.13 – Modélisation de la transmission d’un filtre en double T (également illustrée Figure 5.8) : La coupure est totale à fréquence $f_c = 1/2\pi RC$. Dans des cas plus réalistes prenant en compte que les résistances et capacités n’ont jamais exactement des valeurs égales, la coupure n’est pas totale mais reste forte. En pratique, on règle les filtres à leur fréquence de coupure pour minimiser la transmission et on mesure la transmission globale du dispositif à la fréquence de mesure. Il ne serait pas pertinent de caractériser chaque filtre individuellement car la simple présence du reste du dispositif modifie les caractéristiques de sa réponse individuelle.

toujours une meilleure coupure en réalisant un réglage manuel du filtre, modifiant par petits incréments les valeurs de résistances afin de minimiser la transmission à la fréquence de coupure souhaitée. C’est donc cette procédure que l’on préfère en pratique, d’autant que le réglage idéal ne prend pas en compte le couplage du filtre avec son environnement.

Une conséquence de ces fortes variations de transmission à la coupure en fonction du réglage fin est qu’il est impossible d’anticiper la valeur de transmission de filtre à cette fréquence. En revanche, on peut constater Figure 5.13 que loin de la fréquence de coupure, les variations de transmission sont suffisamment faibles pour que le réglage fin importe peu. En dépit de cette constatation, et afin de ne pas introduire d’erreur supplémentaire, la transmission du montage est mesurée en situation après chaque mesure.

Le montage complet

Le pont complet représenté Figure 5.14 se modélise en différentes étapes qu’on suppose indépendantes les unes des autres. Cette hypothèse traduit des approximations sur le découplage des différents systèmes mis en place. Découplage qui se traduit en pratique par la nécessité de s’assurer que certaines impédances sont suffisamment importantes comparées à d’autres.

Tout d’abord, la tension générée par la source n’est pas directement la tension appliquée aux bornes de l’échantillon. En effet, la présence de la résistance de mesure ainsi que des filtres monopolise une partie de ce potentiel.

L’impédance à la masse vue depuis l’entrée d’un filtre tel que représenté Figure 5.7 vaut dans le cas idéal $z_{fil} = \frac{R}{2}(1 - i)$. Nous avons vérifié expérimentalement que cette valeur correspond bien à la valeur réelle.

Ainsi, l’impédance de mesure effective vaut $z_{eff,Ech}(\omega) = \frac{z_{fil,Ech}(\omega)z_{Ech}(\omega)}{z_{fil,Ech}(\omega) + z_{Ech}(\omega)}$ où $z_{Ech}(\omega)$ est

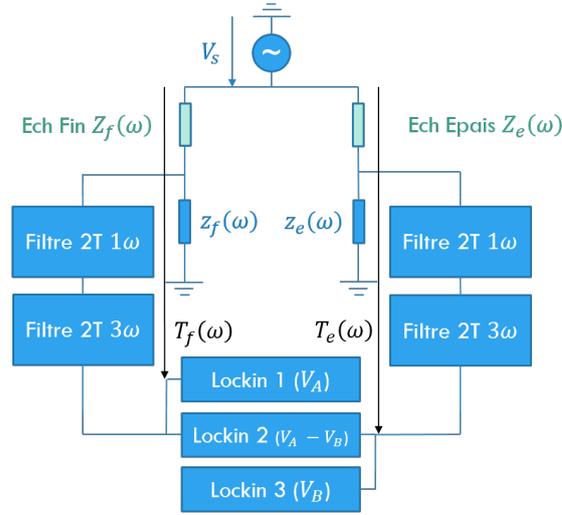


Figure 5.14 – Le montage utilisé (également représenté Figure 5.1) : Deux échantillons d'épaisseur différente et d'impédance respective Z_f et Z_e génèrent chacun une réponse en courant. Celle-ci est transformée en potentiel dans les impédances de mesure z_f et z_e puis filtrée afin de la débarrasser des signaux harmoniques indésirables avant que l'acquisition soit réalisée. Ce filtrage permet d'éviter que des signaux harmoniques soient générés par les non linéarités du dispositif de mesure. Les transmissions globales des deux branches du dispositif de mesure sont appelées $T_f(\omega)$ et $T_e(\omega)$ et dépendent fortement de la fréquence en raison de la réponse caractéristique des filtres.

l'impédance de mesure de l'échantillon correspondant ($z_e(\omega)$ ou $z_f(\omega)$). La tension appliquée à l'échantillon $V_{appl,Ech}(\omega)$ est ainsi reliée à la tension source $V_s(\omega)$ par la relation suivante :

$$V_{appl,Ech}(\omega) = \frac{Z_{Ech}(\omega)}{z_{eff,Ech}(\omega) + Z_{Ech}(\omega)} V_s(\omega)$$

L'application de cette tension à l'échantillon permet de générer les courants donnés sous-section 3.2.2. En particulier, la réponse d'ordre 5 est :

$$I_{5,5Ech}(5\omega) = \frac{5}{16} i \omega \epsilon_0 S \chi_5^{(5)*}(\omega) \left(\frac{V_{appl,Ech}(\omega)}{e_{Ech}} \right)^5$$

Ainsi, à l'harmonique 5, l'échantillon peut se modéliser comme une source de courant ayant pour impédance en parallèle celle due à la réponse linéaire de l'échantillon à 5ω , ainsi qu'illustré Figure 5.15. La tension en entrée des filtres $V_{Ech}(5\omega)$ est le résultat de ce courant débitant dans l'impédance de l'échantillon $Z_{Ech}(5\omega)$ en parallèle de l'impédance de mesure effective $z_{eff,Ech}(5\omega)$ et est donc donnée par :

$$V_{Ech}(5\omega) = \frac{z_{eff,Ech}(5\omega) Z_{Ech}(5\omega)}{z_{eff,Ech}(5\omega) + Z_{Ech}(5\omega)} I_{5,5Ech}(5\omega)$$

Enfin, le signal traverse les filtres et est affecté par leur transmission à la cinquième harmonique $T_{fil,Ech}(5\omega)$ pour produire la tension mesurée :

$$V_{Mes,Ech}(5\omega) = T_{fil,Ech}(5\omega) V_{Ech}(5\omega)$$

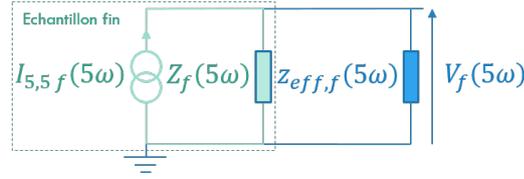


Figure 5.15 – Schéma équivalent de l'échantillon fin à l'harmonique 5 dans le montage. La source de courant $I_{5,5f}(5\omega)$ débite dans l'impédance linéaire de l'échantillon $Z_f(5\omega)$ ainsi que dans la résistance de mesure $z_{eff,f}(5\omega)$.

Remettant ensemble toutes les étapes détaillées précédemment, on trouve pour $V_{Mes,Ech}(5\omega)$ l'expression suivante :

$$\frac{V_{Mes,Ech}(5\omega)}{\frac{z_{eff,Ech}(5\omega)}{z_{eff,Ech}(5\omega) + Z_{Ech}(5\omega)} T_{fil,Ech}(5\omega)} = i\omega \frac{5}{16} \epsilon_0 S \chi_5^{(5)*}(\omega) V_s(\omega)^5 \left(\frac{Z_{Ech}(\omega)}{z_{eff,Ech}(\omega) + Z_{Ech}(\omega)} \right)^5 \frac{Z_{Ech}(5\omega)}{e_{Ech}^5} \quad (5.1)$$

Il est aisé de remarquer que dans cette équation, apparait le terme correspondant à la transmission linéaire qu'un signal parasite à 5ω verrait sur cette branche :

$$T_{Ech}(5\omega) = \frac{z_{eff,Ech}(5\omega)}{z_{eff,Ech}(5\omega) + Z_{Ech}(5\omega)} T_{fil,Ech}(5\omega)$$

C'est aussi la transmission que l'on mesure lorsqu'on applique sur le montage un signal source à 5ω de faible amplitude et que l'on mesure donc sa réponse linéaire à la cinquième harmonique.

Ainsi, la différence entre le signal mesuré idéal et le signal mesuré réel en présence d'un petit signal parasite de la source $\delta V_s(5\omega)$ s'exprime par :

$$\frac{V_{Mes,Ech,reel}(5\omega)}{T_{Ech}(5\omega)} = \frac{V_{Mes,Ech,ideal}(5\omega)}{T_{Ech}(5\omega)} + \delta V_s(5\omega)$$

La mesure de $V_{Mes,f,reel}(5\omega)$, $V_{Mes,e,reel}(5\omega)$, $T_f(5\omega)$ et $T_e(5\omega)$ permet de calculer en n'utilisant que des grandeurs mesurées la grandeur $V_{corrige}(5\omega)$ qui ne contient plus le signal parasite à 5ω dû à la source :

$$\frac{V_{corrige}(5\omega)}{T_f(5\omega)} = \frac{V_{Mes,f,reel}(5\omega)}{T_f(5\omega)} - \frac{V_{Mes,e,reel}(5\omega)}{T_e(5\omega)}$$

$V_{corrige}(5\omega)$ ne contient donc plus que du signal dû à la réponse non linéaire de l'échantillon. En vertu de l'expression idéale du signal mesuré donnée précédemment dans l'Équation 5.1, il s'exprime comme :

$$\frac{V_{corrige}(5\omega)}{T_f(5\omega)} = i\omega \frac{5}{16} \epsilon_0 S \chi_5^{(5)*}(\omega) V_s(\omega)^5 \left[\left(\frac{Z_f(\omega)}{z_{eff,f}(\omega) + Z_f(\omega)} \right)^5 \frac{Z_f(5\omega)}{e_f^5} - \left(\frac{Z_e(\omega)}{z_{eff,e}(\omega) + Z_e(\omega)} \right)^5 \frac{Z_e(5\omega)}{e_e^5} \right] \quad (5.2)$$

La seule inconnue dans $V_{corrige}(5\omega)$ étant la susceptibilité d'ordre 5 $\chi_5^{(5)*}(\omega)$, il sera aisé de remonter à sa valeur lors du traitement des données.

5.3.2 Exemple de données brutes

Ayant détaillé le modèle de notre dispositif expérimental, il est évidemment nécessaire de confronter ce modèle à la réalité. En effet, d'après notre modèle, $V_{corrige}(5\omega)$ étant débarrassé des impuretés dues à la source, il est directement relié à $\chi_5^{(5)*}(\omega)V_s^5$. En observant $V_{corrige}(5\omega)$ en fonction de la tension source V_s , on doit donc observer un signal en loi de puissance avec un exposant 5 et une phase constante.

Comme on peut le constater Figure 5.16, et comme nous l'anticipions, les signaux bruts $V_{Mes,f,reel}(5\omega)$ et $V_{Mes,e,reel}(5\omega)$ ne correspondent pas du tout à ces caractéristiques : les signaux ne sont pas lisses du tout, ne ressemblent que vaguement à une loi de puissance d'exposant 5 aux plus hautes tensions sources et la phase est loin d'être constante. C'est là une caractéristique des signaux parasites émis par la source, qui sont toujours très variables en fonction de la tension V_s générée, présentant en particulier une forêt de pics et/ou de creux. Ces signaux parasites étant dûs aux imperfections de la source digitale DS360 et donc en particulier aux détails de l'algorithme utilisé pour générer sa tension de sortie, ils sont en revanche très stables en fonction du temps.

Si ce résultat n'est pas une surprise, ses caractéristiques peuvent faire à première vue douter de la qualité du $V_{corrige}(5\omega)$ qu'on peut obtenir. On s'appuie sur les mesures de transmission linéaire réalisées pour calculer la grandeur $V_{corrige}(5\omega)$ en s'appuyant sur l'équation :

$$\frac{V_{corrige}(5\omega)}{T_f(5\omega)} = \frac{V_{Mes,f,reel}(5\omega)}{T_f(5\omega)} - \frac{V_{Mes,e,reel}(5\omega)}{T_e(5\omega)}$$

Le résultat pour $V_{corrige}(5\omega)$ concernant les mêmes données que précédemment est illustré Figure 5.16. On constate alors que le signal a été largement nettoyé et est désormais sans doute possible une loi de puissance d'exposant 5 à phase constante, ce qui correspond aux caractéristiques attendues.

On note une stabilité de la phase légèrement moindre pour les valeurs les plus faibles de la tension source V_s . De manière générale, la qualité du signal est toujours plus faible à basse tension source. Ceci s'explique par le fait que si $V_{corrige}(5\omega)$ est débarrassé des signaux parasites dûs à la source, il n'est en revanche pas exempt de bruit. Malgré le rapport Signal/Bruit très amélioré grâce à l'intégration réalisée par le dispositif de mesure, il est inévitable qu'à un certain niveau de signal, une transition se fasse vers une réponse de bruit, qu'on attend d'amplitude indépendante de la tension source et à phase aléatoire. Lors des mesures dans lesquelles la réponse est la plus faible, il nous faut ainsi être attentifs au besoin de ne réaliser des mesures que lorsque la tension source est suffisante pour que le signal ne soit pas couvert par le bruit.

5.3.3 Le traitement des données

Le traitement des données de l'expérience est organisé en différentes couches de traitement relativement indépendantes les unes des autres, dont les étapes peuvent être suivies Figure 5.17.

La première étape est celle de l'acquisition en elle-même. Une fois la température stabilisée, l'ordinateur commande notre dispositif électronique afin d'imposer une fréquence et une tension source données. Après un temps d'attente suffisant pour que le signal se stabilise à sa valeur à temps infini, les signaux bruts sont mesurés puis transmis à l'ordinateur. Une

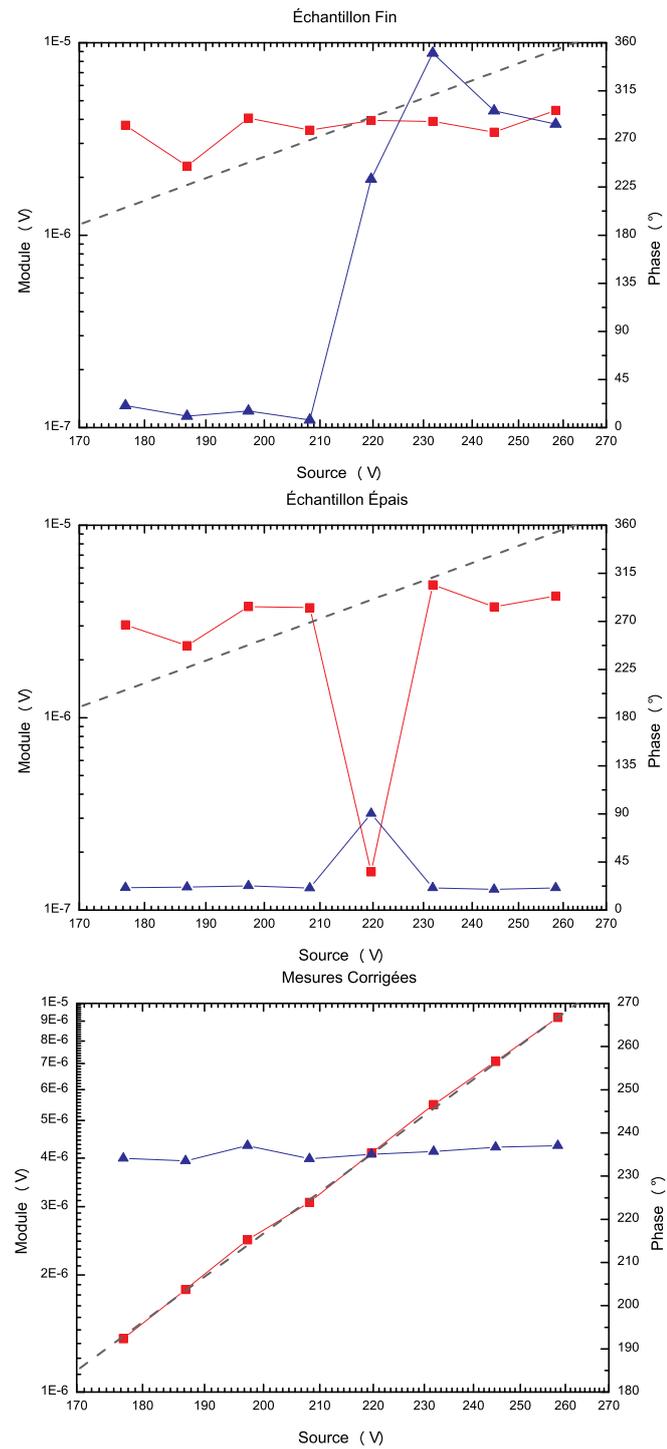


Figure 5.16 – Exemple de données mesurées. Sur tous les graphes, les carrés rouges représentent le module du signal mesuré et les triangles bleus sa phase. La ligne pointillée grise, identique sur tous les graphes est une droite en V_s^5 passant par le point maximal du signal corrigé. En haut et au milieu se trouvent respectivement les données brutes des échantillons fins et épais. En bas se trouve le signal $V_{corrigé}$ déduit des signaux fins et épais. Ces données ont été prises à une fréquence $f = 0,15 \text{ Hz} \approx 0,15f_\alpha$. La température des échantillons est de 199 K.

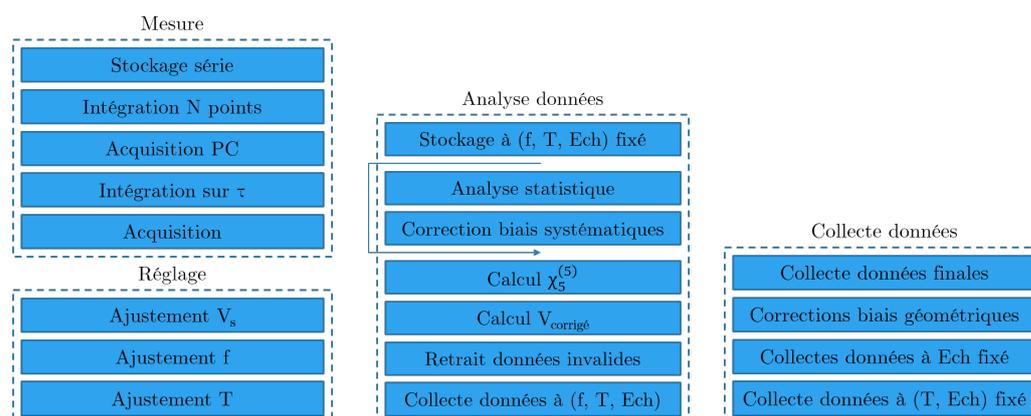


Figure 5.17 – Illustration des différentes étapes du processus de mesure et d’analyse, qui comprend une phase de réglage des paramètres des appareils puis d’acquisition des données. Une phase ultérieure d’analyse et de collecte des données est effectuée à partir des données mesurées et des réglages enregistrés par l’expérimentateur. *La lecture se fait de bas en haut et de gauche à droite.* Les phases d’analyse et de collecte de données sont organisées en couches relativement indépendantes qui peuvent opérer de manière autonome sur les résultats des étapes précédentes.

première intégration est réalisée par l’appareil de mesure, puis une seconde intégration est réalisée par l’ordinateur, lui permettant d’enregistrer à la fois une valeur d’amplitude et de phase, ainsi que des variances (lesquelles sont associées aux parties réelles et imaginaires du signal). Cette opération est réalisée pour de nombreuses tensions sources différentes, ainsi que souvent pour plusieurs temps d’intégration différents. L’ensemble des données et paramètres d’acquisition sont ensuite enregistrés et stockés avant exploitation.

Dans un second temps, les données correspondant à un jeu de paramètres sont regroupées puis ”nettoyées”. Les mesures prises à des tensions sources trop faibles sont écartées en raison de leur rapport signal/bruit trop faible. Certaines mesures pour lesquelles la variance du signal est anormalement élevée sont également écartées. Si trop de points dans une série de mesure présentent de tels défauts, c’est généralement le signe d’une défaillance d’un composant électronique. L’ensemble des données sont alors écartées et si nécessaire, une nouvelle série d’acquisition est réalisée. La présence de défauts occasionnels peut s’expliquer de diverses manières (un choc accidentel sur un composant, un transitoire dans un appareil de mesure, ...) et ne remet pas en cause l’ensemble de la série de mesure, du moment que le point suspect est écarté des analyses ultérieures.

À l’issue de cette étape de nettoyage, la grandeur $V_{\text{corrigé}}(5\omega)$ est calculée selon les modalités décrites précédemment. Selon les données disponibles, d’autres méthodes de calcul théoriquement équivalentes ont été initialement utilisées pour comparaison, fournissant systématiquement des résultats identiques. En particulier, certaines expérimentations ont été menées en utilisant la fonction de soustraction de l’appareil de mesure SR830, ainsi que le signal de l’échantillon épais, tandis que d’autres ont été réalisées en mesurant séparément chacune des grandeurs à soustraire (échantillon fin et échantillon épais). L’utilisation de ces grandeurs mesurées séparées a toujours permis de reproduire précisément les mêmes résultats, validant d’un même coup que le SR830 réalise sa soustraction comme attendu et que la soustraction ”à posteriori” réalisée de manière logicielle n’est pas moins précise que la soustraction ”électronique” réalisée par le SR830.

A l’issue de cette étape on obtient pour chaque température et pour chaque fréquence plusieurs courbes de la réponse des échantillons en fonction de la tension source, puisque chaque balayage en tension est en général répété plusieurs fois. En particulier, nous avons réalisé des

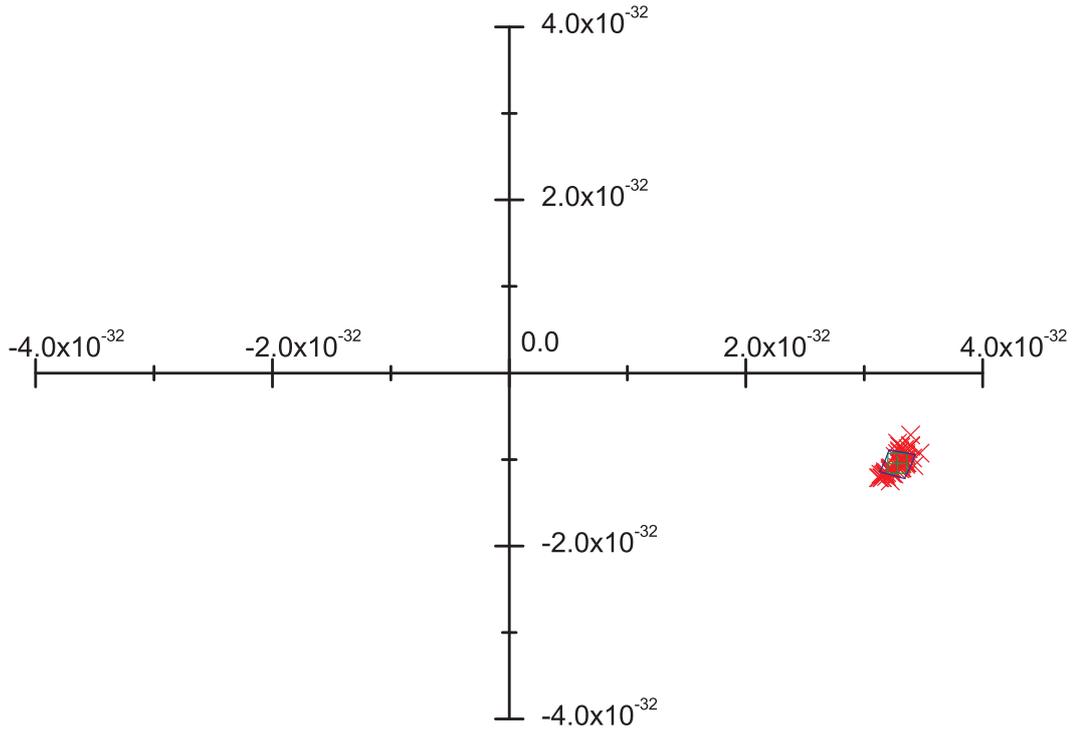


Figure 5.18 – Exemple de résultat de l’analyse statistique des données. Les données présentées sont celles de la séquence d’acquisition contenant les données présentées Figure 5.16 après correction des biais. Les croix rouges sont les valeurs de $\chi_5^{(5)}$ mesurées, affichées dans le plan complexe. La croix et le carré verts représentent moyenne et écart type de $\chi_5^{(5)}$. Les intervalles de confiance retenus pour module et phase de $\chi_5^{(5)}$ correspondent à la taille de la plus petite couronne contenant l’écart type de $\chi_5^{(5)}$, représentée en bleu.

montées en tension ainsi que des descentes en tension sans jamais avoir observé de différence significative. En faisant usage de la formule donnée Équation 5.2, des mesures réalisées pour déterminer les valeurs des composants du montage, ainsi que des mesures de la réponse linéaire de l’échantillon en fonction de la fréquence préalablement réalisées (ces mesures nous permettent de déterminer à la fois l’impédance de l’échantillon à toute fréquence, ainsi que son épaisseur), on calcule pour chaque point la susceptibilité $\chi_5^{(5)*}(\omega)$.

Chaque association module-phase définissant un point dans le plan complexe, supposé être le même pour chaque mesure, quelle que soit la valeur de la tension source V_s , on peut s’attendre à obtenir dans le plan complexe une gaussienne bidimensionnelle centrée sur la valeur de $\chi_5^{(5)*}(\omega)$ et traduisant la présence de bruit dans l’expérience. La forme légèrement allongée de ce nuage de points traduit dans un certain nombre de cas la présence d’un biais systématique que nous associons à des erreurs dans la mesure des facteurs de transmission du montage. Ainsi qu’on peut le constater Figure 5.18, ces biais systématiques introduisent des erreurs faibles, ce qu’on vérifie en introduisant les corrections nécessaires pour minimiser la dispersion des points, lesquelles ont toujours une importance mineure, en particulier sur le module de $\chi_5^{(5)}$.

L’évaluation de ces corrections se fait en lien étroit avec une analyse statistique, que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Une fois la correction optimale déterminée et fixée, cette analyse statistique permet de définir les barres d’erreur associées à la susceptibilité moyenne $\chi_5^{(5)*}(\omega)$ à la fréquence et à la température mesurées.

Après regroupement de l'ensemble des valeurs à différentes fréquences et températures pour un échantillon donné, une dernière correction est apportée avant un regroupement global. Celle-ci consiste à compenser le facteur géométrique évoqué section 5.2 par application d'un facteur sur l'ensemble des mesures d'un échantillon donné, sur la base de mesures réalisées à même température et même fréquence pour des échantillons différents. Ceci conduit à une incertitude globale de l'ordre de 20 % sur la valeur réelle de $\chi_5^{(5)*}(\omega)$, qui n'a aucune influence sur l'évolution de cette valeur (ni en fréquence, ni en température). En effet, les différents échantillons permettent chacun de réaliser des mesures à plusieurs températures. Par ailleurs, la très grande majorité des mesures réalisées le sont sur un unique échantillon (en particulier toutes celles qui ne sont ni à 204 K, ni à 199 K). On note enfin que cette incertitude sur la valeur réelle du module de la susceptibilité correspond dans [24] approximativement à l'écart de module entre les données mesurées par l'équipe de A. Loidl et P. Lunkenheimer et les nôtres.

L'ensemble de cette analyse, associée à l'introduction de la fréquence réduite $\frac{f}{f_\alpha}$ (f_α désignant la fréquence de relaxation structurale, mesurée comme la fréquence du pic de la partie imaginaire de la réponse linéaire) permettent de rendre l'ensemble de nos données comparables et de les interpréter physiquement.

5.3.4 Un peu de statistiques

Lors de nos mesures, nous recueillons de nombreux points de mesure conduisant tous à une valeur de la susceptibilité $\chi_5^{(5)}$ à la même fréquence et à la même température. On varie cependant en faisant cela plusieurs autres paramètres (tension source V_s , temps d'intégration τ de l'appareil de mesure, moment auquel les mesures sont prises, ...), ce qui est important pour nous assurer qu'il n'existe pas de biais systématique signe que nos mesures seraient polluées par un autre phénomène. C'est notamment grâce à cette approche que nous avons pu identifier de nombreux problèmes et parfaire notre système.

Afin d'obtenir une valeur la plus précise possible, il est souhaitable de pouvoir exploiter l'ensemble de ces données et de les regrouper dans un ensemble statistique. Ceci nous permettra d'améliorer le rapport signal/bruit et de gagner en précision.

Si nous regardons en général plutôt le module et la phase de la susceptibilité lorsque nous présentons les résultats, les grandeurs réellement affectées par le bruit dans le système sont la partie réelle et la partie imaginaire de celle-ci. Ceci signifie que ce sont sur ces grandeurs qu'il faut travailler lorsque l'on réalise les analyses statistiques. C'est d'ailleurs ce qui est fait par le dispositif de mesure et par le logiciel d'acquisition lors de leurs analyses statistiques respectives.

Cette remarque soulève néanmoins naturellement la question de savoir comment traduire cette réalité lors de nos représentations de barres d'erreur en module et en phase. En effet, les barres d'erreur obtenues sur les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité permettent de définir un rectangle, où au mieux une ellipse dans laquelle il est la plus probable que se trouve la susceptibilité étant donné les mesures réalisées. Dans une optique de principe de précaution, nous avons choisi d'utiliser une approche très conservatrice consistant à considérer que les barres d'erreur en module et en phase sont définies en utilisant la plus petite portion d'anneau contenant ce rectangle d'écart type, ainsi qu'illustré Figure 5.18. La zone ainsi définie étant toujours plus grande que la zone optimale définie grâce à la partie réelle et imaginaire.

Notant que des moyennes sont réalisées à plusieurs étapes du processus d'acquisition des données, se pose naturellement la question de la signifiante statistique de chaque point entrant dans notre analyse. Cette question est d'autant plus importante que l'un des paramètres qui

est systématiquement varié entre plusieurs séries de mesures est le temps d'intégration du dispositif d'acquisition.

La manière dont se passe l'acquisition est la suivante :

- Le dispositif SR830 réalise des mesures de la réponse en phase et en quadrature de phase (parties réelles et imaginaires du signal) à intervalle de temps fixé et réalise une intégration pendant un intervalle de temps τ réglable (que l'on choisit toujours au moins 10 fois plus grand que la période du champ électrique $\frac{2\pi}{\omega}$).
- Les moyennes glissantes correspondantes sont récupérées par le logiciel d'acquisition à intervalles de temps δt , d'une valeur minimale de 1,2s, pour des raisons liées au protocole de communication.
- Le logiciel d'acquisition, après avoir attendu que le signal se stabilise (pendant en général 20τ), procède ainsi à une acquisition de N points à intervalles de temps δt . N est en outre contraint pour que la durée d'acquisition totale minimale soit de τ , bien qu'elle soit en générale supérieure.
- Le logiciel d'acquisition enregistre moyennes et écarts types sur ces grandeurs, formant un point en entrée de nos opérations de dépouillement.

Chaque point fourni par le SR830 (à T , f et V_s donnés, au cours d'une séquence d'acquisition) contenant la même quantité de données au sein d'une acquisition (une moyenne de la valeur sur une durée τ qui ne change pas au cours d'une même acquisition et varie typiquement entre 1 s et 100 s selon la fréquence utilisée), le logiciel d'acquisition peut se contenter d'une simple moyenne. En revanche, en ce qui concerne les analyses réalisées en post-traitement (ces analyses peuvent contenir des données provenant de plusieurs séquences d'acquisition, pouvant contenir un nombre N de points différents, ayant été pris à des intervalles δt différents et avec des constantes de temps τ différentes), la quantité de données dans un point donné diffère et on assigne donc à chaque point un poids statistique $(N - 1)\delta t + \tau$ permettant de refléter ce fait et de comparer les données issues de différentes expériences. Ces poids sont ensuite pris en compte dans le calcul des moyennes et écarts types précédemment mentionnés.

5.4 Résultats et Interprétations

L'ensemble du traitement expérimental détaillé section 5.3 permet pour chaque couple fréquence-température auquel nous avons menés des expériences, d'obtenir une valeur de la susceptibilité $\chi_5^{(5)}$, que l'on peut exprimer sous sa forme adimensionnée $X_5^{(5)}$. Dans le cadre des expériences menées à Saclay, cette procédure nous a permis d'obtenir le module de la réponse dans du Glycérol (Figure 5.19) ainsi que sa phase (Figure 5.21) en fonction de la fréquence, à plusieurs températures. Des expériences similaires menées à l'université d'Augsbourg ont permis d'obtenir le module de la susceptibilité dans du Propylène Carbonate (Figure 5.20) ainsi que le module pour quelques températures dans le Glycérol (Figure 5.19), afin de pouvoir mener une comparaison entre les résultats expérimentaux de ces deux dispositifs très différents.

Ces résultats sur le module de la réponse dans le Glycérol et le Propylène Carbonate ont fait l'objet d'une publication [24], et nous mènerons également dans cette section une discussion de la signification et de la portée de ces résultats, en prenant en compte également les données concernant la phase de cette réponse. Nous discuterons également en quoi il est nécessaire d'inclure une réflexion sur l'influence de la contribution triviale lorsque l'on considère l'évolution en température de la réponse non linéaire.

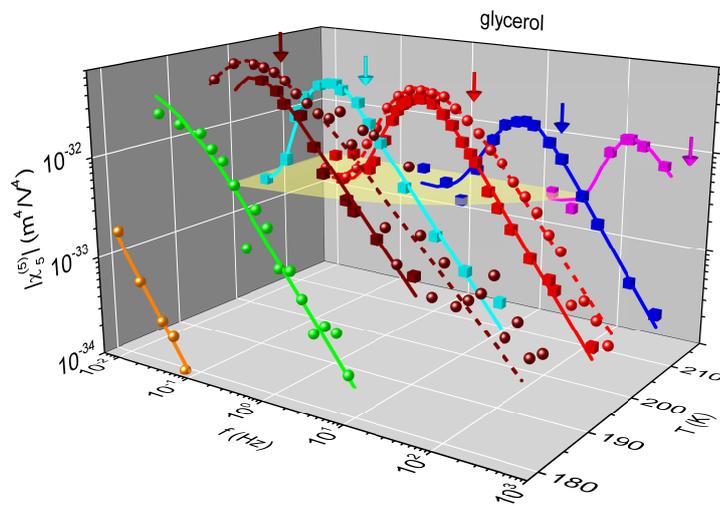


Figure 5.19 – Module de la réponse $\chi_5^{(5)}(\omega)$ pour du Glycérol à plusieurs températures en fonction de la fréquence. Les sphères sont les mesures réalisées à Saclay. Les cubes sont des mesures réalisées par nos collaborateurs Allemands de l'université d'Augsbourg dans le cadre de ALBERT et al. [24] afin de comparer les mesures obtenues via deux dispositifs très différents.

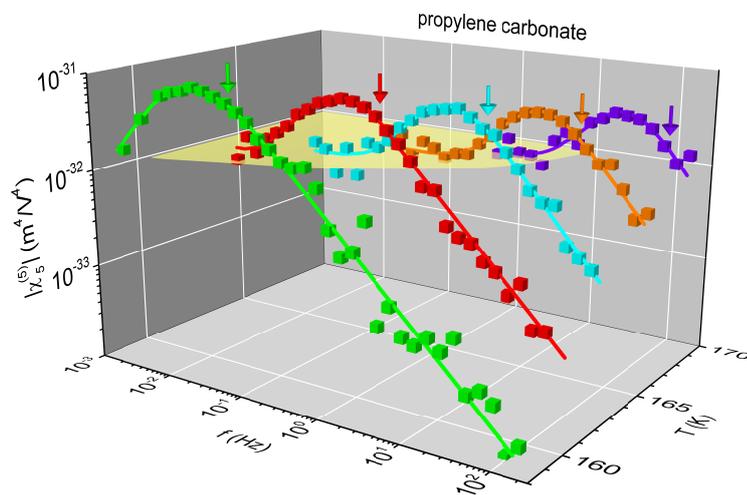


Figure 5.20 – Module de la réponse $\chi_5^{(5)}(\omega)$ pour du Propylène Carbonate à plusieurs températures en fonction de la fréquence. Mesures réalisées par nos collaborateurs Allemands de l'université d'Augsbourg dans le cadre de ALBERT et al. [24].

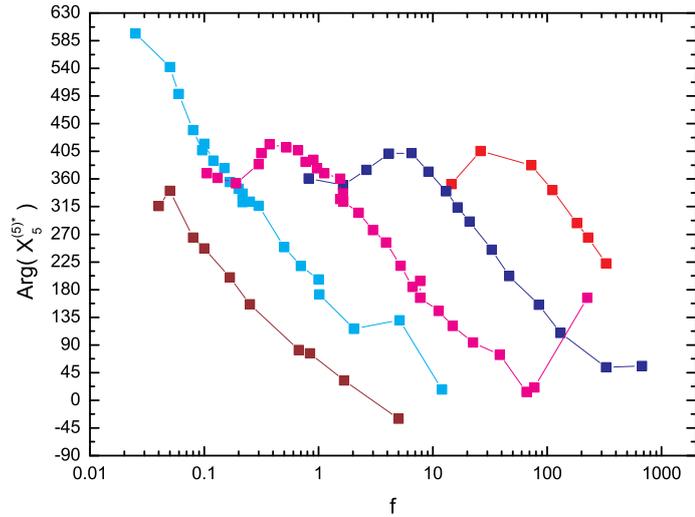


Figure 5.21 – Phase en degrés de la réponse $X_5^{(5)}(\omega)$ pour du Glycérol à plusieurs températures en fonction de la fréquence. Les couleurs des courbes correspondent à celles de la Figure 5.19. Les mesures proviennent uniquement des données de Saclay, les mesures réalisées à Augsburg ne permettant pas d’obtenir facilement la phase de la susceptibilité. La phase évolue généralement entre 360° à basses fréquences et -30° à haute fréquence. L’évolution de la phase n’est pas terminée mais une stabilisation semble commencer à s’établir. Elle semble vouloir tendre à se produire vers -90° , ce qui correspondrait à une variation totale de phase de $\frac{5\pi}{2}$.

5.4.1 La soustraction du trivial

Pourquoi soustraire le trivial ?

L’une des particularités de la réponse vitreuse est qu’à temps longs, c’est à dire à fréquences basses, les molécules se comportent comme des molécules indépendantes. Ainsi, les corrélations qui ont pu se développer au sein du matériau durant τ_α finissent par être détruites car au bout d’un temps typique τ_α , chaque molécule s’est corrélée avec un différent groupe de voisins. C’est pourquoi lorsque $t \gg \tau_\alpha$, chaque molécule est de manière effective indépendante de toutes les autres. C’est ce qu’on appelle le ”reshuffling”, qui est donc la transition entre le comportement dit ”singulier” lié à la dynamique vitreuse que nous cherchons à étudier autour de f_α , et le comportement ”trivial”, qui correspond à celui d’un gaz de dipôles, que l’on observe à $\frac{f}{f_\alpha} \ll 1$.

Ainsi qu’on l’a vu sous-section 3.1.4, on attend théoriquement que la composante triviale des susceptibilités adimensionnées $X_{(2n+1)}\left(\frac{f}{f_\alpha}\right)$ soit indépendante de la température, tandis que sa composante singulière devrait être évidemment dépendante de la température par de biais des variations de la longueur de corrélation ℓ_c .

En pratique on observe effectivement que le plateau basse fréquence de $X_3\left(\frac{f}{f_\alpha}\right)$ et $X_5\left(\frac{f}{f_\alpha}\right)$ correspondant à la réponse triviale est indépendant de la température tandis que l’amplitude du pic de la réponse singulière augmente lorsque la température baisse.

L’étude de l’amplitude de ce pic nécessite ainsi théoriquement de soustraire la contribution à ces susceptibilités de la réponse triviale. Ceci soulève deux difficultés qui sont de connaître quelle est la susceptibilité triviale, ainsi que celle de savoir comment la combinaison à fréquence non nulle se fait entre réponses triviale et singulière.

On note néanmoins de manière préliminaire (et ce point sera renforcé par les résultats que nous obtiendrons sur la réponse triviale), que quel que soit l'ordre, l'amplitude de la réponse triviale diminue rapidement lorsque l'on monte en fréquence, une fois le plateau basse fréquence quitté. Ceci est d'autant plus vrai que l'on observe une réponse d'ordre plus élevé. De plus, le pic de la réponse singulière est bien plus supérieur au plateau basse fréquence pour l'ordre 5 que pour l'ordre 3. Ces deux faits combinés font qu'à la fréquence du maximum de la réponse singulière, la réponse triviale contribue dans un rapport bien moindre à la réponse totale concernant l'ordre 5 que concernant l'ordre 3. Ainsi, si BRUN et al. [58] ont montré que la contribution de la réponse triviale dans la réponse d'ordre 3 n'est pas négligeable, nous verrons que la prise en compte de la contribution triviale concernant la réponse d'ordre 5 est en revanche très faible.

Comme néanmoins il est essentiel de prendre en compte cette contribution dans les résultats sur l'ordre 3 que nous utilisons, dans un souci de cohérence dans la démarche, nous les prendrons également en compte pour l'ordre 5.

Le Calcul de la réponse triviale

Dans une approche simplifiée similaire à celle adoptée par BRUN et al. [58], nous modélisons la réponse triviale de notre système comme la réponse d'un gaz parfait de dipôles en mouvement brownien rotationnel de temps caractéristique τ_D . La réponse linéaire d'un tel gaz ayant pour susceptibilité un Debye $\frac{\Delta\chi_1}{(1-i\omega\tau_D)}$, on déduit de la réponse linéaire mesurée sur le liquide surfondu une distribution des temps caractéristiques τ_D que l'on appelle $G(\tau)$. Nous modélisons cette distribution par une loi de Gamma généralisée [75].

Afin de trouver les réponses triviales d'ordre 3 et 5, nous nous appuyons sur les résultats de COFFEY et PARANJAPÉ [76], DÉJARDIN et KALMYKOV [54] et DÉJARDIN [77] qui nous donnent les susceptibilités d'un gaz de dipôles en présence d'un unique temps de relaxation si on note $x = \omega\tau_D$ la pulsation réduite.

$$X_3^{(3)}{}_{Debye} = \frac{-3}{5} \frac{3-17x^2+i2x(7-3x^2)}{(1+x^2)(9+4x^2)(1+9x^2)} \quad (5.3)$$

$$X_5^{(5)}{}_{Debye} = \frac{9}{35} \frac{72-2377x^2-1979x^4+2990x^6}{(1+x^2)(4+x^2)(9+4x^2)(1+9x^2)(9+16x^2)(1+25x^2)} + \frac{9}{35} \frac{i3x(246-737x^2-1623x^4+200x^6)}{(1+x^2)(4+x^2)(9+4x^2)(1+9x^2)(9+16x^2)(1+25x^2)} \quad (5.4)$$

Nous intégrons ensuite ces résultats sur la distribution des temps de relaxation $G(\tau)$ en présence d'un facteur de Kirkwood non linéaire c_k qui reflète le caractère non idéal du gaz de dipôles considéré, lequel comporte des effets de champ proche entre molécules immédiatement voisines :

$$X_k^{(k)}{}_{triviale} = c_k \int X_k^{(k)}{}_{Debye}(\omega\tau) G(\tau) d\tau \quad (5.5)$$

Dans le glycérol comme dans le propylène carbonate, on trouve $c_3 \approx c_5$ en considérant la partie basse fréquence des données expérimentales présentées ci-après, bien que ces données soient très imprécises à basse fréquence et qu'on ne puisse donc pas affirmer que cette relation soit exacte. Les valeurs sont néanmoins assez différentes entre les deux matériaux (environ d'un facteur 2), ce qui est attendu. Étant donné leur nature chimique très différente, il aurait été au contraire surprenant de trouver des valeurs similaires pour les facteurs de Kirkwood.

La dépendance en fréquence du module des réponses triviales donnée Figure 5.22 présente bien les caractéristiques attendues : Un plateau à basse fréquence puis une décroissance en loi de puissance en haute fréquence. Additionnellement, on observe un changement de pente à fréquence intermédiaire. Plus l'ordre est élevé, plus la réponse triviale disparaît rapidement,

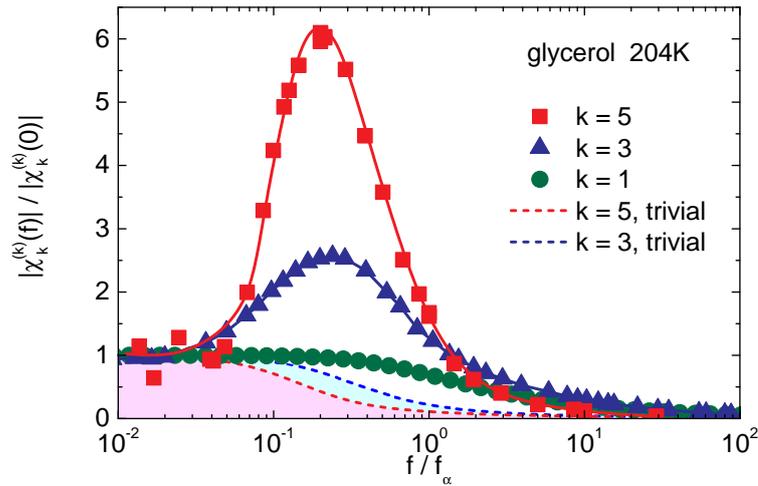


Figure 5.22 – Module des réponses normalisées à fréquence nulle pour les ordres 1, 3 et 5. On compare les réponses mesurées aux réponses triviales aux mêmes ordres dans le glycérol. La réponse mesurée à l'ordre 1 est identique à la réponse triviale tandis que les réponses mesurées aux ordres 3 et 5 ne sont identiques à la réponse triviale que sur le plateau basse fréquence.

renforçant le fait qu'à l'ordre 5, l'amplitude du trivial au pic est nettement moins significatif qu'à l'ordre 3.

5.4.2 La dépendance en fréquence du module

Ainsi que mentionné précédemment, nous avons mesuré à Saclay la dépendance en fréquence, à plusieurs températures, de la réponse $X_5^{(5)}(\omega)$ dans du Glycérol. Une mesure similaire a été réalisée à l'université d'Augsbourg dans du propylène carbonate. Cette mesure a néanmoins été faite par des mesures de réponse en temps réel sous des champs pouvant être 3 fois plus importants, mais appliqués durant des temps très brefs (de l'ordre de quelques arches de champ). Afin de pouvoir établir un point de comparaison entre les mesures réalisées à Augsbourg et celles réalisées à Saclay, quelques mesures sur du Glycérol ont également été réalisées à Augsbourg.

L'ensemble de ces mesures sont regroupées Figure 5.23 et Figure 5.24.

A basse fréquence, on retrouve sur chaque courbe un plateau de valeur constante pour toutes les courbes. Il s'agit du plateau de la composante triviale, laquelle devient prépondérante à ces fréquences, lorsque la composante singulière de la réponse est détruite par le phénomène de reshuffling. La valeur de ce plateau nous permet d'ajuster le facteur de Kirkwood non linéaire c_5 , que l'on trouve approximativement identique à la valeur de c_3 calculée à partir de données préexistantes.

Par définition, $X_k^{(k) \text{ trivial}}(f/f_\alpha)$ prend des valeurs indépendantes de la température. Sa courbe caractéristique ne dépend que de f/f_α . L'ajustement de ce facteur de Kirkwood nous permet donc de réaliser une soustraction complexe de la contribution triviale au signal mesuré.

Bien qu'aucun des ajustements réalisés n'ait d'impact sur la phase des composantes, et malgré les incertitudes importantes sur les valeurs mesurées à basse fréquence, le résultat de la soustraction tend rapidement vers une valeur nulle pour la composante singulière de la susceptibilité à mesure que l'on s'approche de la fréquence nulle.

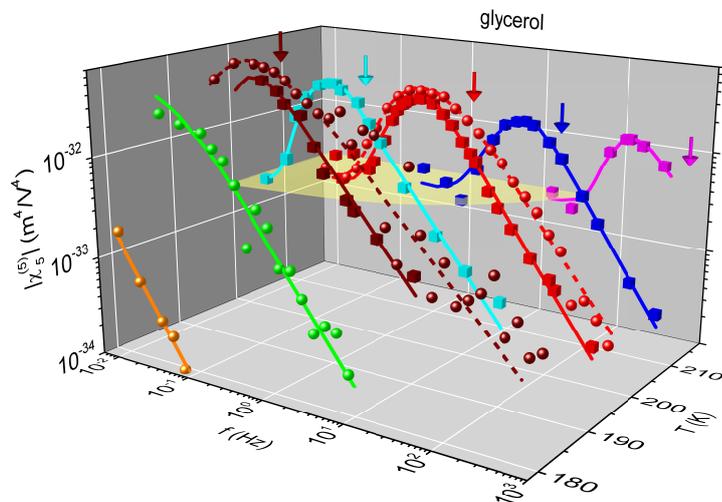


Figure 5.23 – Module de la réponse $\chi_5^{(5)}(\omega)$ pour du Glycérol à plusieurs températures en fonction de la fréquence (également représenté Figure 5.19). Les sphères sont les mesures réalisées à Saclay. Les cubes sont des mesures réalisées par nos collaborateurs Allemands de l’université d’Augsbourg dans le cadre de ALBERT et al. [24] afin de comparer les mesures obtenues via deux dispositifs très différents.

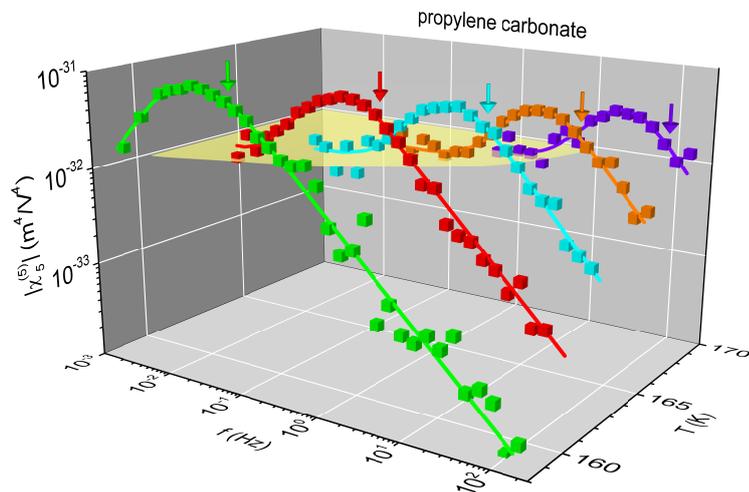


Figure 5.24 – Module de la réponse $\chi_5^{(5)}(\omega)$ pour du Propylène Carbonate à plusieurs températures en fonction de la fréquence (également représenté Figure 5.20). Mesures réalisées par nos collaborateurs Allemands de l’université d’Augsbourg dans le cadre de ALBERT et al. [24].

En ce qui concerne les pics de $X_5^{(5)}(\omega)$, les valeurs sont très faiblement influencées par la soustraction de la composante triviale. Étant donné la pente de $X_k^{(k) \text{ trivial}}(\omega)$ et les valeurs relatives des deux composantes, le pic est théoriquement légèrement décalé vers les hautes fréquences, et ce d'autant plus que la température est élevée, et donc la valeur de $X_5^{(5)}(\omega)$ au pic faible. Cet effet est en pratique très légèrement perceptible. Néanmoins, la soustraction de la composante triviale semble tendre à compenser les légers décalages des positions des pics pour les rassembler autour de $f = 0.25f_\alpha$.

Les mêmes effets peuvent être observés pour $X_3^{(3)}(\omega)$. La seule différence est que, dans ce cas, après soustraction de la réponse triviale, les pics sont localisés autour de $f = 0.30f_\alpha$. Dans le cas de $X_3^{(3)}(\omega)$, le rapport entre les deux composantes étant nettement plus proche de 1, les effets observés lors de la soustraction du trivial sont plus importants qu'à l'ordre 5.

La présence d'un tel pic caractéristique de la réponse singulière est un premier signe qui permet, simplement en considérant la réponse d'ordre 3, de pressentir la présence d'un phénomène particulier, qui est lié à la relaxation structurale du matériau, vu la localisation de ce pic à une fréquence proche de la fréquence de relaxation structurale f_α .

La mesure de l'ordre 5 vient renforcer ceci sur deux aspects. D'une part présence d'un pic localisé de la même manière que celui de la réponse d'ordre 3 indique que la source de la réponse d'ordre 5 est indéniablement la même que celle de la réponse d'ordre 3. D'autre part, le caractère très accentué de ce pic (comparé à celui de la réponse d'ordre 3 en relation avec les niveaux de réponse triviale correspondants) soutient qualitativement le fait que les réponses sont plus violentes lorsqu'on regarde des ordres plus élevées, signe que l'on observe un phénomène induisant une divergence. Ceci est illustré Figure 5.22.

Enfin, de manière plus quantitative, on remarque que $X_3^{(3) \text{ norm}}(\omega)^2 \approx X_5^{(5) \text{ norm}}(\omega)$ (Figure 5.25), où $X_k^{(k) \text{ norm}}(\omega) = \frac{X_k^{(k)}(\omega)}{X_k^{(k)}(0)}$, signe que ces deux réponses sont le résultat d'une cause commune.

5.4.3 La dépendance en fréquence de la phase

La phase de $X_5^{(5)}(\omega)$ (laquelle est identique à celle de $\chi_5^{(5)}(\omega)$) pour sa part reste indépendante de la température lorsque exprimée en fonction de $\frac{f}{f_\alpha(T)}$, ce qui signifie par définition que la physique à l'œuvre présente un caractère TTS (Time Temperature Superposition).

Elle varie d'une phase de 0 à basse fréquence vers une phase constante à haute fréquence. La phase à fréquence nulle, dictée par celle de la réponse triviale, alterne de π lors de chaque changement d'ordre.

La variation totale de phase de $\frac{5\pi}{2}$ correspond à 5 fois la variation de phase observée sur la réponse linéaire, tandis que la réponse d'ordre 3 correspondait à 3 fois cette variation.

Enfin, la phase de $X_5^{(5)}(\omega)$ (Figure 5.26) est monotone en fréquence à l'exception d'un léger "pic" lors du départ du plateau basse fréquence. Si cette monotonie est attendue et peut être vue comme la réponse prenant de plus en plus de retard sur l'excitation à mesure que celle-ci devient plus rapide, du fait de l'inertie du système, ce léger pic est en revanche plus surprenant. On note qu'il était déjà présent sur la réponse d'ordre 3 et se produit aux alentours du point de croisement entre les modules des composantes triviales et singulières. Bien qu'il n'existe à l'heure actuelle pas de modèle de reshuffling permettant d'expliquer cette caractéristique expérimentale, nous pensons qu'il s'agit là d'une source d'explication crédible.

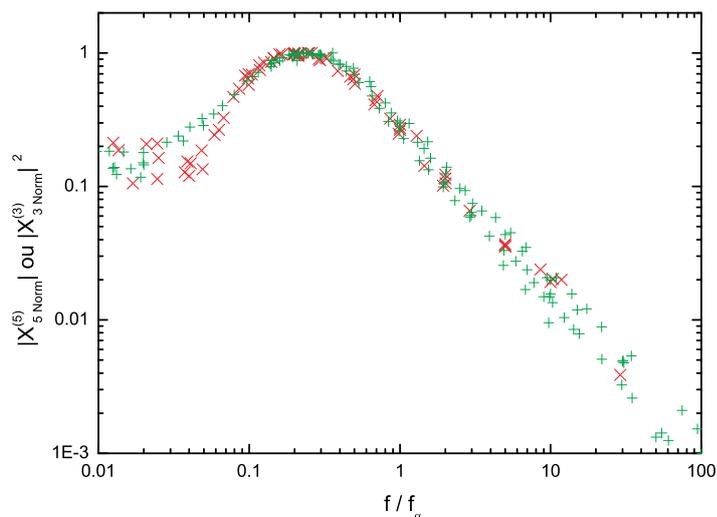


Figure 5.25 – Comparaison de $X_5^{(5)}(\omega)$ (les "x" rouges) et $X_3^{(3)}(\omega)^2$ (les "+" verts) pour plusieurs températures dans le Glycérol, les normalisations se faisant à la fréquence du pic. On voit que ces courbes correspondent, en particulier autour du pic et sur le côté hautes fréquences. Plusieurs éléments expliquent qu'elles ne soient pas identiques. Tout d'abord, la composante triviale de la réponse ne doit pas suivre un tel scaling. Or, cette composante triviale n'a pas été soustraite des mesures pour cette courbe. Par ailleurs, même si $Max[X_5^{(5)}] = Max[X_3^{(3)}]^2$, il n'y a pas de prédiction intimant qu'on ait $X_5^{(5)}(\omega) = X_3^{(3)}(\omega)^2$ quelle que soit la fréquence. Cependant, il apparaît crédible au vu de ces courbes que $X_3^{(3)}(\omega)^2$ soit une composante majeure de $X_5^{(5)}(\omega)$. D'ailleurs, on peut montrer dans le cadre de MCT que $X_5^{(5)}(\omega) = AX_3^{(3)}(\omega)^2 + BX_3^{(3)}(\omega)$ avec A et B des coefficients non nuls [78].

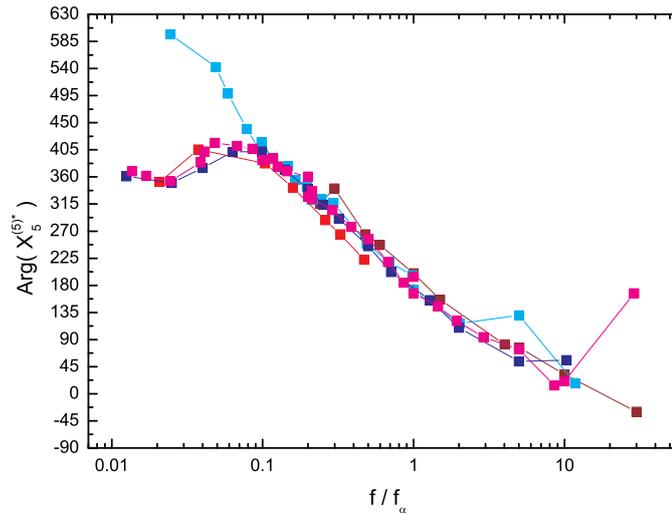


Figure 5.26 – Phase de la réponse $X_5^{(5)}(\omega)$ pour du Glycérol à plusieurs températures en fonction de la fréquence réduite $\frac{f}{f_\alpha}$. Les couleurs des courbes correspondent à celles de la Figure 5.23. Les mesures proviennent uniquement des données de Saclay, les mesures réalisées à Augsburg ne permettant pas d’obtenir facilement la phase de la susceptibilité. Les courbes montrent que la phase de la réponse dépend uniquement de $\frac{f}{f_\alpha}$, quelle que soit la température. La phase évolue entre 360° à basses fréquences et -30° à haute fréquence. Quelques points à 199 K s’éloignent de cette tendance à très basse fréquence, mais étant donné les incertitudes associées à ces points et le fait que la phase est toujours plus sensible aux variations, ces points peuvent être ignorés. L’évolution de la phase n’est pas terminée mais une stabilisation se profile aux alentours de -90° , ce qui correspond à une variation totale de phase de $\frac{5\pi}{2}$. Ceci est en bon accord avec des résultats précédents sur $X_3^{(3)}$, où la phase variait de $\frac{3\pi}{2}$. La brève excursion de la phase vers 0,04 à 0,09 f_α pourrait correspondre à la compétition à l’œuvre entre le terme trivial et le terme singulier.

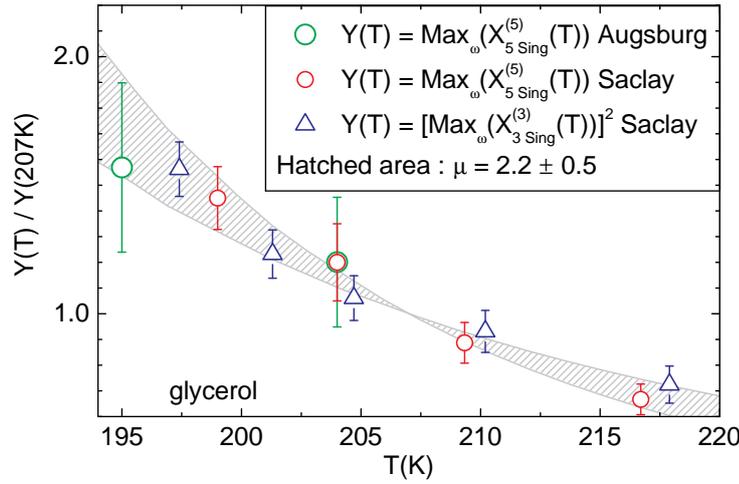


Figure 5.27 – Comparaison de $Max_{\omega} \{X_5^{(5) \text{ singulier}}(\omega, T)\}$ et $Max_{\omega} \{X_3^{(3) \text{ singulier}}(\omega, T)\}^{\mu}$ pour du Glycérol, après normalisation à 207K en fonction de la température. Les triangles bleus correspondent à $\mu = 2$. La valeur optimale de μ est $\mu = 2,2 \pm 0,5$. Une représentation visuelle de cet intervalle est figurée par la zone hachurée.

5.4.4 La dépendance en température

La grandeur à laquelle nous nous intéressons en tout premier lieu est l'amplitude du pic en fréquence de la composante singulière de $X_5^{(5)}$, et plus en particulier sa variation relative en température donnée Figure 5.27 et Figure 5.28. En effet, nous avons précédemment montré sous-section 3.1.4 que cette grandeur est proportionnelle à $\left(\frac{\ell_c(T)}{a}\right)^{3d_f-d}$ si il existe un point critique thermodynamique pilotant la physique autour de T_g . Ce terme contenant $\ell_c(T)$ est la seule dépendance en température de $X_5^{(5)}$.

Cette première observation nous permet de remarquer qu'il y a croissance de la longueur de corrélation lorsque la température diminue.

Ainsi que nous l'avons également montré sous-section 3.1.4, la même grandeur évaluée pour la réponse $X_3^{(3)}$ est pour sa part proportionnelle à $\left(\frac{\ell_c(T)}{a}\right)^{2d_f-d}$, nous permettant d'accéder à la valeur de la dimension fractale d_f . Il reste dans $X_3^{(3)}$ et $X_5^{(5)}$ des facteurs inconnus indépendants de la température et correspondant uniquement à la dépendance en $\omega\tau_{\alpha}$ [47, 24]. Afin d'éliminer ces termes, nous avons recours à une normalisation par la valeur de $X_3^{(3)}$ et $X_5^{(5)}$ à une température que nous choisissons égale à 207 K pour le Glycérol. Nous avons alors en notant $X_k^{(k)*}$ l'amplitude normalisée du pic de la composante singulière de $X_k^{(k)}$:

$$X_5^{(5)*} = \left(X_3^{(3)*}\right)^{\left(\frac{3d_f-d}{2d_f-d}\right)}$$

Ne disposant pas des valeurs de $X_3^{(3)}$ et $X_5^{(5)}$ aux mêmes températures, nous ne pouvons pas évaluer directement cette grandeur. Pour évaluer au mieux cet exposant $\mu = \frac{3d_f-d}{2d_f-d}$ ainsi que sa barre d'erreur, nous réalisons trois types de fit pour chacun de ces deux jeux de données.

Remarquant que les deux courbes s'ajustent très bien comme une puissance de $\frac{\partial \ln(\tau_{\alpha})}{\partial \ln(T)} = T\chi_T$, calculé selon une loi VFT, nous utilisons ce paramétrage pour déterminer les exposants

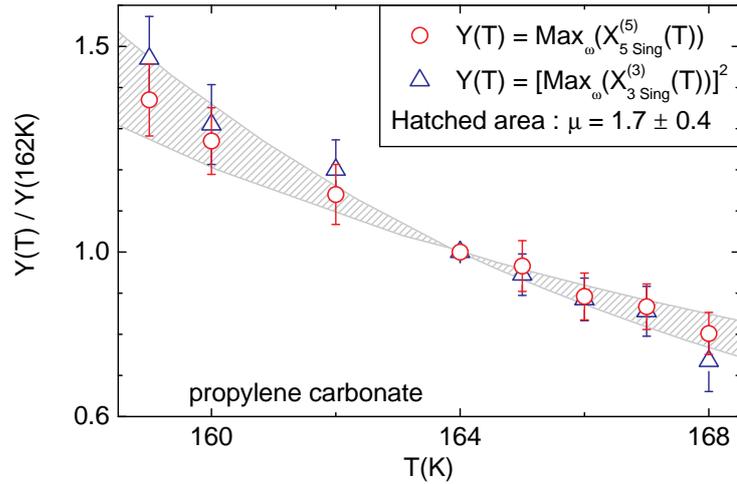


Figure 5.28 – Comparaison de $Max_{\omega} \{X_{5 \text{ singulier}}^{(5)}(\omega, T)\}$ et $Max_{\omega} \{X_{3 \text{ singulier}}^{(3)}(\omega, T)\}^{\mu}$ pour du Propylène Carbonate, après normalisation à 164K en fonction de la température. Les triangles bleus correspondent à $\mu = 2$. La valeur optimale de μ est $\mu = 1,7 \pm 0,4$. Une représentation visuelle de cet intervalle est figurée par la zone hachurée.

souhaités. En exploitant les valeurs de $Max [X_{5 \text{ singulier}}^{(5)}]$ mesurées, nous trouvons une valeur la plus probable de l'exposant μ , puis en utilisant les barres d'erreur sur les mesures, nous déterminons les valeurs supérieure et inférieure que peut prendre μ tout en respectant à la fois l'ensemble des barres d'erreur et la température de normalisation (qui doit nécessairement rester la même pour toutes les courbes).

Nous trouvons pour le Glycérol un exposant $\mu = 2.2 \pm 0.5$ (Figure 5.27) tandis que les résultats d'expériences menées à l'université d'Augsbourg dans le cadre d'une collaboration donnent pour le Propylène Carbonate $\mu = 1.7 \pm 0.4$ (Figure 5.28). Mis en commun, ces deux résultats indiquent un exposant de l'ordre de $\mu = 2$, ce qui correspond pour la dimension fractale à $d_f = 3$, c'est à dire que les domaines ayant pour longueur caractéristique la longueur de corrélation ℓ_c semblent être des domaines compacts.

5.4.5 Discussion des résultats

On notera qu'il est habituel dans le cadre d'une transition de phase d'obtenir loin du point critique des exposants apparents assez différents des exposants au point critique [43]. Le passage du domaine de "températures éloignées du point critique" au domaine de "températures proches du point critique" est ordinairement régi par le critère dit de "Ginzburg-Landau". Ainsi, la mesure de la dimension fractale loin du point critique comme nous le faisons ne présume pas de la valeur des exposants au point critique.

En revanche, le fait de pouvoir mener au bout ce raisonnement et de pouvoir trouver que la physique à laquelle nous avons accès est en tout point compatible avec celle d'une transition de phase est un argument très fort pour affirmer qu'il existe un point critique dans les verres, lequel pilote le comportement du matériau autour de T_g .

En outre, nous avons montré dans le chapitre 3 que, outre le lien mathématique entre les évolutions en température de $X_3^{(3)}$ et $X_5^{(5)}$ très bien défini, le comportement en fréquence de ces grandeurs doit être bien plus anormal pour $X_5^{(5)}$ que pour $X_3^{(3)}$ en cas de transition

thermodynamique. Dans le cadre de certaines théories thermodynamiques, on peut même mettre en évidence entre le comportement en fréquence de ces deux grandeurs un lien mathématique que l'on semble retrouver. Ainsi, les observations que nous réalisons sont en tous points conformes avec la présence d'une transition de phase.

Cet argument est d'autant plus renforcé que des résultats qualitativement identiques sont obtenus sur des matériaux aussi différents que le Glycérol et le Propylène Carbonate. Ces différences concernent tant leurs caractéristiques chimiques que leurs propriétés en tant que formeurs de verre : Le glycérol est un liquide à liaisons hydrogène de fragilité intermédiaire ($m \approx 50$) tandis que le Propylène Carbonate est à liaisons de Van der Waals et possède une fragilité élevée ($m \approx 100$), où l'on rappelle que la fragilité est définie par $m = \left. \frac{\partial \log_{10} \tau_\alpha}{\partial T_g/T} \right|_{T_g}$.

Ce comportement très similaire de X_3 et X_5 entre le Propylène Carbonate et le Glycérol est naturel si on suppose qu'il existe une transition thermodynamique. En effet, l'existence de domaines corrélés impliquant un grand nombre de molécules permet de gommer les détails moléculaires. La plupart des propriétés spécifiques du matériau deviennent ainsi peu importantes comparées à la longueur de corrélation ℓ_c qui est la propriété dominante, car elle pilote les grandeurs telles que X_3 et X_5 .

5.5 Comparaisons théoriques

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, il existe des liens nombreux et très forts entre la théorie des réponses non linéaires et les expériences correspondantes.

Nous avons montré que la comparaison de la réponse d'ordre 3 et de la réponse d'ordre 5 correspond très bien aux prédictions théoriques concernant les réponses non linéaires en présence d'une transition de phase. Ceci constitue un argument en faveur de théories telles que RFOT où FLD qui prévoient l'existence d'une transition de phase à température non nulle.

A l'inverse, ceci constitue un contre argument à l'hypothèse de base des théories KCM selon laquelle la thermodynamique des verres est triviale. En effet, sans mettre en jeu les effets collectifs correspondant au développement d'un ordre au sein du matériau, lequel engendre nécessairement une réponse singulière, il ne semble pas possible d'obtenir de réponse piquée comme celle que l'on mesure à la fois pour l'ordre 3 et pour l'ordre 5 (bien que l'une des deux individuellement puisse être possible dans le cadre d'un ajustement paramétrique spécifique).

Notons dans la catégorie des KCM une théorie très spécifique qui est celle des plaquettes. Dans cette théorie, la dynamique des molécules est décrite sous une forme qui est celle d'un KCM, mais pour laquelle il est démontré que la thermodynamique est non triviale (avec une température critique nulle). Ceci marque une voie d'évolution des KCMs dans le cadre des matériaux vitreux, non pas comme une catégorie de modèles alternatifs aux modèles thermodynamiques, mais comme un formalisme complémentaire n'impliquant pas l'absence de thermodynamique intéressante, mais plutôt l'induisant.

Il est intéressant de souligner que bien qu'il n'existe de prédictions théoriques générales que concernant la dépendance en température dans le cas de l'existence d'un point critique et non concernant la dépendance en fréquence, il est possible de démontrer [78] dans le cadre de la théorie MCT que $X_5^{(5)} = AX_3^{(3)} + B \left(X_3^{(3)} \right)^2$, ce qui correspond particulièrement bien à nos mesures comme le montre la Figure 5.25.

Enfin, il a été proposé récemment [79] qu'un mécanisme du type de celui proposé par Adam-Gibbs induit une contribution aux réponses non linéaires du fait de la réduction par le champ fort de l'entropie configurationnelle s_c . Du fait du lien entre $\ln \tau_\alpha$ et $1/s_c$, on conçoit qu'une telle variation de s_c avec E^2 puisse contribuer aux réponses non linéaires.

Soulignons que la relation entre $\ln \tau_\alpha$ et $1/s_c$, bien que expérimentalement constatée à la fin des années 90 par RICHERT et ANGELL [28], avait été prédite dès les années 60 par le modèle d'ADAM et GIBBS [27] en supposant que la diminution de s_c a pour source la croissance d'une longueur ℓ_c (voir section 2.1).

Le mécanisme proposé, fondé sur cette relation, n'est donc en rien contradictoire avec notre approche [24, 47] qui est fondée sur l'utilisation de lois d'échelles sans spécifier le mécanisme précis. Elle vient au contraire fournir un mécanisme qui peut contribuer à construire la réponse non linéaire dont nous déduisons l'existence par des raisonnements d'échelle.

Bien que nous ne l'abordions pas dans cette thèse, on peut montrer que si ce mécanisme ne permet certainement pas d'expliquer la totalité de la réponse $X_5^{(5)}$, il pourrait y fournir une contribution significative. Dans le cadre de RFOT, cet effet d'entropie produit d'ailleurs des contributions $X_3^{\delta s_c} \propto N_{corr}$ et $X_5^{\delta s_c} \propto N_{corr}^2$, en accord avec la prédiction théorique de BOUCHAUD et BIROLI [47].

Chapitre 6

Autre dispositif : Toutes les harmoniques

Dans ce chapitre, nous décrirons un second dispositif qui, faisant plein usage de la théorie présentée sous-section 3.3.2, cherche à réaliser une mesure de la réponse d'ordre 5 à toutes les harmoniques.

Nous montrerons que ce dispositif nouveau permet d'ouvrir la voie vers des mesures jusqu'à présent impossibles, même en faisant usage du dispositif de haute précision décrit précédemment.

Nous verrons également que même si le dispositif que nous décrirons dans ce chapitre n'a pas pu être développé jusqu'à un stade de perfectionnement aussi avancé que celui décrit chapitre 5, il permet néanmoins de produire des résultats comparables lorsqu'il est utilisé pour réaliser les mêmes mesures.

6.1 Le dispositif de pont à trois échantillons

Le dispositif "à deux ponts" que nous avons développé exploite la théorie détaillée sous-section 3.3.2.

Il s'agit de construire un pont à deux étages afin de supprimer à la fois la réponse d'ordre 1 et la réponse d'ordre 3. Seule la réponse d'ordre 5 ainsi que les réponses d'ordres supérieures sont alors théoriquement présentes dans le système. La réponse d'ordre 5 étant dominante, il est alors facile de la mesurer à toutes les harmoniques auxquelles ce signal est présent, pour peu que le rapport signal/bruit soit suffisant. Dans notre cas, des signaux sont présents aux harmoniques 1ω , 3ω et 5ω .

Deux designs expérimentaux sont envisageables pour réaliser un tel montage, faisant tous deux usage de 3 échantillons. Ils se différencient par la présence ou non d'amplificateurs opérationnels dans le circuit.

6.1.1 La cellule

Nous avons choisi de développer une cellule porte échantillon comportant 4 emplacements afin de pouvoir mener des expérimentations avec les deux designs proposés tout en ayant une redondance en cas de dysfonctionnement d'un échantillon. De plus, étant donné que



Figure 6.1 – Vue isométrique et vue de dessus de la cellule à 4 échantillons réalisées pour nos expériences. La disposition des échantillons est très similaire à celle de la cellule à 2 échantillons, décrite en détail Figure 5.4. Les vues présentées ici permettent de mieux se rendre compte de la disposition globale de la cellule, et en particulier du cheminement électrique.

l'épaisseur des échantillons ne peut être contrôlée qu'approximativement, la présence de plusieurs échantillons d'épaisseur similaire nous permet de choisir des épaisseurs les plus adaptées pour maximiser le signal mesuré.

En effet, l'amplitude de signal mesurée dépend fortement du rapport entre les épaisseurs de l'échantillon le plus fin e_f et de l'échantillon de taille intermédiaire e_{int} , ce qui fait qu'il existe un optimum de rapport d'épaisseur (autour de $\frac{1}{\sqrt{2}}$), vu qu'à épaisseur de l'échantillon

épais e_{ep} fixée, l'amplitude de signal mesuré varie comme $\propto \left[1 - \left(\frac{e_f}{e_{int}}\right)^2\right] \left(\frac{e_f}{e_{int}}\right)^2$.

Similaire dans sa conception (voir Figure 6.1) à la cellule à deux échantillons utilisée dans les expériences présentées chapitre 5, elle permet d'offrir aux échantillons utilisés un environnement très bien contrôlé et aussi idéal que possible tout en permettant les branchements électriques nécessaires. Ces branchements concernent des capteurs de température Cernox, les électrodes des échantillons, ainsi que la résistance de contrôle de température.

6.1.2 L'environnement de mesure

La cellule contenant les échantillons est placée dans un cryostat (Figure 6.2) qui vient fournir une source froide à des températures de l'ordre de 10 K.

La résistance de la cellule permet de dissiper de la chaleur et de la réguler grâce à des capteurs de température situés à une distance thermique des échantillons aussi faible que possible.

Les échantillons eux-mêmes sont placés à une distance thermique faible de la source de chaleur tout en assurant l'isolation électrique des échantillons entre eux ainsi que l'isolation électrique à la masse. Ceci permet d'optimiser les performances de la régulation en température (effectuée au moyen d'un circuit PID), tant en terme de temps d'équilibrage thermique que de précision du contrôle de la température réelle existant dans les échantillons (dont on peut évaluer les variations grâce à la mesure de la réponse linéaire des échantillons, et plus précisément de la fréquence de relaxation structurale).

A cet environnement thermique précisément contrôlé, vient s'ajouter une atmosphère sèche à des pressions assurant qu'aux températures de travail, l'échantillon soit à pression ambiante.

Enfin, l'environnement mécanique est contrôlé en plaçant les échantillons en compression afin de permettre une stabilisation mécanique rapide.

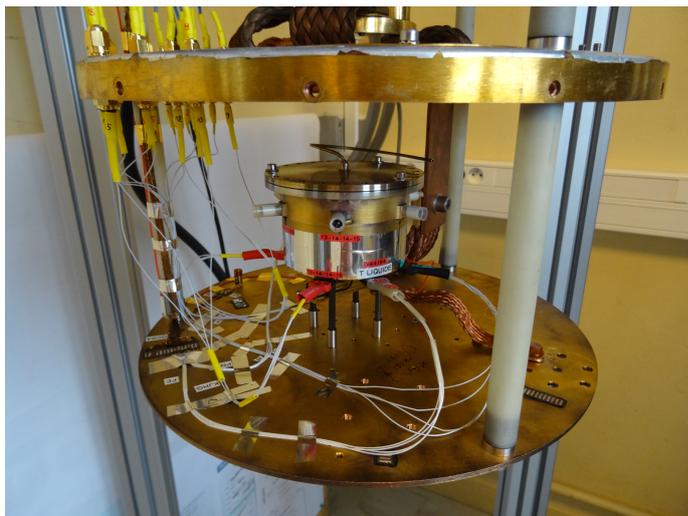


Figure 6.2 – La cellule à 4 échantillons utilisée en place dans le cryostat ouvert. Les câbles coaxiaux blancs acheminent les signaux des électrodes jusqu’aux connecteurs situés à l’extérieur du cryostat ainsi que les thermomètres CERNOX au dispositif de contrôle de la température tandis que les câbles rouges acheminent le signal de puissance à la résistance située sous le corps de la cellule pour ajuster la température. Une tresse de cuivre relie la base de la cellule à la platine 4 K du cryostat.

6.1.3 L’électronique de mesure

Ainsi qu’expliqué dans les paragraphes précédents, il est possible d’exploiter la théorie développée sous-section 3.3.2 pour concevoir deux dispositifs expérimentaux différents pour réaliser ces expériences.

Chacun de ces deux dispositifs que nous détaillerons dans cette sous-section et qui sont représentés Figure 6.4 et Figure 6.3 présentent des avantages et inconvénients différents. Tous deux utilisent 3 échantillons mais la différence principale réside dans l’utilisation ou non d’amplificateurs différentiels dans le montage.

Le pont avec amplificateurs assure un découplage entre les deux étages de mesure en utilisant des amplificateurs différentiels. Cette approche présente l’avantage que le découplage est complet (le réglage qui doit être fait dans le premier étage ne dépend pas du réglage effectué sur le second étage), mais en revanche, un amplificateur différentiel étant un composant actif, il est source de signaux non linéaires. Ces signaux qui ne passent pas par le premier étage (dont l’une des fonctionnalités est justement de supprimer les impuretés de la source) ne peuvent être supprimés et viennent donc polluer les mesures.

Le pont sans amplificateurs n’utilise que des éléments passifs, ce qui le rend en théorie bien plus performant, mais souffre en contrepartie d’un fort couplage entre les différents éléments du dispositif qui le rend extrêmement délicat à régler.

Une solution intermédiaire pourrait sans doute être trouvée en menant un travail sur les adaptations d’impédances et sur comment introduire un bon découplage entre les éléments du pont sans amplificateurs. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes cependant plutôt intéressés à la faisabilité de telles mesures et les résultats présentés par la suite correspondront donc majoritairement à des mesures réalisées sur le pont avec amplificateurs plus facile à mettre en œuvre, dans le temps qui était à notre disposition, malgré son infériorité théorique.

Le pont sans amplificateurs

Le principe de base du pont à trois échantillons est d'utiliser deux ponts à deux échantillons dans un premier étage de mesure. Ces ponts à deux échantillons possèdent un échantillon en commun dont la sortie servira de référence de potentiel au reste du montage.

Dans ce premier étage, chaque échantillon $\alpha \in \{Fin, Intermdiaire, Epais\}$ d'impédance $Z_\alpha(\omega)$ produit à la pulsation $k\omega$ et via sa réponse d'ordre n un courant $I_{\alpha n,k}(k\omega) \propto i_{\omega \epsilon_0} S \chi_n^{(k)*}(\omega) \left(\frac{V_{appl}}{e_\alpha}\right)^n$, à une constante numérique près dépendant de k et n (pour plus de détails, voir sous-section 3.2.2) et en notant V_{appl} la tension appliquée aux bornes de l'échantillon (V_{appl} est par construction identique pour tous les échantillons).

Ce courant est transformé en un potentiel via une impédance de mesure $z_\alpha(k\omega)$ pour produire un potentiel $V_\alpha = \frac{z_\alpha(k\omega)Z_\alpha(k\omega)}{z_\alpha(k\omega)+Z_\alpha(k\omega)} I_{\alpha n,k}(k\omega)$. Cette impédance $z_\alpha(k\omega)$ étant faible comparée à celle de l'échantillon, presque toute le potentiel V_s généré par la source est appliqué à l'échantillon. Pour être précis, $V_{appl} = \frac{Z_\alpha(\omega)}{z_\alpha(\omega)+Z_\alpha(\omega)} V_s$. Ainsi, la tension en sortie de l'une des branches associée aux trois échantillons pour la réponse d'ordre n à l'harmonique k s'écrit

$$V_{\alpha n,k}(k\omega) = \underbrace{\left(\frac{V_s}{e_\alpha}\right)^n}_{\text{terme source}} \underbrace{\rho_{Z,\alpha}(\omega)^n}_{\text{Réduction de champ appliqué à l'échantillon}} \underbrace{\chi_{I n,k}(\omega)}_{\text{Réponse en courant}} \underbrace{Z_\alpha(k\omega)}_{\text{Conversion de courant en champ}} \underbrace{\rho_{z,\alpha}(k\omega)}_{\text{Division de tension du premier étage}}$$

$$\text{où } \rho_{Z,\alpha}(\omega) = \frac{Z_\alpha(\omega)}{z_\alpha(\omega)+Z_\alpha(\omega)}, \rho_{z,\alpha}(\omega) = \frac{z_\alpha(\omega)}{z_\alpha(\omega)+Z_\alpha(\omega)} \text{ et } \chi_{I n,k}(\omega) = \frac{I_{\alpha n,k}(\omega)}{\left(\frac{V_s}{e_\alpha}\right)^n}.$$

En sortie de ce premier étage, est produite pour chaque couple d'échantillons une différence de potentiel dans laquelle la réponse linéaire est supprimée, y compris l'ensemble des signaux parasites générés par la source (lesquels ne produisent de réponse significative que via la réponse linéaire).

Pour ce faire, les valeurs des impédances de mesures sont réglées de manière à ce que pour $\beta = Fin$ et $\alpha \in \{Intermediaire, Epais\}$, on ait :

$$\frac{z_\alpha(\omega)}{z_\beta(\omega)} = \frac{e_\alpha}{e_\beta} = \frac{Z_\alpha(\omega)}{Z_\beta(\omega)}$$

On a alors $\rho_Z = \rho_{Z,\alpha} = \rho_{Z,\beta}$ et $\rho_z = \rho_{z,\alpha} = \rho_{z,\beta}$. On a ainsi en entrée du second étage les différences de potentiels suivantes, avec $n = 3$ ou 5 et $k \leq n$:

$$V_{\alpha n,k}(k\omega) - V_{\beta n,k}(k\omega) = V_s^n \chi_{I n,k}(\omega) \rho_Z(\omega)^n \rho_z(k\omega) \frac{Z_\alpha(k\omega)}{e_\alpha} \left(\frac{1}{e_\alpha^{n-1}} - \frac{1}{e_\beta^{n-1}} \right)$$

Un second étage de mesure exploite ces deux différences de potentiel pour à son tour venir supprimer la réponse d'ordre 3, laissant l'ordre 5 comme principal contributeur à la réponse totale.

En pratique, des ponts diviseurs d'impédance viennent affecter ces différences de potentiel de facteurs de divisions $\rho_1(\omega)$ et $\rho_2(\omega)$ respectivement associés aux différences de potentiels $V_{Intermediaire n,k}(k\omega) - V_{Fin n,k}(k\omega)$ et $V_{Epais n,k}(k\omega) - V_{Fin n,k}(k\omega)$. La condition d'équilibrage du second étage est :

$$\rho_1(k\omega) \left[\frac{1}{e_{Fin}^2} - \frac{1}{e_{Intermediaire}^2} \right] = \rho_2(k\omega) \left[\frac{1}{e_{Fin}^2} - \frac{1}{e_{Epais}^2} \right]$$

, au minimum pour $k = 1$ et $k = 3$, et donc en pratique à toute fréquence.

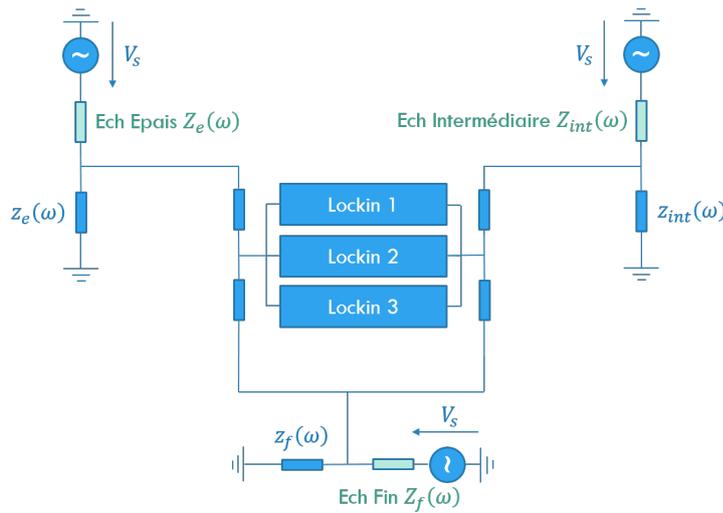


Figure 6.3 – Schéma du montage à 3 échantillons sans amplificateurs. L'échantillon fin est utilisé comme référence commune aux ponts diviseurs de tension du second étage. Il est utilisé en conjonction avec les échantillons intermédiaire et épais pour fournir en entrée du second étage une différence de potentiel débarrassée de la réponse linéaire.

En ignorant les réponses négligeables d'ordre supérieur, il ne reste ainsi à toute harmonique plus que la réponse d'ordre 5, qui s'exprime, en supplantant les indices "Fin", "Intermediaire" et "Epais" par "f", "int" et "e" comme :

$$V_{M\ 5,k}(k\omega) = V_s^5 \rho_Z(\omega)^5 \chi_{I\ 5,k}(\omega) \frac{Z_f(k\omega)}{e_f} \rho_z(k\omega) \rho_1(k\omega) \left(\frac{1}{e_f^2} - \frac{1}{e_{int}^2} \right) \left(\frac{1}{e_{int}^2} - \frac{1}{e_e^2} \right)$$

Ainsi qu'illustré Figure 6.3, l'ensemble de ce dispositif peut être réalisé au moyen de composants passifs, qui sont choisis pour rester purement linéaires, comme souligné section 3.4.

Cependant, une hypothèse essentielle du modèle présenté ci-dessus est celle du découplage entre les différents étages : aucun courant n'est supposé s'échapper dans le second étage. En présence d'un tel couplage inévitable en pratique, il devient extrêmement délicat de régler le pont.

Le pont avec amplificateurs

Afin de palier à ce problème, on introduit en sortie du premier étage des amplificateurs différentiels qui vont servir à réaliser la soustraction tout en assurant le découplage des deux étages du fait de leur très grande impédance d'entrée.

En présence de ce nouvel élément, les équations régissant le fonctionnement du pont à trois échantillons ne sont pas modifiées et on peut donc commencer par régler le premier étage en présence des amplificateurs puis ensuite régler le second étage sans crainte que le réglage du premier étage soit modifié par cette opération. Le réglage est rendu ainsi nettement plus simple.

Théoriquement, on pourrait même utiliser quatre échantillons différents en entrée des amplificateurs, ce qui n'était précédemment pas possible en raison de la nécessité d'avoir une référence de potentiel commune en entrée du second étage (fonction maintenant assurée par

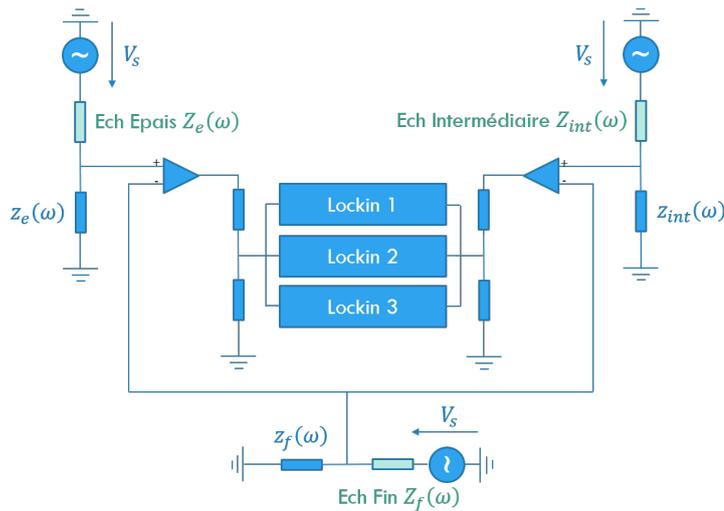


Figure 6.4 – Schéma du montage à 3 échantillons avec amplificateurs. L'échantillon fin est utilisé en conjonction avec les échantillons intermédiaire et épais pour fournir en entrée du second étage une différence de potentiel débarrassée de la réponse d'ordre 1. Plutôt que de l'utiliser comme masse commune comme dans le cas du pont sans amplificateurs (Figure 6.3), les amplificateurs réalisent la différence de potentiel et suppriment le mode commun du signal sortant du premier étage, ce qui permet d'utiliser la masse comme référence de tension pour le second étage.

les amplificateurs). Pour des raisons pratiques, nous ne réalisons cependant qu'un montage à 3 échantillons n'ayant pas d'avantage particulier à en introduire un quatrième.

La contrepartie de l'introduction de ces éléments actifs que sont les amplificateurs différentiels est que les sources de tensions associées sont forcément imparfaites. Ainsi, nous introduisons en entrée du second étage des impuretés du signal à toutes les harmoniques, sans pouvoir les éliminer comme nous le faisons en supprimant la réponse linéaire.

C'est pour cette raison que bien que le pont avec amplificateurs soit un outil pratique pour réaliser des mesures crédibles lorsque le signal est suffisamment important ou lorsqu'on n'a pas le temps de raffiner le design expérimental comme ce fut notre cas, il est dans l'idéal plus intéressant de travailler sur les constantes de couplage du pont sans amplificateurs.

6.2 Le difficile ajustement des réglages

Comme pour le dispositif à deux échantillons présenté chapitre 5, nous avons pu identifier des relations permettant théoriquement d'ajuster le réglage du pont sans avoir d'inconnue restante. Bien que les relations présentées dans les paragraphes précédentes laissent certains rapports de division comme paramètre libre, ceux-ci sont fixés par un compromis entre le besoin d'avoir des signaux les plus forts possible pour effectuer les mesures et les limitations des appareils de mesures qui ont des capacités limitées dans leurs tensions admissibles en entrée.

Néanmoins, comme pour le pont à deux échantillons également, un tel réglage prédéfini est beaucoup trop imprécis pour permettre un réglage des ponts aux niveaux de précision requis. Un réglage manuel exploitant la linéarité de ces circuits est ensuite nécessaire afin d'ajuster la valeur des réglages, parfois de plusieurs dizaines de pourcents étant donné les erreurs dues aux hypothèses de découplage réalisées dans les calculs.

Dans le cadre des ponts à trois échantillons, il s'agit donc de régler les impédances de mesures du premier étage pour minimiser l'amplitude de la réponse linéaire en sortie et de régler celles du second étage pour minimiser l'amplitude de la réponse d'ordre 3. Ces réglages sont faits aux harmoniques 1 et 3.

Étant donné le mélange de réponses d'ordres différents à l'harmonique 1, il est assez délicat de trouver le point idéal de réglage du premier étage, tâche rendue dans certains cas quasiment impossible par le couplage entre les deux étages dans le cadre du montage sans amplificateurs. Le montage avec amplificateurs est plus facile à régler car le réglage du second étage (et donc de la sortie à l'harmonique 3) n'est que très peu influencé par celui du premier étage, dès qu'on a rendu l'intensité des signaux suffisamment faibles pour s'affranchir des réponses non linéaires du circuit de mesure. Il est donc plus facile de trouver un point aussi idéal que possible pour les deux étages.

Néanmoins, comme nous le verrons ci-après, les réglages ne sont jamais idéaux et une part importante de signaux d'ordre 1 et 3 restent dans la sortie, rendant cruciale l'étape de traitement des résultats, si on veut pouvoir exploiter les harmoniques 1 et 3 pour en déduire $\chi_5^{(3)}$ et $\chi_5^{(1)}$.

6.3 Les résultats

Les résultats que nous avons obtenus avec les montages à la fois avec et sans amplificateurs sont prometteurs. Il faut bien sur rappeler que les expériences sur l'ordre 5 sont de manière générale des expériences difficiles et qu'à ce titre, le montage présenté chapitre 5 a nécessité près de 2 ans de travail avant que nous puissions estimer avoir suffisamment bien compris et maîtrisé le dispositif pour que nos résultats soient fiables (même si de nombreuses pistes pourraient être explorées pour tenter d'améliorer la précision des mesures).

Étant donné qu'une thèse n'est pas suffisamment longue pour pouvoir espérer obtenir ce degré de raffinement avec les montages à 3 échantillons, il est très prometteur de constater que malgré le fait qu'il reste de nombreux problèmes à aborder, les analyses simples de nos résultats qui nous permettent d'obtenir une borne supérieure des valeurs de $X_5^{(5)}$ et $X_5^{(3)}$ suggèrent pour ces deux harmoniques l'apparition du pic de susceptibilité (Figure 6.6).

6.3.1 Éléments clefs

Le premier élément clef à retenir est que, que ce soit en ce qui concerne les mesures à l'harmonique 3 ou à l'harmonique 5, nous parvenons à obtenir des mesures dont le module se comporte en V_s^5 à haute tension (Figure 6.5), ce qui est le premier signe que nous recherchons qui nous indique la présence de réponse d'ordre 5 dans le signal mesuré. Ce résultat est d'autant plus notable qu'il est réalisé sans apporter de correction supplémentaire au signal mesuré comme nous le faisons pour les résultats de ALBERT et al. [24]. Il n'y a pas de calcul de $V_{corrigé}$ similaire à ce qui est fait section 5.3 et ces résultats sont directement ceux mesurés par le SR830.

Le fait que durant ces mesures, la phase du signal ne soit pas constante indique cependant que le signal reste pollué par des signaux qui possèdent des dépendances en loi de puissance différentes, ce qui explique que les valeurs de susceptibilités obtenues à partir des points à plus haute fréquence ne peuvent pas être considérées comme une mesure fiable mais plutôt comme une borne supérieure des valeurs que l'on pourrait obtenir. En raison de la nature très imparfaite de ces mesures, nous avons ainsi préféré traiter les données de manière robuste en obtenant une valeur qui est une borne supérieure des valeurs réelles plutôt que de tenter d'obtenir des valeurs plus réalistes au prix d'une analyse bien plus sensible aux perturbations.

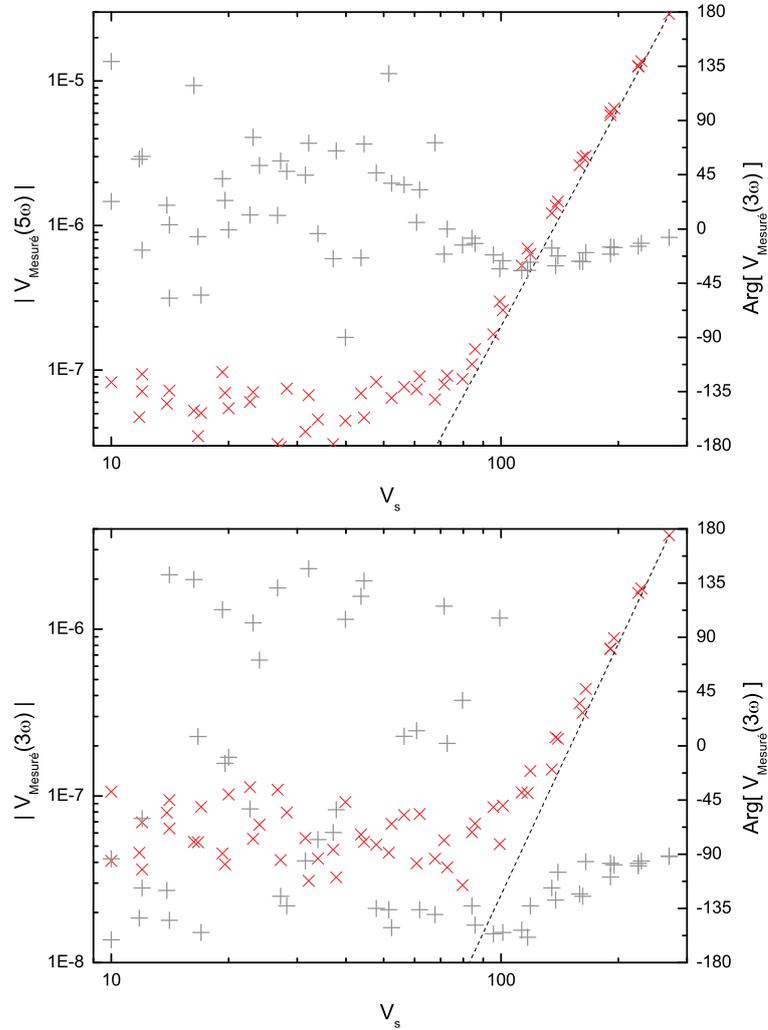


Figure 6.5 – Sur les figures du haut et du bas sont respectivement représentés les signaux bruts mesurés aux harmoniques 3 et 5 par le dispositif SR830 en sortie d'un montage à 3 échantillons avec amplificateurs. Les mesures sont réalisées à la fréquence $f = f_\alpha$ à la température de 204 K. Les points rouges représentent le module de la tension mesurée portée en fonction de la tension d'entrée appliquée sur les dispositifs de mesure. Les points gris représentent le déphasage de ce signal par rapport à celui mis en entrée. Les droites en pointillés noirs représentent la courbe en V_s^5 qui passe par le point mesuré à plus haute tension. C'est à partir de cette valeur qu'est calculée pour une analyse simplifiée la valeur de $X_5^{(5)}$ ou $X_5^{(3)}$ portée Figure 6.6. Les valeurs de $X_5^{(k)}$ correspondant à ces mesures sont représentées Figure 6.6 par des points verts.

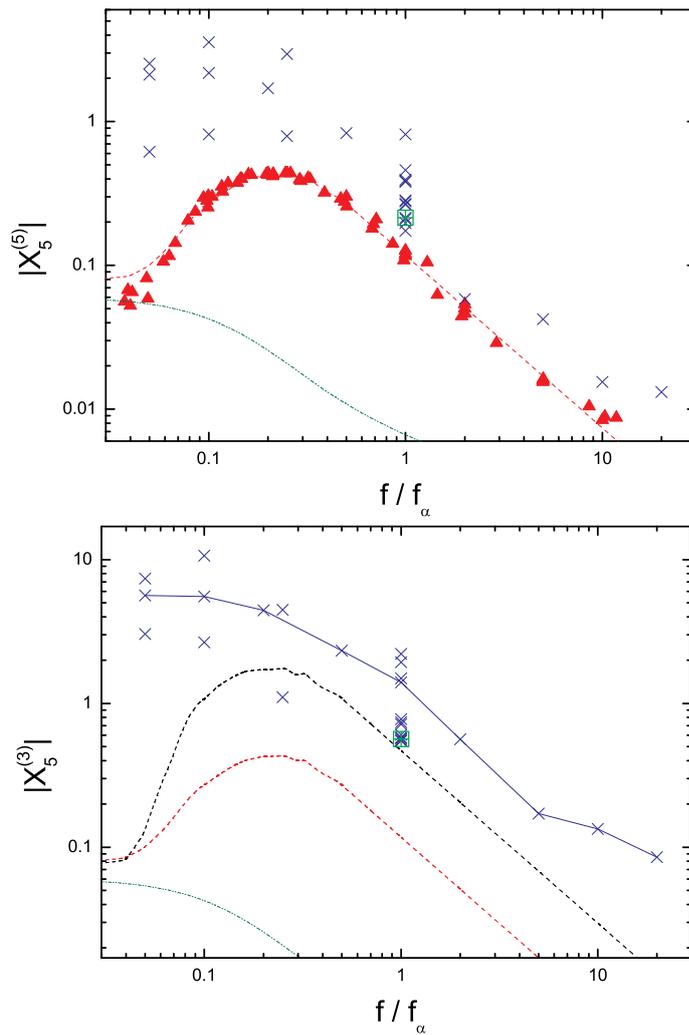


Figure 6.6 – Sur les figures du haut et du bas, les points bleus correspondent respectivement aux valeurs de $X_5^{(5)}$ et $X_5^{(3)}$ mesurées au cours de nos expérimentations à $T = 204$ K dans le pont à 3 échantillons. Le point vert porté sur chaque figure correspond aux valeurs dont les mesures brutes sont représentées Figure 6.5. Sur la figure du haut, les points rouges correspondent à l'ensemble des données de $X_5^{(5)}$ publiées dans ALBERT et al. [24] (excepté les mesures à $T = 217$ K) renormalisées au sommet du pic pour correspondre à sa valeur à $T = 204$ K, similairement à ce qui est fait Figure 5.25. Cette renormalisation n'étant pas valable pour le plateau basse fréquence, il y a donc une plus forte dispersion des données à basse fréquence et nous n'avons pas porté les données sur le plateau. Les pointillés rouges sont une version lissée "pour guider l'œil" de ces données. La même courbe en pointillés rouge est également portée sur la figure du bas. La courbe en pointillés mixtes verts commune aux deux figures correspond à une simulation de la susceptibilité *triviale* qu'on obtiendrait pour un gaz de dipôles. Elle permet de figurer le plateau basse fréquence qu'on doit obligatoirement retrouver. Enfin, sur la figure du bas, les pointillés noirs sont une "vision d'artiste" de ce à quoi la courbe de $X_5^{(3)}$ pourrait ressembler étant donné nos données. Les lignes bleues indiquent quant à elles une série de mesures consécutives à plusieurs fréquences, en utilisant des paramètres et un protocole similaires. Elle permet de voir qu'un pic pourrait se dessiner une fois résolus les nombreux problèmes restant dans ces mesures pionnières à 3 échantillons.

En effet, la plupart des mesures se font avec des signaux d'une qualité moindre que ceux présentés Figure 6.5.

Un autre effet de cette pollution par des signaux parasites est une dispersion importante des données mesurées pour $X_5^{(5)}$ et $X_5^{(3)}$ (voir Figure 6.6). En effet, étant donné que les signaux perturbant la mesure ont une importance significative, les valeurs mesurées dépendant de manière critique de l'importance relative de ces signaux.

Ainsi, à mesure que nous avons acquis de l'expérience avec le réglage de ces montages, nos mesures se sont améliorées, ce qui explique cette dispersion relativement importante des valeurs mesurées. Ainsi, à titre d'exemple, à $f = f_\alpha$ (fréquence à laquelle nous avons le plus de données), les mesures de $X_5^{(5)}$ les plus proches des mesures fiables publiées dans ALBERT et al. [24] sont également parmi les plus récentes.

Si on en vient aux courbes de $X_5^{(5)}$ et $X_5^{(3)}$ (Figure 6.6), on constate que dans les deux cas, on a une courbe qui baisse selon une sorte de loi de puissance à haute fréquence. Si de plus on considère la position du plateau correspondant à la réponse triviale à basse fréquence, sachant que le signal mesuré doit tendre à basse fréquence vers cette valeur, il apparaît clairement que nous observons le pic causé par la susceptibilité singulière d'ordre 5. En particulier, la pente des courbes mesurées à haute fréquence correspond relativement bien à celle mesurée dans ALBERT et al. [24].

En ce qui concerne les valeurs à basse fréquence, si il y a des signes clairs pour $X_5^{(5)}$ que le signal commence à diminuer pour pouvoir finalement retomber vers le plateau de la réponse triviale, cette redescente ne se produit pas aussi rapidement que ce à quoi on pourrait s'attendre. Cependant, les mesures à basse fréquence ayant toujours été les plus difficiles, il est presque logique que celles-ci soient de moindre qualité à basse fréquence, d'autant plus que la quantité de données est nettement plus faible qu'à plus hautes fréquences. En ce qui concerne $X_5^{(3)}$, rien ne garantit que le pic soit localisé à la même fréquence que pour $X_5^{(5)}$. Le fait que le sommet du pic ne soit pas franchement visible n'est donc pas une grande surprise.

6.3.2 Perspectives d'amélioration

Comme le souligne l'analyse des résultats présentés dans la section précédente, il reste, du fait du peu de temps durant lequel nous avons pu travailler avec ce nouveau dispositif, de nombreux problèmes à aborder.

Le premier d'entre eux est sans doute le caractère répétable des mesures réalisées. Les expérimentations que nous avons réalisées se sont focalisées sur le fait de tester la cellule nouvellement développée pour les besoins de ces nouvelles expériences et de tenter d'améliorer le protocole expérimental pour être capables de mesurer des signaux dont l'amplitude évolue naturellement en V_s^5 à forte tension source. Si la Figure 6.5 souligne que nous sommes parvenus à obtenir de tels résultats, une telle qualité de réglage n'est pas systématique et il faudrait continuer d'expérimenter pour éclaircir le comportement du montage et bien comprendre comment obtenir de manière fiable de telles mesures.

Une seconde piste de travail est celle de bien comprendre le rôle que jouent les amplificateurs et comment s'assurer qu'ils n'introduisent pas de perturbations, comment corriger ces perturbations, ou carrément comment se passer des amplificateurs.

Nous avons vu dans la section précédente des résultats sur $X_5^{(3)}$ qui semblent prometteurs, mais le lecteur attentif aura pu remarquer l'absence de résultats sur $X_5^{(1)}$. La raison est que l'amplitude relative des signaux est encore plus faibles pour la première harmonique que pour la troisième, et qu'il est encore plus compliqué d'obtenir des résultats probants. L'obtention de tels résultats est conditionnée soit à une compréhension du montage suffisante pour réaliser

des réglages nettement meilleurs et permettre une mesure directe, soit à l'utilisation de techniques d'analyses des résultats mesurés plus fines mais moins robustes, ce qui rendrait la tâche hasardeuse sur un système mal maîtrisé.

Enfin, il faut s'atteler à l'exploration de toutes les sources potentielles de signaux qui ne pourraient pas être distingués de ceux recherchés et pourraient compromettre la fiabilité des mesures. Encore une fois, cela revient à raffiner la compréhension du fonctionnement du dispositif réel et de tous ses écarts possibles au comportement idéal que nous avons pu décrire théoriquement.

En conclusion concernant ce nouveau dispositif, nous avons prouvé théoriquement et expérimentalement que non seulement un tel dispositif est envisageable mais également qu'il produit en pratique des résultats prometteurs. Naturellement, obtenir des résultats de la qualité de ceux que nous avons publiés [24], sur des signaux requérant une telle précision n'est pas chose facile, et il reste pour ce faire beaucoup de choses à comprendre que l'on peut déjà entrevoir ainsi que beaucoup d'autres que l'on n'imagine pas encore, ce qui est inhérent au travail d'expérimentateur.

Chapitre 7

Conclusion générale

Avant de conclure, nous résumerons brièvement le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Nous rappellerons ensuite nos résultats principaux pour pouvoir offrir quelques perspectives sur les pistes de travail qu'il nous semble intéressant de pouvoir explorer, notamment au plan expérimental.

7.1 Rappels du contexte

A l'origine des discussions menées dans ce manuscrit, on retrouve trois des faits expérimentaux les plus saillants en ce qui concerne la transition vitreuse.

Le premier est l'augmentation super-Arrhénienne, c'est à dire dramatiquement rapide du temps de relaxation lors de la diminution de la température. Par exemple, dans le Glycérol, le temps de relaxation varie de 16 ordres de grandeur pour une variation de température d'un facteur 2,2 [57]. Cette variation super-Arrhénienne du temps de relaxation correspond à une augmentation de l'énergie d'activation effective lorsque le liquide entre dans son domaine surfondu avant de passer son point conventionnel de transition vitreuse.

Pourtant, bien qu'il soit naturel d'associer une telle variation d'énergie d'activation à des effets collectifs, des mesures de structure du matériau, comme par exemple des mesures de facteur de structure (diffusion de rayons X, de neutron, ...) [20] ne permettent pas de mettre en évidence de tels effets.

Un second fait expérimental caractéristique des matériaux vitreux, qui semble pour sa part contredire l'absence d'effets collectifs est le lien que l'on constate expérimentalement entre l'augmentation du temps de relaxation et la diminution de l'entropie configurationnelle [28] au sein du matériau selon la loi $\ln \tau_\alpha \propto \frac{1}{s_c}$. En effet, les théories qui cherchent à expliquer ce lien entre la dynamique et la thermodynamique s'appuient en général sur la croissance de domaines au sein du matériau (c.f. chapitre 2).

Enfin, il existe de nombreux indices expérimentaux (RMN-4D [80], AFM [81], Hole Burning [59]) ainsi que des résultats de simulations qui semblent indiquer que la dynamique des matériaux vitreux présente un caractère hétérogène.

Cette phénoménologie très riche mais également très inhabituelle, voire même en apparence contradictoire, a donné naissance à de nombreuses théories parfois très différentes. D'autant plus qu'en raison de l'augmentation spectaculaire du temps de relaxation, des expériences à l'équilibre thermodynamique sont inenvisageables en dessous d'une certaine température, ne permettant pas de poser des contraintes suffisantes pour réconcilier les différents points de

vue. Celles-ci se divisent principalement entre les théories thermodynamiques et les théories à contraintes cinétiques.

Les théories thermodynamiques, parmi lesquelles on retrouve RFOT et la théorie FLD, malgré leurs prédictions très différentes sur le comportement vitreux, affirment que le comportement vitreux est piloté par un point critique. La croissance de domaines de corrélation à l'approche de ce point critique expliquant à la fois le lien entre la dynamique et la thermodynamique observé expérimentalement, et le caractère hétérogène de la dynamique.

Les théories à contraintes cinétiques (KCM) supposent pour leur part au contraire que la thermodynamique de la transition vitreuse est triviale et que la diminution de l'entropie configurationnelle avec l'augmentation du temps de relaxation n'est pas une caractéristique générique du comportement vitreux.

C'est dans ce contexte, en présence de faits expérimentaux caractéristiques de la transition vitreuse qui ne présentent pas d'explication simple, conduisant à la naissance de théories très différentes voir parfois contradictoires et donnant ainsi lieu à des controverses théoriques qui ne peuvent pas être résolues par des méthodes de mesures classiques, que les mesures de réponse non linéaire prennent tout leur intérêt. En effet, BOUCHAUD et BIROLI [47] ont montré que s'il existe une longueur thermodynamique propre à l'état vitreux, son évolution en température peut être révélée par des mesures de la réponse non linéaire adimensionnée $X_3^{(3)}$.

Cependant, si ces avancées ont permis de révéler la variation en température d'une longueur de corrélation ℓ_c au sein du matériau ainsi que la manière dont cette longueur évolue vers sa valeur d'équilibre en régime de vieillissement, celle-ci évolue très lentement en température. La longueur de corrélation ℓ_c évoluant comme une puissance de $\ln \frac{\tau_\alpha}{\tau_\mu}$, où τ_μ est un temps microscopique, il faudrait réaliser une expérience sur des temps géologiques pour constater une évolution de $X_3^{(3)}$ sur plus d'une décade.

Les résultats présentés dans ce manuscrit proposent une stratégie alternative pour tester l'existence d'un point critique thermodynamique. Pour ce faire, nous comparons les grandeurs $X_3^{(3)}$ et $X_5^{(5)}$. En effet, à l'approche d'un point critique, ces grandeurs doivent être liées au travers d'une relation en loi de puissance, mettant en évidence le lien entre différents moments de la distribution de taille des domaines. Nous reviendrons dans la section suivante sur les résultats obtenus grâce à cette approche qui s'affranchit notamment de toute hypothèse sur la position du point critique et s'intéresse uniquement à son existence.

7.2 Nos résultats

Nous avons montré que la réponse non linéaire d'ordre 5 n'est pas seulement reliée à la longueur caractéristique ℓ_c existant au sein du matériau, mais que regardée conjointement avec la réponse d'ordre 3, elle constitue un test solide de l'existence d'une transition thermodynamique dans les verres.

Nous avons développé deux dispositifs expérimentaux différents. Le premier permet de mesurer avec une bonne précision la réponse d'ordre 5 à la cinquième harmonique. Le second permet théoriquement de la mesurer à toutes les harmoniques, mais demandant une quantité de développement plus important, nous avons choisi de le développer dans un second temps. Et il est resté à un stade inabouti bien que nous ayons pu prouver qu'il pourrait fonctionner.

C'est donc notre premier dispositif qui a produit l'essentiel de nos résultats, conduisant à une publication dans le journal *Science* [24] en collaboration avec une équipe d'expérimentateurs allemands (qui ont réalisé des expériences similaires avec une technique différente et sur un matériau différent) et une équipe de théoriciens.

Nous avons montré que dans le Glycérol et le Propylène Carbonate, le pic de la réponse $X_5^{(5)}$ évolue similairement en température à celui de $(X_3^{(3)})^2$. Ceci correspond extrêmement bien aux prédictions de ce que nous devrions obtenir dans le cadre de l'existence d'une transition thermodynamique. En particulier, ce résultat correspond à une transition ayant pour dimension fractale $d_f = 3$.

Ce résultat semble en contradiction avec les théories telles que la plupart des modèles KCM qui, supposant que la thermodynamique est triviale et que toute la réponse provient de phénomènes locaux, ne semblent pas pouvoir permettre de prédire une réponse singulière telle que celle que nous observons sans abandonner l'hypothèse selon laquelle la thermodynamique est triviale.

S'il n'existe pas de prédiction théorique générale sur ce fait, l'observation d'une correspondance approximative entre $X_5^{(5)}$ et $(X_3^{(3)})^2$ en fréquence correspond à ce que l'on peut obtenir dans le cadre de la théorie MCT, la quelle prédit que $X_5^{(5)} \propto AX_3^{(3)} + B(X_3^{(3)})^2$. Il nous reste cependant un travail à effectuer sur une analyse détaillée incluant la phase de $X_5^{(5)}$ pour établir des conclusions plus fortes sur ce sujet.

Nous avons ainsi fourni des arguments très forts en faveur de l'existence d'une transition thermodynamique dans les verres structuraux.

7.3 Perspectives

Dans le cadre de développements futurs, il serait évidemment intéressant de développer et étendre les mesures que nous avons réalisées. Ceci, afin d'obtenir des données plus précises que l'évolution de l'amplitude du pic, ainsi que de connaître la réponse d'autres matériaux et de vérifier qu'ils se comportent de la même manière.

Des mesures de la réponse d'ordre 5 aux harmoniques 1 et 3 pourraient également clarifier la relation entre les réponses en fréquences des différentes harmoniques. Nous avons en effet remarqué que $X_5^{(5)}$ semble lié uniquement à $X_3^{(3)}$. Néanmoins, sachant que $X_3^{(1)}$ possède des caractéristiques différentes de $X_3^{(3)}$, dont entre autres choses, une fréquence de pic différente, on ne peut que se demander ce qu'il adviendra de $X_5^{(3)}$ et $X_5^{(1)}$. En l'absence de résultat expérimental abouti, on ne peut que spéculer sur la nature des liens que l'on pourra trouver entre ces réponses d'ordre 5 et celles d'ordre 3, bien que les résultats que l'on a pu établir suggèrent fortement qu'il en existera un.

Une autre piste qui a été explorée ces dernières années pour l'ordre 3 est celle de l'évolution en régime de vieillissement de la réponse, qui permet d'étudier la réponse hors équilibre du matériau et en particulier la croissance des domaines au cours du temps. Des études similaires pour l'ordre 5 pourraient être intéressantes pour mieux connaître ces caractéristiques.

A l'inverse, des études à plus haute température pourraient permettre d'observer l'émergence du pic de réponse singulière de derrière la réponse triviale et pourraient contribuer à mieux comprendre les problématiques liées au reshuffling, qui restent un grand point d'interrogation de la plupart des études de la réponse non linéaire.

Enfin, nous avons souligné que l'un des obstacles pour pouvoir se rapprocher du point critique et mettre en évidence directement l'augmentation de la longueur de corrélation est notre méconnaissance de la nature exacte de la nature de cette longueur de corrélation, bien que nous nous ayons mentionné que la longueur de corrélation point-to-set semble être un candidat très crédible. Il serait souhaitable de développer des expériences pour tester les

théories à ce sujet. Ceci pourrait notamment permettre en particulier "d'observer" directement l'augmentation de la longueur associée et non pas simplement d'une fonction de réponse liée.

Bibliographie

- [1] P. W. ANDERSON. « Through the Glass Lightly ». en. In : *Science* 267 (5204 17 mar. 1995). PMID : 17808155, p. 1615–1616. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. [DOI](#). [URL](#) (visité le 26/11/2013).
- [2] John W. DELANO. « Pristine lunar glasses : Criteria, data, and implications ». In : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 91.B4 (30 mar. 1986), p. 201–213. ISSN : 2156-2202. [DOI](#). [URL](#).
- [3] Matthew A. PASEK, Kristin BLOCK et Virginia PASEK. « Fulgurite morphology : a classification scheme and clues to formation ». In : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 164.3 (24 avr. 2012), p. 477–492. ISSN : 1432-0967. [DOI](#). [URL](#).
- [4] B. SPONHOLZ, R. BAUMHAUER et P. FELIX-HENNINGSSEN. « Fulgurites in the southern Central Sahara, Republic of Niger and their palaeoenvironmental significance ». en. In : *The Holocene* 3.2 (6 jan. 1993), p. 97–104. ISSN : 0959-6836, 1477-0911. [DOI](#). [URL](#).
- [5] B.P. GLASS. « Tektites and microtektites : key facts and inferences ». In : *Tectonophysics* 171.1-4 (1^{er} jan. 1990), p. 393–404. ISSN : 0040-1951. [DOI](#). [URL](#).
- [6] Peter H. SCHULTZ et John F. MUSTARD. « Impact melts and glasses on Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 109.E1 (1^{er} jan. 2004), p. 01001. ISSN : 2156-2202. [DOI](#). [URL](#) (visité le 22/04/2016).
- [7] John W. DELANO. « Geochemical comparison of impact glasses from lunar meteorites ALHA81005 and MAC88105 and Apollo 16 regolith 64001 ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55.11 (1^{er} nov. 1991), p. 3019–3029. ISSN : 0016-7037. [DOI](#). [URL](#) (visité le 22/04/2016).
- [8] Sonia HARMAND et al. « 3.3-million-year-old stone tools from Lomekwi 3, West Turkana, Kenya ». In : *Nature* 521.7552 (21 mai 2015), p. 310–315. ISSN : 0028-0836. [DOI](#). [URL](#).
- [9] Louis Seymour Bazett LEAKEY. *The Stone Age Cultures of Kenya Colony*. Cambridge University Press, 1931, p. 307. 306 p. ISBN : 978-1-107-61547-2. [URL](#).
- [10] Marius J. WALTER et Martin H. TRAUTH. « A MATLAB based orientation analysis of Acheulean handaxe accumulations in Olorgesailie and Kariandusi, Kenya Rift ». In : *Journal of Human Evolution* 64.6 (juin 2013), p. 569–581. ISSN : 0047-2484. [DOI](#). [URL](#).
- [11] Seth C. RASMUSSEN. « Origins of Glass : Myth and Known History ». In : *How Glass Changed the World. The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century*. T. 3. Springer Berlin Heidelberg, 23 fév. 2012. Chap. 2, p. 11–19. ISBN : 978-3-642-28183-9. [DOI](#). [URL](#).
- [12] Gaius PLINIUS SECUNDUS. *Naturalis Historiæ*. 77.
- [13] Keith CUMMINGS. *A History of Glassforming*. University of Pennsylvania Press, 11 mar. 2002, p. 196. 192 p. ISBN : 978-0-8122-3647-7. [URL](#).

- [14] M. D. EDIGER et Peter HARROWELL. « Perspective : Supercooled liquids and glasses ». In : *The Journal of Chemical Physics* 137.8 (28 août 2012), p. 080901. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [15] Caroline CRAUSTE-THIBIERGE. « Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 23 sept. 2009. URL.
- [16] Kurt BINDER et Walter KOB. *Glassy Materials and Disordered Solids : An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Pub Co Pte Lt, 2011. ISBN : 978-981-4273-45-9. DOI. URL.
- [17] François SAUSSET. « Transition vitreuse et frustration géométrique ». Thèse de doct. Université Paris 6, 2008. URL.
- [18] C.A. ANGELL. « Formation of glasses from liquids and biopolymers ». In : *Science* 267.5206 (31 mar. 1995), p. 1924. ISSN : 00368075. URL.
- [19] Andrea MONTANARI et Guilhem SEMERJIAN. « Rigorous Inequalities Between Length and Time Scales in Glassy Systems ». In : *Journal of Statistical Physics* 125.1 (4 oct. 2006), p. 23–54. ISSN : 1572-9613. DOI. URL.
- [20] Denis MORINEAU et Christiane ALBA-SIMIONESCO. « Hydrogen-bond-induced clustering in the fragile glass-forming liquid m-toluidine : Experiments and simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 109.19 (15 nov. 1998), p. 8494–8503. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [21] P. LUNKENHEIMER et A. LOIDL. « Dielectric spectroscopy of glass-forming materials : α -relaxation and excess wing ». In : *Chemical Physics* 284.1-2 (1^{er} nov. 2002), p. 205–219. DOI. URL.
- [22] E. R. WEEKS et al. « Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition ». In : *Science* 287.5453 (28 jan. 2000), p. 627–631. ISSN : 1095-9203. DOI. URL.
- [23] Ludovic BERTHIER et Giulio BIROLI. « Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials ». In : *Reviews of Modern Physics* 83.2 (20 juin 2011), p. 587–645. DOI. URL.
- [24] Samuel ALBERT et al. « Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers ». In : *Science* 352 (6291 10 juin 2016), p. 1308–1311. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI. URL. À para.
- [25] Andrea CAVAGNA. « Supercooled liquids for pedestrians ». In : *Physics Reports* 476.4-6 (juin 2009), p. 51–124. ISSN : 0370-1573. DOI. URL.
- [26] Gilles TARJUS. « An overview of the theories of the glass transition ». In : Ludovic BERTHIER. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press (OUP), 14 juil. 2011. Chap. 2, p. 39–67. ISBN : 978-0-19-969147-0. DOI.
- [27] Gerold ADAM et Julian H. GIBBS. « On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids ». In : *The Journal of Chemical Physics* 43.1 (1^{er} juil. 1965), p. 139–146. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [28] Ranko RICHERT et Charles ANGELL. « Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy ». In : *Journal of Chemical Physics* 108.21 (1^{er} juin 1998), p. 9016–9026. ISSN : 0021-9606.
- [29] Jean-Philippe BOUCHAUD et Giulio BIROLI. « On the Adam-Gibbs-Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynes scenario for the viscosity increase in glasses ». In : *The Journal of Chemical Physics* 121.15 (15 oct. 2004), p. 7347–7354. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.

- [30] M. FUCHS, W. GÖTZE et M. R. MAYR. « Asymptotic laws for tagged-particle motion in glassy systems ». In : *Physical Review E* 58.3 (1^{er} sept. 1998), p. 3384–3399. DOI. URL.
- [31] Bernard DERRIDA. « Random-energy model : An exactly solvable model of disordered systems ». In : *Physical Review B* 24.5 (1^{er} sept. 1981), p. 2613–2626. DOI. URL.
- [32] Walter KAUZMANN. « The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. » In : *Chemical Reviews* 43.2 (1^{er} oct. 1948), p. 219–256. ISSN : 0009-2665. DOI. URL.
- [33] Kaori ITO, Cornelius T. MOYNIHAN et C. Austen ANGELL. « Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water ». In : *Nature* 398.6727 (8 avr. 1999), p. 492–495. ISSN : 0028-0836. DOI. URL.
- [34] T. R. KIRKPATRICK, D. THIRUMALAI et P. G. WOLYNES. « Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state ». In : *Physical Review A* 40.2 (1^{er} juil. 1989), p. 1045–1054. DOI. URL.
- [35] Daniel KIVELSON et al. « A thermodynamic theory of supercooled liquids ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 219.1-2 (15 sept. 1995), p. 27–38. ISSN : 0378-4371. DOI. URL.
- [36] G TARJUS et al. « The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assessment ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 17.50 (2 déc. 2005), p. 1143–1182. ISSN : 0953-8984. DOI. URL.
- [37] Ludovic BERTHIER et al. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press (OUP), 14 juil. 2011. ISBN : 978-0-19-969147-0. DOI. URL.
- [38] Walter KOB et Hans C. ANDERSEN. « Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition ». In : *Physical Review E* 48.6 (1^{er} déc. 1993), p. 4364–4377. DOI. URL.
- [39] J. P. GARRAHAN et D. CHANDLER. « Coarse-grained microscopic model of glass formers ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100.17 (19 août 2003), p. 9710–9714. ISSN : 1091-6490. DOI. URL.
- [40] Giulio BIROLI, Jean-Philippe BOUCHAUD et Gilles TARJUS. « Are defect models consistent with the entropy and specific heat of glass formers? » In : *The Journal of Chemical Physics* 123.4 (22 juil. 2005), p. 044510. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [41] David CHANDLER et Juan P. GARRAHAN. « Thermodynamics of coarse-grained models of supercooled liquids ». In : *The Journal of Chemical Physics* 123.4 (22 juil. 2005), p. 044511. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [42] Robert JACK, Ludovic BERTHIER et Juan GARRAHAN. « Static and dynamic length scales in a simple glassy plaquette model ». In : *Physical Review E* 72.1 (5 juil. 2005), p. 016103. DOI. URL.
- [43] M LAGUËS et A LESNE. *Invariance d'échelle. Des changements d'état à la turbulence*. Sous la dir. de BELIN. 2003. ISBN : 2-7011-3175-8.
- [44] Yasuyuki KIMURA, Shun HARA et Reinosuke HAYAKAWA. « Nonlinear dielectric relaxation spectroscopy of ferroelectric liquid crystals ». In : *Physical Review E* 62.5 (1^{er} nov. 2000), p. 5907–5910. DOI. URL.
- [45] Laurent P. LÉVY. « Critical dynamics of metallic spin glasses ». In : *Physical Review B* 38.7 (1^{er} sept. 1988), p. 4963–4973. DOI. URL.
- [46] C. RIEDEL et al. « Imaging dielectric relaxation in nanostructured polymers by frequency modulation electrostatic force microscopy ». In : *Applied Physics Letters* 96.21 (25 mai 2010), p. 213110. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI. URL.

- [47] Jean-Philippe BOUCHAUD et Giulio BIROLI. « Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales ». In : *Physical Review B* 72.6 (11 août 2005). DOI. URL.
- [48] L. BERTHIER et al. « Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition ». In : *Science* 310.5755 (16 déc. 2005), p. 1797–1800. ISSN : 1095-9203. DOI. URL.
- [49] C. DALLE-FERRIER et al. « Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence ». In : *Physical Review E* 76.4 (29 oct. 2007), p. 041510. DOI. URL.
- [50] L. BERTHIER et al. « Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. General results and dependence on ensemble and dynamics ». In : *The Journal of Chemical Physics* 126.18 (14 mai 2007), p. 184503. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [51] L. BERTHIER et al. « Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 126.18 (14 mai 2007), p. 184504. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [52] Caroline CRAUSTE-THIBIERGE et al. « Evidence of Growing Spatial Correlations at the Glass Transition from Nonlinear Response Experiments ». In : *Phys Rev Lett* 104.16 (23 avr. 2010), p. 165703. DOI. URL.
- [53] François LADIEU, Coralie BRUN et Denis L'HÔTE. « Nonlinear dielectric susceptibilities in supercooled liquids : A toy model ». In : *Physical Review B* 85.18 (29 mai 2012), p. 184207. DOI. URL.
- [54] J. L. DÉJARDIN et Yu. P. KALMYKOV. « Nonlinear dielectric relaxation of polar molecules in a strong ac electric field : Steady state response ». In : *Physical Review E* 61.2 (1^{er} fév. 2000), p. 1211–1217. DOI. URL.
- [55] Denis L'HÔTE et al. « Control parameter for the glass transition of glycerol evidenced by the static-field-induced nonlinear response ». In : *Physical Review B* 90.10 (8 sept. 2014), p. 104202. DOI. URL.
- [56] Caroline THIBIERGE et al. « A method for measuring the nonlinear response in dielectric spectroscopy through third harmonics detection ». In : *Review of Scientific Instruments* 79.10 (1^{er} oct. 2008), p. 103905. ISSN : 0034-6748, 1089-7623. DOI. URL.
- [57] Thomas BAUER, Peter LUNKENHEIMER et Alois LOIDL. « Cooperativity and the Freezing of Molecular Motion at the Glass Transition ». In : *Physical Review Letters* 111.22 (27 nov. 2013), p. 225702. DOI. URL.
- [58] Coralie BRUN et al. « Nonlinear dielectric susceptibilities : Accurate determination of the growing correlation volume in a supercooled liquid ». In : *Physical Review B* 84.10 (12 sept. 2011), p. 104204. DOI. URL.
- [59] B. SCHIENER et al. « Nonresonant Spectral Hole Burning in the Slow Dielectric Response of Supercooled Liquids ». In : *Science* 274.5288 (1^{er} nov. 1996), p. 752–754. ISSN : 1095-9203. DOI. URL.
- [60] Ranko RICHERT et Susan WEINSTEIN. « Nonlinear Dielectric Response and Thermodynamic Heterogeneity in Liquids ». In : *Physical Review Letters* 97.9 (1^{er} sept. 2006), p. 095703. DOI. URL.
- [61] Susan WEINSTEIN et Ranko RICHERT. « Nonlinear features in the dielectric behavior of propylene glycol ». In : *Physical Review B* 75.6 (5 fév. 2007), p. 064302. DOI. URL.
- [62] W. HUANG et R. RICHERT. « On the harmonic analysis of non-linear dielectric effects ». In : *The European Physical Journal B* 66.2 (14 nov. 2008), p. 217–221. DOI. URL.
- [63] Ranko RICHERT. « Physical Aging and Heterogeneous Dynamics ». In : *Physical Review Letters* 104.8 (25 fév. 2010), p. 085702. DOI. URL.

- [64] C. BRUN et al. « Third harmonics nonlinear susceptibility in supercooled liquids : A comparison to the box model ». In : *The Journal of Chemical Physics* 134.19 (21 mai 2011), p. 194507. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [65] Ranko RICHERT. « Spectral diffusion in liquids with fluctuating solvent responses : Dynamical heterogeneity and rate exchange ». In : *The Journal of Chemical Physics* 115.3 (15 juil. 2001), p. 1429–1434. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [66] Christian REHWALD, Oliver RUBNER et Andreas HEUER. « From Coupled Elementary Units to the Complexity of the Glass Transition ». In : *Physical Review Letters* 105.11 (8 sept. 2010), p. 117801. DOI. URL.
- [67] Gregor DIEZEMANN. « Time-dependent optical linewidth in fluctuating environments : Stochastic models ». In : *The Journal of Chemical Physics* 116.4 (22 jan. 2002), p. 1647–1657. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [68] G. DIEZEMANN. *Discussions with F. Ladieu yielded that there is no substantially new interesting features to be expected from studying a more complex potential energy landscape despite the cost of hugely increased complexity*. Personnel communication. 24 oct. 2014.
- [69] C. BRUN et al. « Evidence of Growing Spatial Correlations during the Aging of Glassy Glycerol ». In : *Physical Review Letters* 109.17 (23 oct. 2012), p. 175702. DOI. URL.
- [70] R. CASALINI, D. FRAGIADAKIS et C. M. ROLAND. « Dynamic correlation length scales under isochronal conditions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 142.6 (14 fév. 2015), p. 064504. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [71] Jean-Yves FABERT. *Automatismes et automatique. sciences industrielles : cours et exercices corrigés*. Ellipses Marketing, 2005. ISBN : 2-7298-2554-1. URL.
- [72] Coralie BRUN. « Des liquides surfondus aux verres. étude des corrélations à et hors équilibre ». Thèse de doct. Université Paris Sud - Paris XI, 28 sept. 2011. URL.
- [73] M. H. JENSEN et al. « A systematic study of the isothermal crystallization of the mono-alcohol n-butanol monitored by dielectric spectroscopy ». In : *The Journal of Chemical Physics* 143.13 (7 oct. 2015), p. 134501. ISSN : 0021-9606. DOI. URL.
- [74] Coralie BRUN et al. « Study of the heating effect contribution to the nonlinear dielectric response of a supercooled liquid ». In : *The Journal of Chemical Physics* 133.23 (21 déc. 2010), p. 234901. ISSN : 0021-9606. DOI. URL.
- [75] Th. BLOCHOWICZ et al. « Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns ». In : *The Journal of Chemical Physics* 118.16 (2003), p. 7544. DOI. URL.
- [76] W. T. COFFEY et B. V. PARANJAPE. « Dielectric and Kerr Effect Relaxation in Alternating Electric Fields ». In : *Proceedings of the Royal Irish Academy* 78 (1978), p. 17–25. ISSN : 0035-8975.
- [77] Pierre-Michel DÉJARDIN. *Fifth order response of a gas of dipoles*. Personal communication. 2016.
- [78] Giulio BIROLI et Jean-Philippe BOUCHAUD. « Notes on χ_5 ». Private communication. 4 avr. 2015.
- [79] Ranko RICHERT. « Non-linear dielectric signatures of entropy changes in liquids subject to time dependent electric fields ». In : *The Journal of Chemical Physics* 144.11 (21 mar. 2016), p. 114501. ISSN : 1089-7690. DOI. URL.
- [80] U. TRACHT et al. « Length Scale of Dynamic Heterogeneities at the Glass Transition Determined by Multidimensional Nuclear Magnetic Resonance ». In : *Physical Review Letters* 81.13 (28 sept. 1998), p. 2727–2730. DOI. URL.

- [81] E. VIDAL RUSSELL et N. E. ISRAELOFF. « Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition ». In : *Nature* 408.6813 (7 déc. 2000), p. 695–698. ISSN : 0028-0836. [DOI](#). [URL](#).

Titre : Un point critique thermodynamique dans les verres dévoilé par les réponses d'ordre élevé.

Mots clés : Verre, Thermodynamique, Non Linéaire, Point Critique, Lois d'échelle, Liquide Surfondu

Résumé : L'énigme de la transition vitreuse réside en grande partie dans le fait que lorsqu'un matériau entre dans l'état dit surfondu, sa dynamique ralentit de façon spectaculaire, donnant l'impression d'une transition vers un état solide, sans que pour autant on ne parvienne à constater de transition thermodynamique par les expériences usuelles. Autrement dit, on ne parvient pas à expliquer le ralentissement spectaculaire de la dynamique par la croissance d'une longueur mesurable expérimentalement. Ceci conduit à la prolifération de théories souvent contradictoires quant à l'origine de la dynamique vitreuse.

Durant la dernière décennie une piste prometteuse de mise en évidence d'une telle longueur a été proposée : il s'agit de la mesure des réponses diélectriques non linéaires d'ordre 3 du matériau ainsi que de leur évolution en température. En effet, les réponses non linéaires reflètent les effets collectifs

caractéristiques de l'ordre amorphe, qui ne se traduisent que dans les fonctions de corrélations d'ordre élevé.

Durant cette thèse nous avons construit sur ces bases expérimentales et théoriques, une expérience de mesure des réponses non linéaires d'ordre 5. En exploitant ces résultats sur la réponse diélectrique d'ordre 5 et des résultats précédents sur la réponse d'ordre 3, nous sommes parvenus, en collaboration avec une équipe d'expérimentateurs et de théoriciens, à fournir des indices forts de l'existence d'un point critique thermodynamique dans le Glycérol et le Propylène Carbonate. Ceci constitue une avancée significative dans la compréhension des matériaux vitreux.

En particulier, cette découverte permet de poser des contraintes fortes sur les théories existantes et contribue à clore certains débats théoriques ayant eu cours sur plusieurs décennies.

Title : A thermodynamic critical point in glasses unveiled by high order non-linear response measurements.

Keywords : Glass, Thermodynamics, Non-linear, Critical Point, Scaling Laws, Supercooled Liquid

Abstract : The puzzle of the glass transition mainly resides in the fact that a supercooled liquid undergoes when cooled down, a spectacular dynamics slow down, while no evidence of any kind of thermodynamic transition has been measured through usual means. The absence of any known growth of a length scale that could explain the glassy dynamics leads to a wide range of competing models and theories trying to explain the origins of this dynamics.

In the last decade, a promising lead has been put forward, that could allow the community to experimentally access such a growing length scale, through third order non-linear dielectric response measurements, and more in particular this response's temperature dependence. Indeed, non-linear response measurements reflect the collective effects that cha-

racterize the amorphous order and translate into high order correlation functions.

During this PhD, we have built upon this experimental and theoretical background to design a fifth order non-linear dielectric response measurement experiment. In collaboration with a team of experimentalists and theoreticians, we have used these results in conjunction with third order response measurement results to make a very strong case advocating the existence of a thermodynamic critical point in Glycerol and Propylene Carbonate. This is a very significant advance in the understanding of the behavior of glassy materials.

This ground breaking discovery puts very strong constraints on existing theories and will contribute to end some decades-long theoretical debates within the glassy community.

