



**HAL**  
open science

# Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse

Agnès Duri

► **To cite this version:**

Agnès Duri. Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2006. Français. NNT: . tel-00154037

**HAL Id: tel-00154037**

**<https://theses.hal.science/tel-00154037>**

Submitted on 12 Jun 2007

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

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

ACADEMIE DE MONTPELLIER

Université de Montpellier II

SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

# THESE

présentée à l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc

Pour le titre de

Docteur de l'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

Formation Doctorale : Matériaux

Ecole Doctorale : Matière Condensée

## **Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse**

par

**Agnès DURI**

Soutenue le 31 mai 2006 devant le jury composé de :

W. KOB	Professeur, Université Montpellier II	Président du Jury
J.-P. BOUCHAUD	Expert Sénior, CEA Saclay	Rapporteur
S. CILIBERTO	Directeur de Recherche, ENS Lyon	Rapporteur
F. LEQUEUX	Directeur de Recherche, ESPCI Paris	Examineur
E. CLEMENT	Professeur, ESPCI Paris	Examineur
L. CIPELETTI	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse

### **Invité**

R. PIAZZA	Professeur, Ecole Polytechnique de Milan
-----------	--



A mes parents,

Tullio et Roger...



# Remerciements

Cette thèse a été l'occasion de nombreuses rencontres, je tiens donc à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont rendu cette expérience unique et très enrichissante aussi bien sur le plan scientifique que personnel.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance aux directeurs successifs Jacqueline Appell et Grégoire Porte pour m'avoir accueillie dans le laboratoire du Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC) dénommé à présent Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) dirigé par Walter Kob qui a eu, en outre, la gentillesse d'accepter le rôle de président du jury.

Je témoigne également toute ma gratitude à Sergio Ciliberto et Jean-Philippe Bouchaud d'avoir assumé la lourde tâche de rapporteur en détaillant avec beaucoup de minutie mon travail. Je n'oublierai en aucun cas les examinateurs François Lequeux et Eric Clément mais aussi l'invité Roberto Piazza qui ont porté une toute aussi grande attention à mon manuscrit.

Le dernier membre de ce jury, ô combien important, est Luca Cipelletti, mon encadrant de thèse. Il me semble extrêmement difficile d'exprimer en quelques lignes à quel point je lui suis reconnaissante de m'avoir accompagnée au cours de ces quatre années en m'accordant toute sa confiance. Je le remercie profondément pour son aide et sa disponibilité permanentes (week-end, jours fériés, vacances y compris...). Ses compétences, ses connaissances et sa rigueur scientifiques associées à un esprit critique, intuitif et de synthèse ont constitué un réel atout dans ma progression professionnelle. Son enthousiasme inépuisable et son acharnement au travail qu'il a su me transmettre ont également tempéré mes découragements lorsque les résultats étaient peu concluants. De plus, ses qualités humaines et son soutien moral dans les moments difficiles que j'ai dû surmonter ces derniers mois m'ont permis de terminer dans les meilleures conditions possibles cette thèse qui a bien failli ne pas voir le jour... Luca est pour moi une référence de valeur et en conséquence un exemple à suivre...

Je ne passerai pas sous silence Stéphane Rols qui a largement participé à ce travail de thèse. En effet, les nombreux programmes relatifs au traitement des données découlent d'interminables heures passées ensemble pour m'initier au langage "IDL" qui était jusqu'alors obscur et pure "chinoiserie". Stéphane a fait preuve de beaucoup de patience compte tenu de mes importantes lacunes dans ce domaine. Les fréquentes et fructueuses discussions scientifiques m'ont aussi beaucoup enthousiasmée et éclairée. Son objectivité et son honnêteté quant à l'interprétation des données ont enfin confirmé que ces qualités sont indispensables en recherche et devraient impérativement s'appliquer au quotidien...

J'ai également eu le plaisir de collaborer ou même d'avoir de nombreuses interactions scientifiques tout aussi constructives avec Véronique Trappe, David Sessoms, Laurence Ramos, Estelle Piard et Ludovic Berthier. Leurs précieux conseils m'ont été très utiles.

Comme tout travail de recherche expérimental, celui-ci n'aurait pu exister sans l'aide bienveillante du personnel technique du Laboratoire. Tous ont répondu avec bonne humeur et rapidité à mes incessantes demandes en tout genre et quelques fois dénuées de sens. Jérôme Barbat, Georges Barré, Pascal Martinez, Eric Alibert, Rémi Jélinek, Raymond Aznard, Alain Charbit et Bruno Colaiocco ont sans aucun doute contribué au succès de ma thèse. Impossible de ne pas mentionner mes "anges gardiens" du secrétariat, Doris Mesnard, Geneviève Liautard, Sylvie Finucci et Chantal Kindou qui, outre leur efficacité pour pallier mes incompétences administratives, ont été d'un réconfort à toute épreuve.

La bonne ambiance dans laquelle s'est déroulée cette thèse tient principalement de l'heureuse rencontre de mes trois acolytes, Philippe Dieudonné, Matteo Ciccotti et Matthieu Georges avec qui j'ai passé des moments forts et inoubliables. Vous êtes devenus sans équivoque de véritables amis et j'espère que la distance ne nous séparera pas...

Toute ma sympathie s'adresse aussi à mes camarades doctorants, ex-doctorants, post-doc, ex-post-doc avec qui j'ai partagé mes états d'âmes de thésarde, de nombreuses discussions philosophiques et des pauses café. Mathieu, Guillaume, Nicolas, Myriam, Gauthier, Aurélie, Jean, Angela, Thierry, Gaëlle, Nedjma (...) ont été d'un grand soutien.

Je tiens plus spécialement à remercier Julien pour son amitié, sa franchise et son écoute inaltérables au cours du temps ainsi que mes deux co-bureaux “plus que parfaits” Matteo et Djamel avec qui j’ai noué des liens très forts. Une pensée toute particulière est destinée à Sylvain à qui je souhaite beaucoup de courage pour sa dernière année de thèse.

Outre les relations professionnelles, j’ai eu la chance de trouver sur mon chemin Kévin et Bernard. Merci pour vos encouragements, votre confiance et votre réconfort. Vous m’avez permis de retrouver gaieté et sérénité... Quant à toi, Romuald, tu m’as convaincue que derrière les nuages peut se cacher un ciel bleu même si “*non so che cosa succederà, chi lo sa, non lo so ma mi piacerebbe sapere*”...

Pour terminer, je voudrais témoigner toute ma tendresse envers mes deux “petites sœurs” Anne-Yvonne et Carole et dédier à mes parents cette thèse qui leur revient en grande partie. C’est grâce à leur omniprésence que j’en suis là aujourd’hui...



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>1 Techniques de diffusion dynamique de la lumière</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction . . . . .	11
1.2 Diffusion de la lumière . . . . .	12
1.2.1 Le champ électrique incident . . . . .	12
1.2.2 Le champ électrique diffusé . . . . .	13
1.2.3 L'intensité du champ diffusé . . . . .	19
1.2.4 Les "Speckles" . . . . .	20
1.3 Diffusion dynamique de la lumière "traditionnelle" . . . . .	24
1.3.1 Diffusion simple . . . . .	24
1.3.1.1 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée . . . . .	25
1.3.1.2 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé . . . . .	27
1.3.1.3 La relation de Siegert . . . . .	29
1.3.2 Diffusion multiple . . . . .	30
1.3.2.1 Approximations . . . . .	30
1.3.2.2 Echelles de longueur . . . . .	31
1.3.2.3 Nombre d'évènements de diffusion par chemin . . . . .	32
1.3.2.4 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ diffusé . . . . .	32
1.3.2.5 Cas des mousses . . . . .	36
1.4 Diffusion dynamique de la lumière "multispeckle" . . . . .	37
<b>2 La corrélation résolue dans le temps : caractérisation du bruit sta- tistique</b>	<b>41</b>
2.1 Introduction . . . . .	43
2.2 La corrélation résolue dans le temps (TRC) . . . . .	43
2.2.1 Principe de la TRC . . . . .	43

2.2.2	Dispositif expérimental pour les mesures à grands angles . . .	45
2.2.3	Traitement des images speckles . . . . .	47
2.2.4	Contribution du bruit statistique aux fluctuations du degré de corrélation $c_I(t, \tau)$ . . . . .	52
2.2.4.1	Variance temporelle du degré de corrélation d'intensité	53
2.2.4.2	Fonction de distribution du degré de corrélation d'in- tensité . . . . .	60
2.2.4.3	Fonction d'autocorrélation temporelle du degré de corrélation d'intensité . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Correction du bruit statistique pour les données TRC</b>	<b>65</b>
3.1	Introduction . . . . .	67
3.2	Fluctuations dynamiques : le cas des mousses . . . . .	67
3.3	Correction des grandeurs statistiques caractérisant $c_I(t, \tau)$ . . . . .	72
3.3.1	Correction de la variance du degré de corrélation d'intensité .	72
3.3.2	Correction de la fonction de distribution du degré de corrélation d'intensité . . . . .	77
3.3.3	Correction de l'autocorrélation du degré de corrélation d'in- tensité . . . . .	83
3.4	Correction directe de $c_I(t, \tau)$ pour $\tau \ll \tau_s$ . . . . .	86
3.5	Artéfacts possibles dans les mesures de TRC . . . . .	89
3.5.1	Instabilité de pointage du faisceau laser . . . . .	89
3.5.2	Fluctuations de la température . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Corrélation spatiotemporelle de la dynamique</b>	<b>93</b>
4.1	Introduction . . . . .	95
4.2	Description générale de la méthode . . . . .	97
4.3	Diffusion de la lumière à grands angles résolue spatialement . . . . .	99
4.3.1	Description du dispositif . . . . .	99
4.3.2	Traitement des images, calcul des $c_I$ et de la corrélation spa- tiale des $c_I$ . . . . .	102
4.3.3	Dynamique non corrélée spatialement : cas d'une suspension diluée de particules browniennes . . . . .	105
4.3.3.1	Mesures résolues spatialement des degrés de corrélation d'intensité . . . . .	105
4.3.3.2	Corrélation spatiale de la dynamique . . . . .	107
4.3.4	Dynamique corrélée spatialement : cas d'un gel lamellaire . . .	109
4.3.4.1	Le système . . . . .	109

- 4.3.4.2 Mesures résolues spatialement des degrés de corrélation d'intensité . . . . . 110
- 4.3.4.3 Corrélation spatiale de la dynamique . . . . . 111
- 4.3.5 Correction du bruit statistique dans la corrélation spatiale des  $c_I$  . . . . . 113
- 4.4 Diffusion de la lumière à petits angles résolue spatialement . . . . . 116
  - 4.4.1 Description du dispositif . . . . . 116
  - 4.4.2 Dynamique corrélée spatialement : cas d'un gel fractal colloïdal 119
    - 4.4.2.1 Le système . . . . . 119
    - 4.4.2.2 Nouveau type de traitement des images et correction du bruit statistique dans la corrélation spatiale des  $c_I$  121
    - 4.4.2.3 Corrélation spatiale de la dynamique . . . . . 125
- 5 Dynamique hétérogène dans un gel colloïdal : dépendance en  $q$  et modélisation 131**
  - 5.1 Introduction . . . . . 133
  - 5.2 Dispositif de diffusion de la lumière multispeckle pour les mesures à moyens angles . . . . . 133
  - 5.3 Dépendance en  $q$  de la dynamique moyenne du gel fractal . . . . . 135
    - 5.3.1 Fonction d'autocorrélation d'intensité . . . . . 135
    - 5.3.2 Temps caractéristique et exposant d'étirement . . . . . 139
  - 5.4 Dépendance en  $q$  des hétérogénéités dynamiques du gel . . . . . 143
    - 5.4.1 Les degrés de corrélation d'intensité  $c_I(q, t, \tau)$  . . . . . 143
    - 5.4.2 Variance du degré de corrélation d'intensité . . . . . 144
  - 5.5 Modèle . . . . . 150
    - 5.5.1 Principe . . . . . 150
      - 5.5.1.1 Expression du degré de corrélation d'intensité . . . . . 150
      - 5.5.1.2 Expression de la fonction d'autocorrélation d'intensité 151
      - 5.5.1.3 Expression de la variance du degré de corrélation d'intensité . . . . . 155
    - 5.5.2 Résultats du modèle . . . . . 156
      - 5.5.2.1 La fonction d'autocorrélation d'intensité . . . . . 156
      - 5.5.2.2 La variance du degré de corrélation d'intensité . . . . . 158
    - 5.5.3 Comparaison modèle-expériences . . . . . 160
      - 5.5.3.1 La fonction d'autocorrélation d'intensité . . . . . 160
      - 5.5.3.2 La variance du degré de corrélation d'intensité . . . . . 164

<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>175</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	<b>179</b>

# Introduction générale

Au cours de ces dernières années, des relaxations lentes ont été observées dans de nombreux systèmes vitreux de la matière molle (sphères dures, systèmes colloïdaux concentrés ou attractifs, phases de tensioactifs, mousses...). Très souvent, les fonctions de corrélation, qui peuvent être mesurées par diffusion de la lumière, sont de forme non-exponentielle et la dynamique ralentit avec l'âge de l'échantillon (vieillissement). De tels comportements sont aussi retrouvés dans la dynamique lente de beaucoup de systèmes vitreux de la matière dure (verres de spin, verres structuraux, verres de polymères...). Dans ce domaine, des simulations et quelques travaux expérimentaux ont fortement suggéré que cette relaxation lente n'est pas la même à tout instant et à tout endroit, ce qui a mis en évidence le rôle fondamental des hétérogénéités temporelles et/ou spatiales dans la dynamique des systèmes vitreux de la matière dure. Au départ, les études se sont portées sur les hétérogénéités temporelles : la coexistence de différents temps de relaxation de la dynamique était identifiée comme la source des relaxations non-exponentielles. Les hétérogénéités spatiales étaient souvent évoquées pour expliquer cette coexistence. Cette hypothèse a ensuite été confirmée, en associant les hétérogénéités spatiales de la dynamique à des réarrangements coopératifs localisés dans le temps et l'espace. Une longueur de corrélation dynamique et une susceptibilité dynamique ont été dans ce cadre définies pour déterminer avec la première, la taille des régions dont la dynamique est spatialement corrélée et avec la seconde, l'amplitude des fluctuations dynamiques.

Hormis des expériences de microscopie confocale sur des systèmes concentrés de sphères dures colloïdales, il n'existait pas jusqu'à présent d'études sur les hétérogénéités dynamiques en matière molle. Une étude des hétérogénéités dynamiques nous a paru néanmoins très intéressante, en raison des analogies avec les systèmes vitreux de la matière dure. De plus, les échelles temporelles et spatiales, plus facilement accessibles dans les systèmes mous rendent faisables, en principe, des expériences non réalisables dans la matière condensée dure.

Au début de ma thèse, une nouvelle technique de diffusion de la lumière, appelée la corrélation résolue dans le temps (en anglais, Time Resolved Correlation TRC), venait d'être mise en place au sein du laboratoire. Adaptée au cas d'une détection multiéléments par une caméra CCD, elle permet de comparer dans le temps les configurations du volume diffusant, ce qui donne accès à la mesure des fluctuations temporelles de la dynamique. Durant mon travail, j'ai contribué à son développement. Je me suis plus particulièrement intéressée à comprendre l'origine d'un bruit "statistique" de la mesure qui peut contribuer de manière significative aux fluctuations temporelles de la dynamique. En considérant différents objets statistiques (variance, fonction densité de probabilité et autocorrélation), nous avons proposé un schéma de correction pour supprimer le bruit statistique des mesures. Ne considérant plus que les hétérogénéités dynamiques du système, nous avons alors appliqué la TRC à de nombreux systèmes vitreux mous (mousses, gels lamellaires, gels fractals, phases cubiques...), ce qui a permis de mettre en évidence de façon très générale le caractère temporellement hétérogène de leur dynamique. Par ailleurs, même si la TRC donne accès à la dynamique avec une résolution temporelle, aucune information spatiale ne peut être obtenue. Les précédents travaux théoriques et numériques ont pourtant suggéré que l'origine physique des fluctuations temporelles était le caractère spatialement hétérogène de la dynamique. De ce fait, il nous a semblé important d'étudier aussi les hétérogénéités spatiales de la dynamique. Plusieurs questions se sont alors posées : quelle est la nature de ces hétérogénéités spatiales ? Quelle est leur taille et leur distribution au cours du temps ? Le nombre de ces régions dynamiquement corrélées a-t-il une influence sur l'amplitude des fluctuations temporelles de la dynamique ? Au même titre, quelle est la dépendance des hétérogénéités avec l'échelle de longueur sur laquelle la dynamique est sondée ? Pour répondre à ces questions, nous avons développé des dispositifs de diffusion de la lumière multispeckle résolus temporellement et spatialement qui permettent de suivre la dynamique locale et donc de déceler les éventuelles hétérogénéités spatiales. Nous avons en particulier étudié le cas d'un gel colloïdal pour lequel nous avons mesuré la dynamique avec une résolution temporelle à plusieurs vecteurs de diffusion et avec une résolution à la fois temporelle et spatiale à un seul vecteur de diffusion.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Nous avons brièvement rappelé dans le premier chapitre les aspects fondamentaux d'une expérience de diffusion de la lumière. Nous avons décrit sommairement la technique "traditionnelle" de diffusion dynamique de la lumière où un détecteur ponctuel est utilisé (phototube).

Nous avons ensuite détaillé la technique de diffusion de la lumière “multispeckle” qui utilise une caméra CCD comme détecteur et qui est très bien adaptée aux dynamiques lentes, non-stationnaires et aux systèmes non-ergodiques de la matière molle vitreuse.

La TRC a fait l’objet d’une étude approfondie dans le second chapitre. Elle est basée sur le calcul du degré de corrélation entre paires d’images speckles diffusées par l’échantillon en fonction du temps. Nous avons montré que les fluctuations de cette quantité proviennent généralement de la dynamique temporellement hétérogène de l’échantillon mais aussi du bruit statistique dû au nombre limité de pixels de la caméra CCD. Une analyse statistique (variance, fonction densité de probabilité et autocorrélation des degrés de corrélation) de la dynamique temporellement homogène d’une suspension diluée de particules browniennes a permis de caractériser exclusivement la contribution du bruit et de montrer que son importance dépend du nombre de pixels utilisé dans le calcul du degré de corrélation.

Nous avons alors proposé dans le troisième chapitre un schéma d’extrapolation à un nombre infini de pixels pour corriger les objets statistiques considérés dans le chapitre 2. Cette méthode de correction a été établie à partir d’un système modèle, les mousses qui possèdent une dynamique intermittente et donc où coexistent à la fois la contribution due à l’hétérogénéité de la dynamique du système et de celle du bruit statistique.

Le quatrième chapitre est tout d’abord consacré à la description de la nouvelle technique de diffusion de la lumière multispeckle résolue dans le temps et dans l’espace qui permet une mesure de la corrélation spatiale de la dynamique. Par analogie avec le chapitre 2, nous avons ensuite étudié la dynamique d’une suspension diluée de particules browniennes qui a également révélé la présence du bruit statistique dans les fonctions de corrélation spatiale ; cette contribution pouvant aussi être éliminée avec un schéma d’extrapolation à un nombre infini de pixels. Nous avons enfin considéré un verre mou formé de vésicules lamellaires concentrées et un gel colloïdal fortement attractif. De manière étonnante, nous avons montré que la corrélation spatiale de la dynamique de ces deux systèmes est de très longue portée.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons complété l’étude du gel colloïdal en effectuant une série de mesures sur la dynamique moyenne et ses fluctuations temporelles à plusieurs vecteurs de diffusion correspondant à différentes échelles de longueur sondée. L’ensemble des résultats des chapitres 4 et 5 nous a permis de développer un modèle simple, régi par une série de réarrangements corrélés spatialement et aléatoires dans le temps, qui explique la dynamique moyenne ainsi que ses fluctuations temporelles.



# Chapitre 1

## Techniques de diffusion dynamique de la lumière

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1.2</b>	<b>Diffusion de la lumière</b>	<b>12</b>
1.2.1	Le champ électrique incident	12
1.2.2	Le champ électrique diffusé	13
1.2.3	L'intensité du champ diffusé	19
1.2.4	Les "Speckles"	20
<b>1.3</b>	<b>Diffusion dynamique de la lumière "traditionnelle"</b>	<b>24</b>
1.3.1	Diffusion simple	24
1.3.2	Diffusion multiple	30
<b>1.4</b>	<b>Diffusion dynamique de la lumière "multispeckle"</b>	<b>37</b>

---

## 1.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de certaines techniques expérimentales de diffusion de la lumière, appliquées à l'étude de la matière "molle" (suspensions colloïdales, solutions de tensioactifs, émulsions, gels, mousses...).

De manière générale, un faisceau laser cohérent éclaire une région de l'échantillon qui diffuse de la lumière dont l'intensité est mesurée par un détecteur, généralement un phototube (figure 1.1). Traditionnellement, deux types d'expériences peuvent être effectuées [1].

La première, appelée diffusion statique de la lumière (en anglais, Static Light Scattering, SLS) et réalisée en régime de diffusion simple (photon diffusé une seule fois dans l'échantillon), permet d'obtenir une information structurale du matériau grâce à la mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion.

La deuxième, appelée diffusion dynamique de la lumière et pratiquée soit en régime de diffusion simple (en anglais, Dynamic Light Scattering, DLS) ou multiple (photon diffusé plusieurs fois dans l'échantillon ; en anglais, Diffusing Wave Spectroscopy, DWS), est basée sur la mesure de la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée. Elle permet de déduire les propriétés dynamiques du système sur des échelles de longueurs qui, selon la configuration expérimentale, peuvent aller de la fraction de millimètre à la centaine de micromètres. Physiquement, le champ électrique diffusé instantané est la superposition des ondes diffusées issues des diffuseurs individuels contenus dans le matériau. En conséquence, le champ électrique diffusé fluctue en réponse aux mouvements des diffuseurs. Dans le cas de systèmes ergodiques, soit des systèmes explorant complètement au cours du temps l'espace des phases, ces variations sont moyennées dans le temps pour obtenir une moyenne d'ensemble et ainsi calculer correctement la fonction d'autocorrélation du champ électrique ou de l'intensité diffusé(e). Cependant, cette dernière méthode est inadaptée à l'étude de la dynamique d'échantillons non-ergodiques pour lesquels les moyennes temporelles et d'ensemble ne sont plus équivalentes ou ceux dont la dynamique est très lente et donc pour lesquels des temps de mesures excessivement longs seraient nécessaires. C'est pourquoi, la diffusion de la lumière "multispeckle" (en anglais, Multispeckle Light Scattering, MLS) [2] a été récemment introduite afin de résoudre ces difficultés. Le recours à une caméra CCD (en anglais, Charge Coupled Device) permet en effet de calculer simultanément des fonctions d'autocorrélation d'intensité sur chaque pixel assimilé à un détecteur indépendant.

La moyenne des fonctions de corrélation se fait alors, à la fois sur les pixels et sur le temps. Ainsi, la durée des expériences est considérablement réduite et les calculs des moyennes d'ensemble sont relativement simples. De plus, la technique MLS s'applique aussi bien en diffusion simple qu'en diffusion multiple.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la dynamique lente des systèmes vitreux de la matière molle. C'est pourquoi, après un bref rappel théorique sur les principales caractéristiques de la lumière, ce chapitre traitera exclusivement de la diffusion dynamique de la lumière, tout d'abord traditionnelle puis multispeckle. Dans chacun des cas, le régime de diffusion simple et multiple seront abordés. A titres d'exemples, le mouvement brownien de particules sphériques monodisperses et la dynamique intermittente des mousses seront détaillés.

Les principes généraux de la diffusion de la lumière présentés dans ce chapitre sont extraits des références [1, 3, 4]. D'autres ouvrages qui abordent de manière claire et concise ce sujet sont répertoriés en références [5, 6, 7].

## 1.2 Diffusion de la lumière

Cette partie est destinée à décrire les propriétés du champ électrique incident et diffusé mais aussi celles de l'intensité diffusée et de sa représentation en champ lointain.

### 1.2.1 Le champ électrique incident

En diffusion de la lumière, le faisceau incident est une onde électromagnétique plane monochromatique polarisée linéairement dont l'amplitude du champ électrique peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_I(\vec{r}, t) \equiv E_0 \exp \left[ i \left( \vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (1.1)$$

$E_0$  est l'amplitude du champ électrique polarisé perpendiculairement au plan de diffusion qui contient la direction de propagation du faisceau incident,  $\vec{k}_I$  est le vecteur de propagation de la lumière incidente d'amplitude  $k_I = \frac{2\pi}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser dans le milieu,  $\vec{r}$  est le vecteur position par rapport à une origine arbitraire O,  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $t$  est le temps (voir figure 1.1 a).

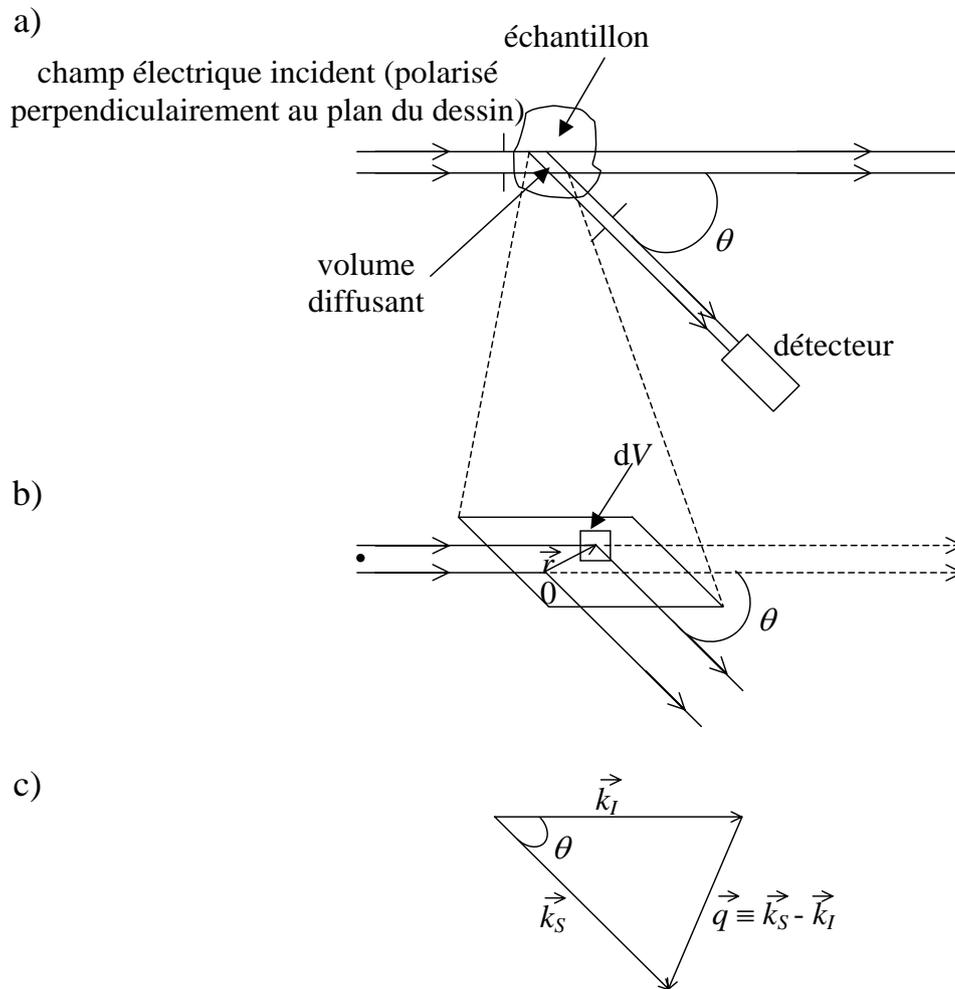


FIG. 1.1 – a) Vue de dessus d’une expérience classique de diffusion simple de la lumière. b) Agrandissement de la vue du volume diffusant, montrant les faisceaux diffusés à l’origine  $O$  par l’élément de volume  $dV$ . c) Représentation des vecteurs de propagation ( $\vec{k}_i$  pour la lumière incidente et  $\vec{k}_s$  pour la lumière diffusée) et du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ . D’après la référence [1].

### 1.2.2 Le champ électrique diffusé

L’onde incidente traverse la matière et induit des oscillations des électrons des molécules qui deviennent alors des sources secondaires de rayonnement. Dans une expérience de diffusion simple de la lumière, la lumière ainsi diffusée est collectée par un détecteur placé dans le plan de diffusion et faisant un angle  $\theta$  par rapport au faisceau transmis.

Ce détecteur est généralement situé à une distance  $R$  très supérieure aux dimensions du volume diffusant de l'échantillon ce qui implique des phénomènes de diffraction de Fraunhofer [8] plutôt que de Fresnels (voir figure 1.1 a).

En diffusion simple, plusieurs hypothèses concernant le phénomène de diffusion sont nécessaires pour simplifier la résolution du problème :

- Seule la lumière diffusée avec la même polarisation que celle de la lumière incidente est prise en compte. Dans ce contexte, le milieu est optiquement isotrope et donc sa constante diélectrique est scalaire.
- La diffusion est faible. En conséquence :
  - La plupart des photons qui passent à travers l'échantillon ne sont pas déviés ; certains sont diffusés une fois et la possibilité d'une diffusion multiple est négligée.
  - Le faisceau incident n'est pas modifié significativement au cours de la propagation dans l'échantillon (approximation de Born ou approximation de Raleigh-Gans-Debye en diffusion de la lumière).
  - Le processus de diffusion est "quasi-élastique", c'est-à-dire que les transferts d'énergie entre les photons et l'échantillon sont très faibles. L'amplitude  $k_S$  du vecteur de propagation  $\vec{k}_S$  de la lumière diffusée est alors égale à  $k_I$ . D'où,  $k_S = k_I = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

D'après les équations de Maxwell appliquées à une onde plane électromagnétique se propageant à travers un milieu, l'amplitude du champ électrique diffusée  $E_S(\vec{R}, t)$  sur un détecteur placé à une distance  $R$  s'écrit :

$$E_S(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \int_V \left[ \frac{\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3 r \quad (1.2)$$

Ici,  $\epsilon(\vec{r}, t)$  est la constante diélectrique du milieu pour une position  $\vec{r}$  et un temps  $t$ ,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique moyenne du milieu,  $V$  est le volume de diffusion et  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion tel que :

$$\vec{q} \equiv \vec{k}_S - \vec{k}_I \quad ; \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{voir figure 1.1 c}) \quad (1.3)$$

L'équation (1.2) résulte de la somme des champs diffusés  $dE_S(\vec{R}, t)$  par les éléments de volume  $dV \equiv d^3 r$  aux positions  $\vec{r}$ . D'où,

$$E_S(\vec{R}, t) = \int_V dE_S(\vec{R}, t), \quad (1.4)$$

avec

$$dE_S(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \left[ \frac{\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] dV \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (1.5)$$

L'équation (1.5) décrit les radiations d'un dipôle oscillant dans le plan de diffusion. Le champ électrique incident, d'amplitude  $E_0$  et de vecteur de propagation  $\vec{k}$ , induit dans l'élément de volume  $dV$  à la position  $\vec{r}$  un moment dipolaire d'amplitude proportionnelle à  $E_0 [\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0] dV$  oscillant à une fréquence angulaire  $\omega$ . Ce dipôle élémentaire émet de la lumière dans toutes les directions ce qui dans le plan de diffusion correspond à une onde sphérique diffusée issue de l'origine O [deuxième facteur de l'équation (1.5)]. Enfin, le dernier terme exponentiel traduit la différence de phase entre la radiation diffusée par l'élément de volume à la position  $\vec{r}$  et celui en O. La distance supplémentaire parcourue par la lumière diffusée en  $\vec{r}$  est  $\vec{r} \cdot \vec{k}_I - \vec{r} \cdot \vec{k}_S = -\vec{q} \cdot \vec{r}$ .

Il est important de noter que la lumière est diffusée à partir du moment où le milieu n'est pas complètement homogène, c'est-à-dire si  $\epsilon(\vec{r}, t) \neq \epsilon_0$  [voir équation (1.5)]. Donc, la diffusion à  $q \neq 0$  naît des fluctuations de la constante diélectrique du milieu liée à l'indice de réfraction  $n$  par la relation  $\epsilon = n^2$ . En particulier, l'équation (1.2) montre que le champ électrique diffusé est proportionnel à la transformée de Fourier des variations de la constante diélectrique de l'échantillon.

L'équation (1.5) s'applique lorsque le détecteur se trouve dans le plan de diffusion ce qui est souvent le cas dans une expérience de diffusion de la lumière traditionnelle. En revanche, si le détecteur est perpendiculaire au plan de diffusion, comme c'est généralement le cas pour un détecteur 2D tel qu'une caméra CCD, alors il faut rajouter le facteur de dipôle dans l'équation (1.5) associé à l'angle  $\psi$  entre le faisceau diffusé et la polarisation de la lumière incidente (voir figure 1.2). L'équation (1.5)<sup>1</sup> devient alors :

$$dE_S(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \left[ \frac{\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] dV \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \sin \psi \quad (1.6)$$

En conséquence, un champ électrique diffusé à un vecteur  $\vec{q}$  de même amplitude mais avec des directions azimutales différentes ( $90^\circ - \theta \leq \psi \leq 90^\circ$ ) forme un cône de diffusion. L'intersection du cône de diffusion avec un détecteur plan 2D placé perpendiculairement à  $\vec{k}_I$  correspond à un cercle.

---

<sup>1</sup>L'intensité diffusée varie quant à elle en  $\sin^2 \psi$  car  $I \propto |E^2|$ .

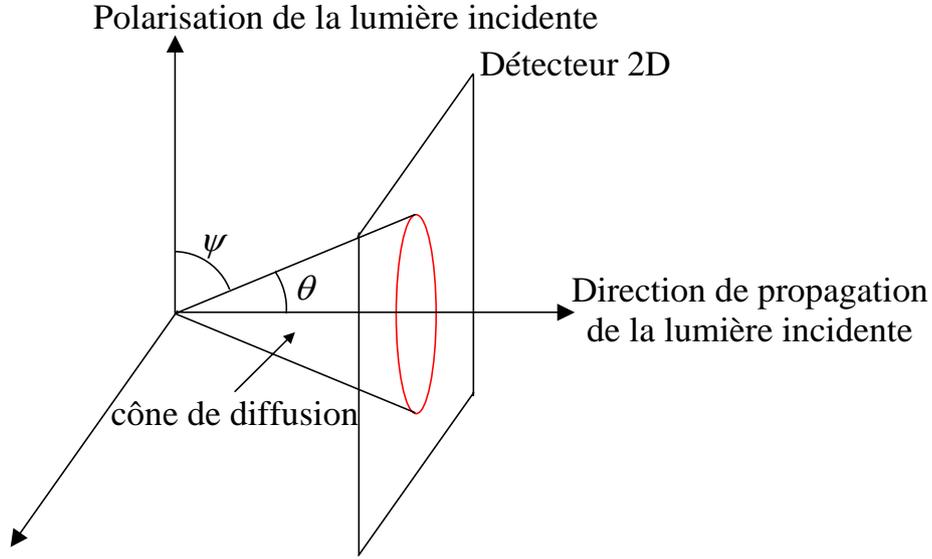


FIG. 1.2 – Cône de diffusion pour un champ électrique diffusé à un vecteur  $\vec{q}$  de même amplitude mais avec des directions azimutales différentes ( $90^\circ - \theta \leq \psi \leq 90^\circ$ ). L'intersection du cône de diffusion avec un détecteur plan 2D, placé perpendiculairement à  $\vec{k}_I$ , correspond à un cercle.

Dans la suite, nous nous intéressons au cas simple où la diffusion de la lumière est due à  $N$  particules sphériques identiques suspendues dans un solvant. Le centre de masse au temps  $t$  de la particule  $j$  est représenté par le vecteur position  $\vec{R}_j(t)$  et la position relative de l'élément de volume  $dV_j$  dans la particule  $j$  par rapport à son centre de masse par  $\vec{r}_j$  (voir figure 1.3). Donc  $dV_j = d^3r_j$ .

Comme la diffusion provient à la fois des particules et du liquide, alors :

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0 &= \epsilon_P(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \quad (\vec{r} \text{ à l'intérieur des particules}) \\ &+ \epsilon_L(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \quad (\vec{r} \text{ à l'extérieur des particules}) \end{aligned} \quad (1.7)$$

ou encore

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0 &= \epsilon_P(\vec{r}, t) - \epsilon_L \quad (\vec{r} \text{ à l'intérieur des particules}) \\ &+ \epsilon_L(\vec{r}, t) - \epsilon_L \quad (\vec{r} \text{ à l'extérieur des particules}) \\ &+ \epsilon_L - \epsilon_0 \quad (\vec{r} \text{ n'importe où dans le volume}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

$\epsilon_P(\vec{r}, t)$  et  $\epsilon_L(\vec{r}, t)$  sont respectivement la constante diélectrique locale et instantanée des particules et du liquide et  $\epsilon_L$  est la constante diélectrique moyenne du liquide.

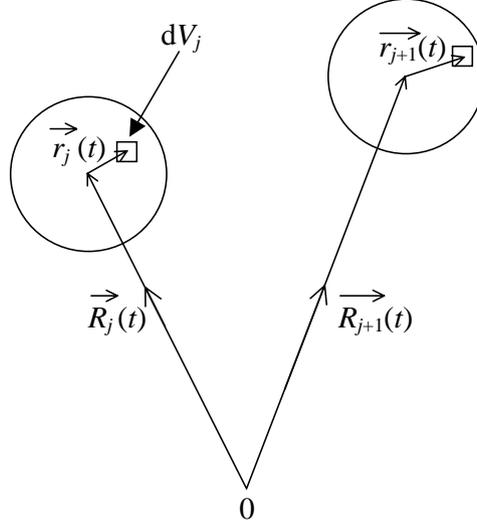


FIG. 1.3 – *Coordonnées des diffuseurs individuels. Relativement à une origine arbitraire  $O$ ,  $\vec{R}_j(t)$  est la position du centre de masse de la particule  $j$  au temps  $t$  et  $\vec{r}_j(t)$  est la position de l'élément de volume  $dV_j$  dans la particule  $j$  par rapport à son centre de masse. D'après la référence [1].*

La première contribution de l'équation (1.8) met en évidence la diffusion des particules due à la différence entre leur constante diélectrique (ou indice de réfraction) et celle du liquide. La deuxième, correspondant à la diffusion des fluctuations de densité du liquide lui-même, est généralement peu importante et sera dans la suite négligée. La troisième, indépendante de  $\vec{r}$ , conduit à une expression de  $E_S$  [voir équation (1.2)] proportionnelle à  $\int_V \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r$ , quantité très faible pour  $\vec{q} \geq \vec{0}$  et donc également ignorée. Dans l'hypothèse où le détecteur est dans le plan de diffusion, l'équation (1.8) se réduit donc à :

$$\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0 = \epsilon_P(\vec{r}, t) - \epsilon_L \quad (1.9)$$

avec

$$\epsilon_P(\vec{r}, t) d^3r = \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{R}_j(t) - \vec{r}_j] \epsilon_P(\vec{r}_j, t) \quad (1.10)$$

$\epsilon_P(\vec{r}_j, t)$  est la constante diélectrique dans la particule  $j$  à la position  $\vec{r}_j$  et  $\delta$  est la fonction de Dirac.

L'équation (1.2) s'écrit alors :

$$E_S(\vec{R}, t) = - \frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \times \sum_{j=1}^N \left\{ \int_{V_j} \left[ \frac{\epsilon_P(\vec{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3 r_j \right\} \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (1.11)$$

ou :

$$E_S(\vec{R}, t) = - E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \times \sum_{j=1}^N \left[ \int_{V_j} \Delta\rho(\vec{r}_j, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3 r_j \right] \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (1.12)$$

Ici,  $V_j$  est le volume de la particule  $j$  et  $\Delta\rho(\vec{r}_j, t) = \frac{k^2}{4\pi} \left[ \frac{\epsilon_P(\vec{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right]$  est sa "densité de contraste optique".

De façon plus synthétique, l'équation (1.12) peut se mettre sous la forme :

$$E_S(\vec{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\vec{q}, t) \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)], \quad (1.13)$$

$b_j(\vec{q}, t)$  est la longueur de diffusion de la particule  $j$  définie par :

$$b_j(\vec{q}, t) = \int_{V_j} \Delta\rho(\vec{r}_j, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3 r_j \quad (1.14)$$

Pour des particules sphériques homogènes, tous les  $b_j(\vec{q}, t)$  ont la même valeur indépendante de  $t$   $b(\vec{q})$  et peuvent donc être extraits de la somme de l'équation (1.13). Ainsi :

$$E_S(\vec{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} b(\vec{q}) \sum_{j=1}^N \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (1.15)$$

Le champ électrique total diffusé est la somme des champs diffusés des particules individuelles. Ces derniers sont donnés par le produit entre la longueur de diffusion, déterminée par la distribution du matériau à l'intérieur de la particule, et le facteur de phase  $\exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)]$ , calculé à partir de la position instantanée de la particule dans l'échantillon.

De plus, si les particules bougent de sorte à faire varier uniformément  $\vec{q} \cdot \vec{r}$  entre 0 et  $2\pi$  (modulo  $2\pi$ ) alors, la moyenne du champ électrique total s'annule. En effet,

$$\begin{aligned} \langle E_S(\vec{R}, t) \rangle &\propto \sum_{j=1}^N \langle \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \rangle \\ &\propto \sum_{j=1}^N \left[ \langle \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_j(t) \rangle - i \langle \sin \vec{q} \cdot \vec{R}_j(t) \rangle \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.16)$$

### 1.2.3 L'intensité du champ diffusé

Expérimentalement, la mesure de l'intensité diffusée  $I(\vec{q}, t)$  est plus directe que celle du champ électrique diffusé. Cette quantité, associée au champ par la relation  $I(\vec{q}, t) \propto |E(\vec{q}, t)|^2$ , est donc la plus couramment étudiée.  $\vec{q}$  a remplacé  $\vec{R}$  mais ces deux vecteurs sont équivalents si  $\vec{R}$  et  $\vec{k}_s$  sont colinéaires ;  $\vec{k}_s$  et  $\vec{q}$  étant reliés d'après l'équation (1.3).

A partir de l'équation (1.15), l'expression de l'intensité instantanée diffusée s'écrit (aux termes multiplicatifs constants près) :

$$I_S(\vec{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} b(\vec{q}) b^*(\vec{q}) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)] \right\}, \quad (1.17)$$

soit

$$I_S(\vec{q}, t) \propto \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)] \right\} \quad (1.18)$$

et

$$\begin{aligned} \langle I_S(\vec{q}, t) \rangle &\propto \langle |E_S(\vec{q}, t)|^2 \rangle \propto \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)] \right\} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N 1 + \sum_{j \neq k=1}^N \langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)] \right\} \rangle \\ &= N \end{aligned} \quad (1.19)$$

La dernière égalité n'est valable que pour une suspension où la position des diffuseurs n'est pas corrélée, par exemple pour des suspensions très diluées.

### 1.2.4 Les “Speckles”

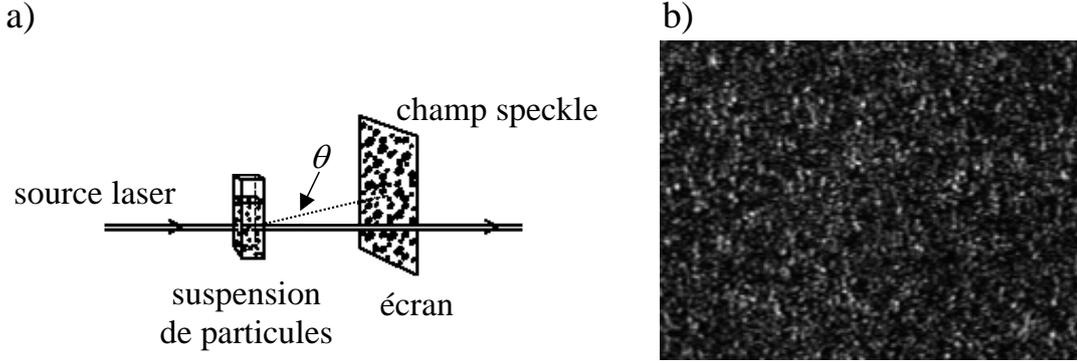


FIG. 1.4 – a) La diffusion du faisceau laser par une suspension colloïdale de particules induit une figure speckle. D’après la référence [1]. b) Image speckle enregistrée par une caméra CCD et issue de la diffusion de particules de polystyrène dispersées dans du glycérol.

Comme nous venons de le voir, le champ électrique total diffusé est la somme des champs électriques diffusés par chacune des particules. Il en résulte une figure d’interférences qui sur un écran localisé dans le champ lointain est une répartition aléatoire de l’intensité diffusée conférant un aspect granuleux. En effet, en certains points, les phases de la lumière diffusée par les particules individuelles [les quantités  $\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$  dans l’expression (1.13)] sont telles que les champs interfèrent de manière constructive pour donner une intensité élevée ; en d’autres points les interférences sont destructives et conduisent à une faible intensité (voir figure 1.4). Ces tâches claires et sombres sont appelées “aires de cohérence” ou “speckles” [9]. A l’intérieur de chaque speckle, le champ électrique et donc l’intensité ne changent quasiment pas. Une façon quantitative d’estimer la taille d’un speckle est donc de considérer la fonction d’autocorrélation spatiale du champ électrique. Pour ce faire, nous avons défini deux points caractérisés par les vecteurs de propagation  $k_{S1}$  et  $k_{S2}$  et par les vecteurs de diffusion  $\vec{q}_1$  et  $\vec{q}_2$  (voir figure 1.5). En référence à l’équation (1.15), la fonction de cross-corrélation entre les deux champs donne :

$$\langle E_S(\vec{q}_1, t) E_S^*(\vec{q}_2, t) \rangle \propto \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left\langle \exp \left[ -i\vec{q}_1 \cdot \vec{R}_j(t) \right] \exp \left[ i\vec{q}_2 \cdot \vec{R}_k(t) \right] \right\rangle \quad (1.20)$$

Etant donné que dans une suspension diluée les positions des particules ne sont pas corrélées,

$$\langle E_S(\vec{q}_1, t) E_S^*(\vec{q}_2, t) \rangle \propto \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left[ i(\vec{q}_2 - \vec{q}_1) \cdot \vec{R}_j(t) \right] \right\rangle = \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left[ i\Delta\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t) \right] \right\rangle, \quad (1.21)$$

où  $\Delta\vec{q} \equiv (\vec{q}_2 - \vec{q}_1)$  est la différence entre les deux vecteurs de diffusion.

Si  $\Delta q$  est grand, les phases  $\Delta\vec{q} \cdot \vec{R}_j$  sont distribuées uniformément entre 0 et  $2\pi$  (modulo  $2\pi$ ) et donc  $\langle E_S(\vec{q}_1, t) * E_S(\vec{q}_2, t) \rangle = 0$  ce qui implique que les deux points considérés appartiennent à deux speckles distincts. La position  $\vec{R}_j(t)$  d'une particule pouvant se trouver n'importe où dans le volume diffusant, une estimation de  $\Delta q$ , pour laquelle la corrélation entre les champs diffusés est perdue, est donnée par :

$$\Delta q L_v \approx 2\pi \quad (1.22)$$

$L_v$  est la dimension du volume diffusant parallèle à  $\Delta\vec{q}$  et perpendiculaire à  $\vec{k}_S$  car  $\vec{k}_{S1} \simeq \vec{k}_{S2} = \vec{k}_S$  dans le cas où  $\Delta\theta \ll \theta$ .

Donc, les deux points appartiennent au même speckle si :

$$\Delta q \lesssim \frac{2\pi}{L_v} \quad (1.23)$$

La taille angulaire d'un speckle s'écrit alors :

$$\Delta\theta \approx \frac{\Delta q}{k_S} \approx \frac{2\pi/L_v}{2\pi/\lambda} = \frac{\lambda}{L_v} \quad (1.24)$$

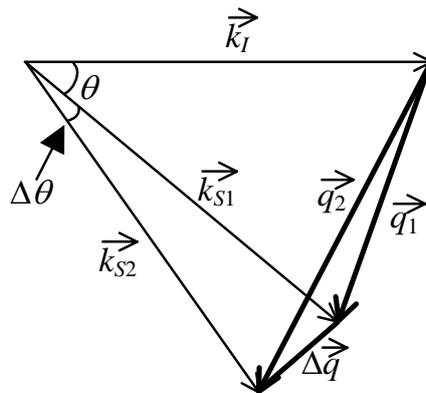


FIG. 1.5 – Vecteurs de propagation et de diffusion décrivant la lumière diffusée en deux points différents. D'après la référence [1].

Les arguments simples développés ci-dessus dans le cas de suspensions diluées de particules et dans le régime de diffusion simple peuvent être généralisés de façon plus rigoureuse et être étendus à la fonction de corrélation spatiale de l'intensité qui, contrairement à l'autocorrélation spatiale du champ, peut être directement mesurée. Dans la suite, les lignes principales de la démonstration établie par J.W. Goodman [9] et valable en diffusion à petits angles vont être énoncées mais elles peuvent être facilement généralisées à la diffusion à grands angles.

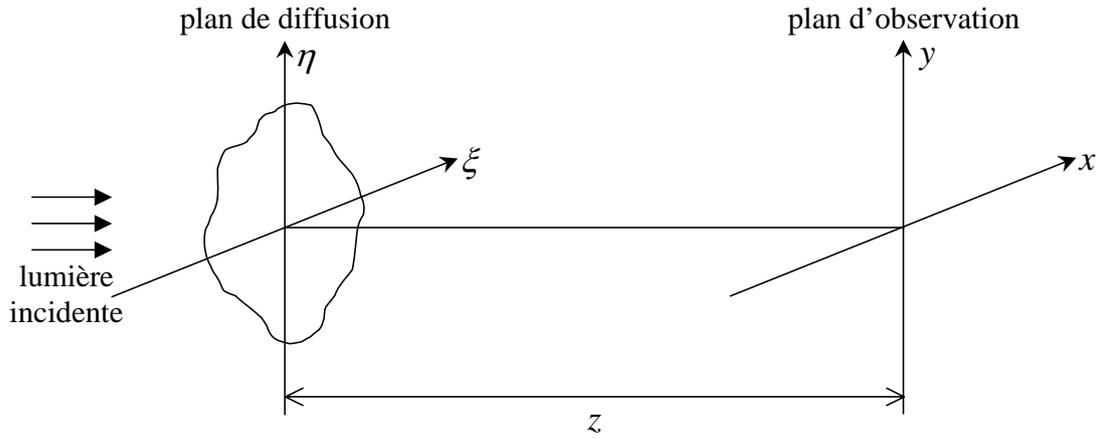


FIG. 1.6 – Formation des speckles dans le cas de la propagation libre dans l'espace. D'après la référence [9].

Soit la fonction d'autocorrélation spatiale de la distribution d'intensité  $R_{I_S}(\Delta x, \Delta y)$  dans le plan d'observation  $(x, y)$  (voir figure 1.6) et définie de la manière suivante :

$$R_{I_S}(\Delta x, \Delta y) = \langle I_S(x, y) I_S(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle \quad (1.25)$$

D'après la relation de Siegert [9] applicable pour des champs gaussiens,  $R_{I_S}(\Delta x, \Delta y)$  peut être exprimé à partir de l'intensité mutuelle du champ  $J_{E_S}(\Delta x, \Delta y)$ , c'est-à-dire de la fonction d'autocorrélation du champ. De ce fait :

$$R_{I_S}(\Delta x, \Delta y) = \langle I_S(x, y) \rangle \langle I_S(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle + |J_{E_S}(\Delta x, \Delta y)|^2, \quad (1.26)$$

où

$$J_{E_S}(\Delta x, \Delta y) = \langle E_S(x, y) E_S^*(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle, \quad (1.27)$$

$E_S$  étant l'amplitude de phase du champ.

Le calcul de  $R_{I_S}$  est donc réduit au calcul de l'intensité mutuelle  $J_{E_S}$ . Il convient plutôt de considérer la version normalisée de l'intensité mutuelle encore appelée le facteur de cohérence complexe et définie par :

$$\mu_{E_S}(\Delta x, \Delta y) = \frac{J_{E_S}(\Delta x, \Delta y)}{[J_{E_S}(x, y) J_{E_S}(x + \Delta x, y + \Delta y)]^{1/2}} \quad (1.28)$$

Donc l'équation (1.26) s'écrit :

$$R_{I_S}(\Delta x, \Delta y) = \langle I_S \rangle^2 [1 + |\mu_{E_S}(\Delta x, \Delta y)|^2] \quad (1.29)$$

$\mu_{A_{E_S}}(\Delta x, \Delta y)$  est donné par la densité spectrale de puissance de l'aire illuminée. Cette quantité est issue du théorème de Van Cittert-Zernike [9] basé sur l'hypothèse que le champ électrique à la surface du diffuseur dans le plan de diffusion  $(\xi, \eta)$  est delta-corrélé. Cette condition est vérifiée si l'observation du champ speckle est limitée aux points proches de l'axe optique. Ainsi,

$$R_{I_S}(\Delta x, \Delta y) = \langle I_S \rangle^2 \left\{ 1 + \left| \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(\xi, \eta)|^2 \exp \left[ i \frac{2\pi}{\lambda z} (\xi \Delta x + \eta \Delta y) \right] d\xi d\eta}{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(\xi, \eta)|^2 d\xi d\eta} \right|^2 \right\} \quad (1.30)$$

$z$  est la distance entre le plan de la surface diffusante et le plan d'observation et  $P(\xi, \eta)$  est la distribution d'intensité dans le plan  $(\xi, \eta)$  (voir figure 1.6).

La fonction d'autocorrélation  $R_{I_S}(\Delta x, \Delta y)$  dépend principalement de la transformée de Fourier de la distribution d'intensité incidente sur le diffuseur. Comme l'une des propriétés des transformées de Fourier est de transformer des fonctions "larges" en fonctions "étroites" et vice-versa, l'équation (1.30) montre que les dimensions des speckles sont inversement proportionnelles à celles du volume de diffusion.

A titre d'exemple, considérons le cas d'un faisceau incident possédant un profil gaussien de la forme :

$$|P(\xi, \eta)|^2 = I_0 \exp \left[ -\frac{2(\xi^2 + \eta^2)}{w^2} \right] \quad (1.31)$$

$w$  est le rayon à  $1/e^2$  du faisceau.

En l'occurrence, le facteur de cohérence spatiale est aussi une gaussienne telle que :

$$\mu_{A_{E_S}}(\Delta x, \Delta y) = \exp \left[ -\frac{\pi^2 w^2}{2\lambda^2 z^2} (\xi^2 + \eta^2) \right] \quad (1.32)$$

et donc la taille moyenne d'un speckle  $w_{sp}$  est :

$$w_{sp} = \frac{\sqrt{2}\lambda z}{\pi w} \quad (1.33)$$

Cette dernière équation est similaire à la (1.24).

## 1.3 Diffusion dynamique de la lumière “traditionnelle”

Après ce rappel théorique sur les propriétés de la lumière diffusée, la diffusion dynamique “traditionnelle” va être à présent abordée. Elle sera illustrée par deux exemples : une suspension de particules browniennes diluée (diffusion simple) et une mousse (diffusion multiple). La dynamique de ces systèmes est reliée à la mesure des fonctions d'autocorrélations temporelles de l'intensité diffusée qui donne accès à la dynamique des diffuseurs.

### 1.3.1 Diffusion simple

Considérons une suspension diluée de  $N$  particules sphériques soumises au mouvement brownien et illuminée par un faisceau laser polarisé. Le raisonnement porte sur la détection par un seul capteur tel une photodiode à avalanche ou un phototube. La diffusion dynamique de la lumière s'intéresse aux fluctuations du champ électrique diffusé  $E_S$  et donc, d'après l'expression (1.15), aux fluctuations du facteur de phase  $\exp[\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)]$ . Conceptuellement, ce facteur peut être schématisé par un vecteur unitaire dans le plan complexe faisant un angle  $\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$  avec l'axe des réels (voir figure 1.7). Si les particules sont arbitrairement distribuées dans l'échantillon, les phases  $\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$  sont uniformément réparties entre 0 et  $2\pi$  (modulo  $2\pi$ ). Le champ total diffusé  $E_S(\vec{q}, t)$  qui est la somme des vecteurs individuels peut donc être représenté schématiquement par une “marche” aléatoire à deux dimensions de  $N$  vecteurs. Comme les particules sont soumises au mouvement brownien,  $E_S(\vec{q}, t)$  évolue aussi de manière stochastique :  $E_S(\vec{q}, t)$  au temps  $t$  est différent de  $E_S(\vec{q}, t + \tau)$  au temps  $t + \tau$ . Pour des petits retards  $\tau$ , les angles sont très peu modifiés, donc  $E_S(\vec{q}, t)$  et  $E_S(\vec{q}, t + \tau)$  sont fortement corrélés.

En revanche, sur des temps tels que les angles changent d'environ  $2\pi$  (soit une particule se déplace d'une distance  $\vec{R}_j(t+\tau) - \vec{R}_j(t) \approx 2\pi/q$ ), les fluctuations du champ total diffusé deviennent complètement décorréélées. La DLS permet donc de sonder la dynamique sur des échelles spatiales de l'ordre de  $1/q$ , c'est-à-dire entre la fraction de micromètre et la centaine de micromètres.

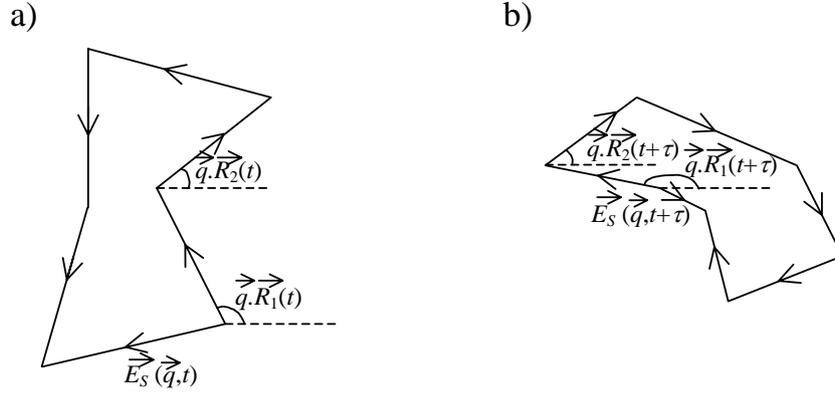


FIG. 1.7 – a) Représentation dans le plan complexe du champ électrique diffusé  $E_S(\vec{q}, t)$  par six particules aux positions  $R_I(t)$ . Ce champ est la somme vectorielle des champs électriques diffusés par les particules individuelles. b) Champ électrique diffusé  $E_S(\vec{q}, t + \tau)$  lorsque les particules ont bougé aux nouvelles positions  $R_I(t + \tau)$ . D'après la référence [1].

### 1.3.1.1 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée

La quantité mesurée dans une expérience de DLS est la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de l'intensité diffusée :

$$\langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) dt \quad (1.34)$$

Le signal  $I_S(\vec{q}, t)$  est comparé avec une version retardée de lui-même  $I_S(\vec{q}, t + \tau)$  pour tous les temps  $t$  et pour une série de retards  $\tau$ .

A retard nul, l'équation (1.34) se réduit à :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I_S^2(\vec{q}) \rangle \quad (1.35)$$

Pour des retards bien plus grands que le temps  $\tau_c$  typique des fluctuations de l'intensité,  $I(\vec{q}, t)$  et  $I(\vec{q}, t + \tau)$  ne sont pas corrélés. Donc la moyenne de l'équation (1.34) peut être scindée :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I_S(\vec{q}, 0) \rangle \langle I_S(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I_S(\vec{q}) \rangle^2 \quad (1.36)$$

Par conséquent, la fonction de corrélation d'intensité décroît de l'intensité carrée moyenne pour des petits retards jusqu'à sa moyenne au carré pour des grands retards, comme représentée sur la figure 1.8.

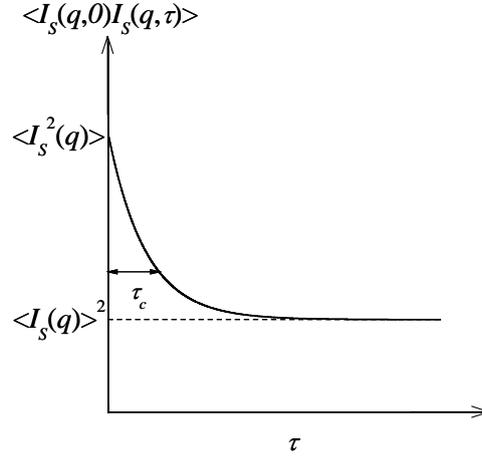


FIG. 1.8 – Représentation de la fonction de corrélation d'intensité. D'après la référence [1].

En utilisant l'expression (1.18), la relation (1.34) se met sous la forme :

$$\begin{aligned}
 & \langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle \\
 & \propto \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(0) - \vec{R}_k(0)] \right\} \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_l(\tau) - \vec{R}_m(\tau)] \right\} \right\rangle \\
 & = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(0) - \vec{R}_k(0) + \vec{R}_l(\tau) - \vec{R}_m(\tau)] \right\} \right\rangle \quad (1.37)
 \end{aligned}$$

Cette quadruple somme se simplifie assez facilement lorsque l'indépendance de la position des particules dans un système dilué est prise en compte. Considérons tout d'abord le cas où l'un des indices, par exemple  $k$ , est différent de tous les autres. Ainsi, la moyenne peut se décomposer pour donner  $\langle \exp[i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)] \rangle \langle \dots \rangle$ . Comme les phases  $\vec{q} \cdot \vec{R}_k$  sont uniformément distribuées entre 0 et  $2\pi$  (modulo  $2\pi$ ), cette quantité s'annule. Si  $j = k = l = m$  alors il existe  $N$  valeurs égales à 1 qui sont par ailleurs négligées devant les contributions d'ordre  $N^2$ . Il ne reste plus que la situation où les paires d'indices sont égales. Pour la première classe  $j = l, k = m$ , le résultat est 0 étant donné que  $\langle \exp\{-i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(0) + \vec{R}_j(\tau)]\} \rangle = 0$ . En conséquence, la seule contribution non nulle dans l'équation (1.37) est obtenue pour  $j = k, l = m$  ou  $j = m, k = l$ .

Le résultat est donc :

$$\begin{aligned}
 & \langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^N 1 \sum_{l=1}^N 1 + \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(0) - \vec{R}_j(\tau)] \right\} \right\rangle \\
 & \quad \sum_{k=1}^N \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}_k(0) - \vec{R}_k(\tau)] \right\} \right\rangle \\
 &= N^2 + N^2 \left| \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}'(0) - \vec{R}'(\tau)] \right\} \right\rangle \right|^2 \tag{1.38}
 \end{aligned}$$

La dernière étape provient du fait que les mouvements moyens de particules identiques sont eux-mêmes semblables.

Très souvent la fonction de corrélation temporelle de l'intensité diffusée est normalisée. Dans la littérature, elle est notée  $g_2(q, \tau)$  et s'écrit :

$$\begin{aligned}
 g_2(\vec{q}, \tau) &\equiv \frac{\langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle I_S(\vec{q}) \rangle^2} \\
 &= 1 + \left| \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot [\vec{R}'(0) - \vec{R}'(\tau)] \right\} \right\rangle \right|^2 \tag{1.39}
 \end{aligned}$$

avec

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_2(\vec{q}, \tau) = \langle I_S^2(\vec{q}) \rangle / \langle I_S(\vec{q}) \rangle^2 \tag{1.40} \quad ; \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} g_2(\vec{q}, \tau) = 1 \tag{1.41}$$

La valeur de  $\langle I_S^2(\vec{q}) \rangle / \langle I_S(\vec{q}) \rangle^2$  est liée à la taille du détecteur et d'un speckle. Si la dimension du détecteur est très inférieure à celle d'un speckle alors  $\langle I_S^2(\vec{q}) \rangle / \langle I_S(\vec{q}) \rangle^2 = 2$  [9].

### 1.3.1.2 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé

Etant donné que  $I_S(\vec{q}, t)$  est le module au carré du champ électrique diffusé  $E_S(\vec{q}, t)$ , il est également possible d'établir une relation entre la fonction de corrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée,  $g_2(q, \tau)$ , et la fonction de corrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé,  $g_1(q, \tau)$ . Le calcul de cette quantité est importante car c'est elle qui donne les informations physiques du système étudié.

On définit :

$$g_1(\vec{q}, \tau) \equiv \frac{\langle E_S(\vec{q}, 0) E_S^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle I_S(\vec{q}) \rangle} \quad (1.42)$$

de telle sorte que :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_1(\vec{q}, \tau) = \langle I_S(\vec{q}) \rangle / \langle I_S(\vec{q}) \rangle = 1 \quad (1.43) \quad ; \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} g_1(q, \tau) = 0 \quad (1.44)$$

La substitution de l'équation (1.15) dans la (1.42) conduit à :

$$\begin{aligned} g_1(q, \tau) &= N^{-1} \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot \left[ \vec{R}_j(0) - \vec{R}_j(\tau) \right] \right\} \right\rangle \\ &= \left\langle \exp \left\{ -i\vec{q} \cdot \left[ \vec{R}'(0) - \vec{R}'(\tau) \right] \right\} \right\rangle = \left\langle \exp \left[ i\vec{q} \cdot \Delta \vec{R}'(\tau) \right] \right\rangle, \end{aligned} \quad (1.45)$$

où  $\Delta \vec{R}'(\tau) \equiv \vec{R}'(\tau) - \vec{R}'(0)$  est le déplacement de la particule pendant le temps  $\tau$ .

Cette fonction de corrélation du champ diffusé, aussi appelée “fonction de diffusion intermédiaire”, est également notée  $f(\vec{q}, \tau)$ .

Dans le cas des particules browniennes [1, 3], leur coefficient de diffusion et leur taille peuvent par exemple être déduits à partir de  $g_1(q, \tau)$ . Le déplacement d'une particule brownienne est une variable aléatoire à trois dimensions ayant une probabilité de distribution gaussienne. D'où :

$$P \left[ \Delta \vec{R}'(\tau) \right] = \left[ \frac{3}{2\pi \langle \Delta R'^2(\tau) \rangle} \right]^{3/2} \exp \left[ -\frac{3\Delta R'^2(\tau)}{2 \langle \Delta R'^2(\tau) \rangle} \right] \quad (1.46)$$

avec

$$\langle \Delta R'^2(\tau) \rangle = 6D_0\tau \quad (1.47)$$

Le coefficient de diffusion de la “particule libre”  $D_0$  est donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1.48)$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $a$  est le rayon de la particule.

La fonction de diffusion intermédiaire s'écrit donc :

$$\begin{aligned} f(q, \tau) &= \int \exp \left[ i\vec{q} \cdot \Delta \vec{R}'(\tau) \right] P \left[ \Delta \vec{R}'(\tau) \right] d^3 \Delta R' \\ &= \exp \left[ -\frac{q^2}{6} \langle \Delta \vec{R}'(\tau) \rangle \right] = \exp(-q^2 D_0 \tau) \end{aligned} \quad (1.49)$$

Dans cet exemple simple,  $f(q, \tau)$  mesurée avec la technique de DLS est ajustée en fonction de  $\tau$  à l'aide d'une exponentielle décroissante donnant une constante de temps  $(D_0 q^2)^{-1}$ . A partir de l'équation (1.48), la taille des particules peut donc être calculée.

### 1.3.1.3 La relation de Siegert

La comparaison des équations (1.39) et (1.45) donne lieu à :

$$g_2(q, \tau) = 1 + [g_1(q, \tau)]^2 \quad (1.50)$$

Ce résultat, ou “Relation de Siegert” [3, 9], reflète les propriétés de factorisation des fonctions de corrélation de variables gaussiennes complexes. Bien qu’il soit obtenu pour une suspension diluée de sphères identiques, il s’applique pour n’importe quel diffuseur ayant des corrélations spatiales très inférieures aux dimensions linéaires du volume diffusant. Le volume diffusant contient alors un grand nombre de “volumes de corrélation” (volumes à l’intérieur desquels les positions des particules sont corrélées) jouant le rôle de particules indépendantes. Cette expression s’applique dans le cas où le détecteur intercepte un seul speckle. Si ce dernier contient plusieurs speckles alors l’expression (1.50) doit être modifiée de la façon suivante :

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta [g_1(q, \tau)]^2 \quad (1.51)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_2(q, \tau) = 1 + \beta \quad (1.52) \quad ;$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g_2(q, \tau) = 1 \quad (1.53)$$

$\beta \leq 1$  est le “facteur de cohérence spatiale” sur le détecteur et il est lié au ratio de l’aire du détecteur sur l’aire d’un speckle [9].

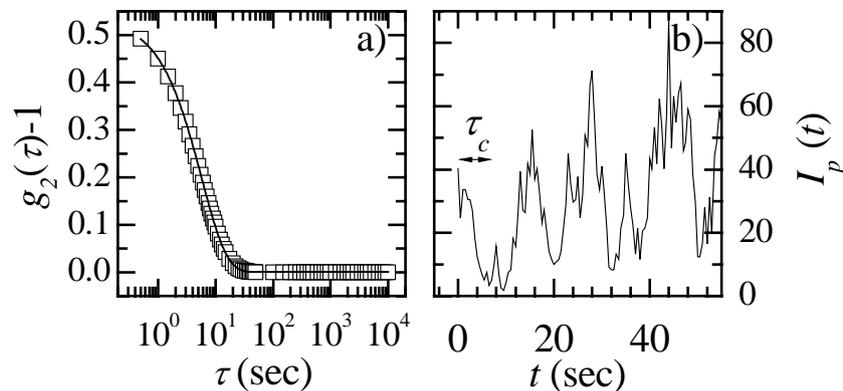


FIG. 1.9 – a) Fonction d’autocorrélation d’intensité,  $g_2(\tau) - 1$ , mesurée sur une période de 10800 sec dans le cas d’une suspension diluée de particules browniennes (carrés);  $g_2(\tau) - 1$  est ajustée par une exponentielle décroissante (ligne), caractéristique de la dynamique des particules browniennes. b) Fluctuations temporelles de l’intensité sur une courte période mesurées par un seul pixel de la caméra CCD.

La figure 1.9 a) est la fonction d'autocorrélation d'intensité obtenue dans le cas d'une suspension diluée de particules browniennes. Les données peuvent être ajustées par une exponentielle décroissante, comme le prédit la théorie. La figure 1.9 b) montre les fluctuations temporelles de l'intensité sur une courte période, mesurées par un seul pixel de la caméra CCD.

L'essentiel des travaux présentés dans cette thèse concernent la diffusion simple de la lumière. Toutefois, dans le cadre d'une collaboration avec V. Trappe (Fribourg), nous avons été amenés à nous intéresser à des mesures de la dynamique des mousses obtenues par diffusion de la lumière en régime de diffusion multiple (voir aussi chapitre 3). C'est pourquoi nous décrivons dans la suite le principe de cette technique.

### 1.3.2 Diffusion multiple

La DLS, qui s'applique à la diffusion simple, peut être étendue à la diffusion multiple, c'est-à-dire aux photons diffusés dans le milieu plusieurs fois. Les échantillons sont dans ces conditions turbides voire opaques comme par exemple les suspensions colloïdales concentrées.

Il existe deux principaux niveaux de diffusion multiple :

- Le premier correspond à un taux de diffusion multiple faible devant la diffusion simple. La diffusion multiple assimilée à une perturbation doit alors être soustraite des mesures. Une des solutions est de diluer le système pour l'étudier en diffusion simple.
- Le deuxième correspond à un taux de diffusion multiple très élevé et donc non négligeable. Dans ce cas, la théorie sur la DLS en diffusion simple n'est plus applicable et doit être modifiée. La technique relative à ce phénomène est la spectroscopie à onde diffusive (en anglais, Diffusing Wave Spectroscopy DWS) qui va être brièvement décrite dans la suite [4]. Elle permet en particulier de suivre la dynamique des particules sur des échelles de longueur très petites, inaccessibles par les méthodes conventionnelles de diffusion de la lumière.

#### 1.3.2.1 Approximations

Dans la limite de la diffusion très fortement multiple, chaque photon est diffusé un très grand nombre de fois. D'où :

- Leur chemin peut être assimilé à une marche aléatoire.

- Les évènements individuels de diffusion ne sont pas importants et sont donc apparentés à un évènement de diffusion moyen. Ainsi, il est possible de déterminer le nombre d'évènements de diffusion moyen pour chaque chemin.
- La propagation de la lumière est diffusive. Les interférences sont de ce fait omises et la distribution des chemins des photons diffusant à travers le milieu est estimée facilement.

Toutes ces approximations permettent le calcul de la fonction d'autocorrélation et en conséquence une interprétation physique.

### 1.3.2.2 Echelles de longueur

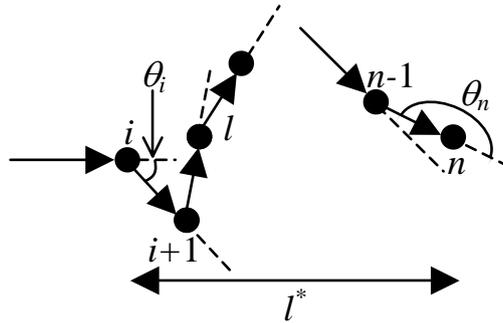


FIG. 1.10 – Représentation de la distance moyenne entre deux évènements de diffusion  $l$  et du libre parcours moyen du photon  $l^*$ .  $n$  évènements de diffusion sont nécessaires pour rendre aléatoire la direction des photons. D'après la référence [10].

Il existe deux échelles de longueur pour caractériser la diffusion multiple (voir figure 1.10) :

- $l$  qui est la distance moyenne entre deux évènements de diffusion.
- $l^*$  qui est le libre parcours moyen du transport des photons, soit la longueur pour que la direction de propagation de la lumière soit aléatoire.  $n$  évènements de diffusion sont nécessaires pour produire cet effet. Nous remarquons que  $l^*$  représente l'analogie de la longueur de persistance dans un polymère.

Ces deux paramètres sont liés par la relation :

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos(\theta) \rangle} \quad (1.54)$$

$\theta$  est l'angle de diffusion et  $\langle \dots \rangle$  indique la moyenne d'ensemble sur un grand nombre d'évènements de diffusion.

### 1.3.2.3 Nombre d'évènements de diffusion par chemin

Faisons l'hypothèse que la lumière se propage à travers une cellule rectangulaire d'épaisseur  $L$  où  $L \gg l^*$  et qu'elle est diffusée un grand nombre de fois. Dans ces conditions, la propagation de la lumière est diffusive et les photons effectuent des marches aléatoires de pas égal à  $l^*$ . En général, plusieurs évènements de diffusion sont nécessaires pour perdre la direction de propagation ce qui implique  $l \leq l^*$ . Ainsi, la lumière transmise effectue environ  $(L/l^*)^2$  pas de marche aléatoire contenant chacun  $(l^*/l)$  évènements de diffusion. La lumière est donc en moyenne diffusée  $N = (L/l^*)^2 (l^*/l)$  fois avant de sortir de l'échantillon (voir figure 1.11).

### 1.3.2.4 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ diffusé

Le raisonnement suit celui de la référence [4] et il est basé sur une expérience de DWS en transmission, schématisée figure 1.11.

La lumière incidente du faisceau laser est envoyée sur l'un des côtés de la cellule et la lumière diffusée est collectée par un phototube placé du côté opposé.

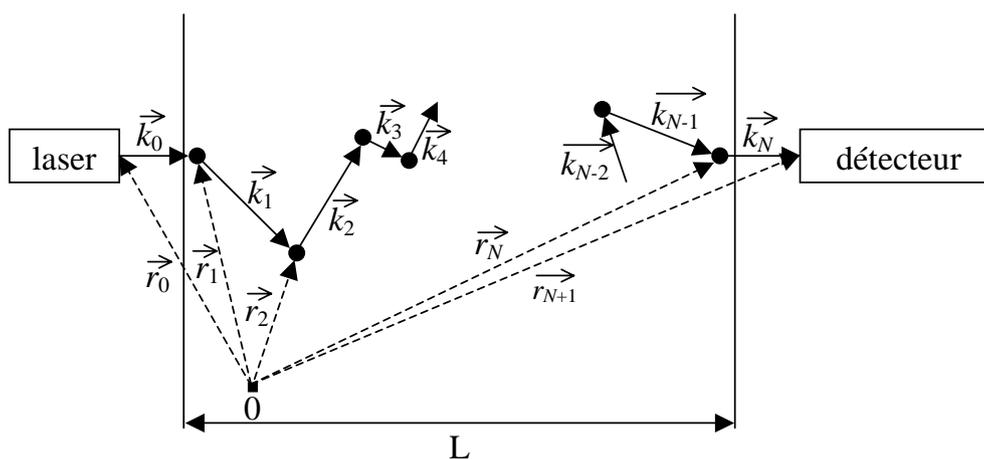


FIG. 1.11 – Chemin d'un photon à travers un échantillon en diffusion multiple. Les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  ont la même amplitude que  $\vec{k}_0$ . Les vecteurs positions  $\vec{r}_i$  donnent les positions instantanées des particules diffusantes. D'après la référence [4].

Soit un seul photon passant à travers l'échantillon. Il subit  $N$  évènements de diffusion sur un parcours de longueur totale  $s$  telle que :

$$s = \sum_{i=0}^N |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| = \sum_{i=0}^N \left( \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|} \right) \cdot (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) \quad (1.55)$$

$\vec{k}_i$  est le vecteur d'onde de la lumière après l'évènement de diffusion  $i$ ,  $\vec{r}_i$  est la position de la particule  $i$  pour  $i \leq 1 \leq N$ ,  $\vec{r}_0$  est la position de la source et  $\vec{r}_{N+1}$  est la position du détecteur.

Comme la diffusion est quasi-élastique, tous les vecteurs d'onde ont la même amplitude et donc  $k_i = k_0 \forall i$ . Ainsi, le décalage de phase  $\phi_S(t)$  du photon entre le laser et le détecteur s'écrit :

$$\phi_S(t) = k_0 s(t) = \sum_{i=0}^N \vec{k}_i(t) \cdot [\vec{r}_{i+1}(t) - \vec{r}_i(t)] \quad (1.56)$$

Le champ électrique total diffusé est la superposition des champs de tous les chemins  $p$  de lumière (tous les photons) dans l'échantillon. Donc :

$$E_S(t) = \sum_p E_{S_p} \exp i\phi_{S_p}(t) \quad (1.57)$$

$\sum_p$  représente la somme sur tous les chemins,  $\phi_{S_p}$  est le décalage de phase du photon entre le laser et le détecteur sur le chemin  $p$  et  $E_{S_p}$  est l'amplitude du champ sur le chemin  $p$ . Le dernier paramètre dépend du nombre d'évènements de diffusion mais aussi de l'intensité du laser. A la différence de la diffusion simple, il existe plusieurs diffuseurs pour chaque chemin de lumière. De ce fait, l'équation (1.57) implique une double somme, une sur les particules et une autre sur les chemins.

La fonction d'autocorrélation du champ électrique diffusé obtenue à partir de l'équation (1.57) s'écrit :

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \left( \frac{\langle E_S(0) E_S^*(\tau) \rangle}{\langle |E_S|^2 \rangle} \right) \\ &= \frac{1}{\langle I_S \rangle} \left\langle \sum_p [E_{S_p} \exp i\phi_{S_p}(0)] \left[ \sum_{p'} E_{S_{p'}} \exp i\phi_{S_{p'}}(\tau) \right] \right\rangle \quad (1.58) \end{aligned}$$

$\langle I_S \rangle$  est l'intensité moyenne totale diffusée.

Pour des particules indépendantes, les champs de chaque chemin ne sont pas corrélés. Donc les termes avec  $p \neq p'$  sont nuls et  $g_1(\tau)$  devient :

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \left\langle \sum_p \frac{|E_{S_p}|^2}{\langle I_S \rangle} \exp \left[ i (\phi_{S_p}(0) - \phi_{S_p}(\tau)) \right] \right\rangle \\ &= \sum_p \frac{I_{S_p}}{\langle I_S \rangle} \left\langle \exp \left[ i (\phi_{S_p}(0) - \phi_{S_p}(\tau)) \right] \right\rangle \\ &= \sum_p \frac{I_{S_p}}{\langle I_S \rangle} \left\langle \exp(-i\Delta\phi_{S_p}(\tau)) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.59)$$

Pour connaître  $g_1(\tau)$ , il est nécessaire d'exprimer  $\langle \exp(-i\Delta\phi_{S_p}(\tau)) \rangle$ . En considérant que la source et le détecteur sont immobiles et que  $\vec{k}_i(\tau) \simeq \vec{k}_i(0)$  et donc que  $\Delta\vec{k}_i(\tau) \equiv [\vec{k}_i(\tau) - \vec{k}_i(0)] \perp \vec{k}_i(\tau) \propto [\vec{r}_{i+1}(\tau) - \vec{r}_i(\tau)]$ , le changement total de phase  $\Delta\phi_{S_p}(\tau) = \phi_{S_p}(\tau) - \phi_{S_p}(0)$  peut se mettre sous la forme :

$$\Delta\phi_{S_p}(\tau) = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau) \quad (1.60)$$

$$\vec{q}_i \equiv \vec{k}_i(0) - \vec{k}_{i-1}(0), \quad \Delta\vec{r}_i(\tau) \equiv \vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0).$$

Pour  $N$  élevé, la moyenne sur les facteurs de phase de l'équation (1.57) est, selon le théorème de la limite centrale, une variable aléatoire gaussienne. Donc :

$$\left\langle \exp(-i\Delta\phi_{S_p}(\tau)) \right\rangle = \exp \left( - \left\langle \Delta\phi_{S_p}^2(\tau) \right\rangle / 2 \right) \quad (1.61)$$

En utilisant la formule (1.60) et en supposant l'indépendance successive des facteurs de phases  $\vec{q}_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau)$  mais aussi de  $\vec{q}_i$  et  $\Delta\vec{r}_i(\tau)$ , nous obtenons :

$$\left\langle \Delta\phi_{S_p}^2(\tau) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle [q_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau)]^2 \right\rangle = \frac{1}{3} N \langle q^2 \rangle \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle \quad (1.62)$$

Or

$$\langle q^2 \rangle = \left\langle [2k_0 \sin(\theta/2)]^2 \right\rangle = 2k_0^2 \langle 1 - \cos(\theta) \rangle = 2k_0^2 \frac{l}{l_*} \quad (1.63)$$

Si les chemins sont longs ( $N \gg 1$ ), la longueur totale  $s$  du chemin à travers l'échantillon est :

$$s = Nl \quad \Leftrightarrow \quad N = s/l \quad (1.64)$$

D'où l'équation (1.62) s'écrit :

$$\left\langle \Delta\phi_{S_p}^2(\tau) \right\rangle = \frac{2}{3} k_0^2 \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle \frac{s}{l_*} \quad (1.65)$$

Cette dernière expression montre que  $\langle \Delta \phi_{S_p}^2(\tau) \rangle$  dépend de la longueur  $s$  du chemin de lumière. En l'occurrence, la somme sur les chemins individuels  $p$  de l'équation (1.59) peut être remplacée par une somme sur la longueur  $s$  des chemins ce qui implique la substitution de la fraction de l'intensité diffusée du chemin  $p$ ,  $\langle I_{S_p} \rangle / I_S$  par la fraction de l'intensité diffusée du chemin de longueur  $s$ , c'est-à-dire la fonction de distribution de longueur de chemin  $P(s)$ , facilement déterminée en continu. Ainsi :

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty P(s) \exp\left(-\frac{1}{3} \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \frac{s}{l^*}\right) ds \quad (1.66)$$

D'après l'équation (1.66), un chemin de lumière de longueur  $s$  est une marche aléatoire de  $s/l^*$  étapes contribuant en moyenne à la décroissance de la fonction d'autocorrélation de  $\exp\left(-\frac{1}{3} \langle \Delta r^2(\tau) \rangle\right)$  par étape. De plus, le temps caractéristique  $\tau_{c_s}$  du chemin  $s$  proportionnel à  $l^*/s$  est d'autant plus court que ce chemin est long. En effet, chaque particule placée sur ce chemin doit bouger d'une très petite distance  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$  pour que la longueur totale du chemin change d'environ  $\lambda$  et donc que  $g_1(\tau)$  relaxe complètement. Une telle caractéristique est l'un des principaux atouts de la DWS car des déplacements sur des distances très inférieures à  $\lambda$  peuvent être mesurés jusqu'à la fraction de nanomètre.

Enfin, il est nécessaire de déterminer  $P(s)$  de manière à obtenir l'expression analytique de  $g_1(\tau)$ . Elle dépend de la taille et de la forme de l'échantillon, de la forme du faisceau laser et de la position du détecteur par rapport à celle du faisceau incident. Pour des échelles de longueur très supérieures à  $l^*$ , le concept de diffusion du photon est appliqué. Dans le cas de la transmission et d'une source de lumière étendue, l'expression de  $g_1(\tau)$  pour des particules browniennes dont le déplacement carré moyen est  $6D_0\tau$  s'écrit [4] :

$$g_1(\tau) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3}\right) \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}}{\left(1 + \frac{8\tau}{3\tau_0}\right) \sinh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}\right) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} + \frac{4}{3} \cosh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}\right)}, \quad (1.67)$$

où  $\tau_0 = 1/(k_0^2 D_0)$  est le temps caractéristique du déplacement carré moyen des particules.

Cette fonction d'autocorrélation du champ peut être approximée par une simple exponentielle temporelle avec un temps caractéristique  $\tau_c$  égal à  $(l^*/L)^2 \tau_0$ , à condition que  $\tau < (l^*/L)^2$ .

### 1.3.2.5 Cas des mousses

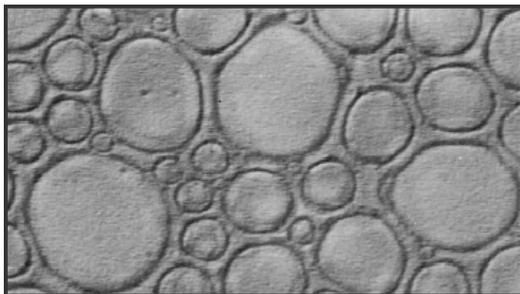


FIG. 1.12 – Photo de la mousse Gillette [11]. La taille moyenne des particules de gaz est d'environ  $20 \mu\text{m}$ .

Une application intéressante de la DWS est l'étude de la dynamique des mousses qui sont des dispersions concentrées de bulles d'air dans un fluide avec des interfaces stabilisées par des surfactants [4, 11, 12]. De part leur nombre important, ces interfaces induisent de la diffusion multiple. Dans le cas de mousses à raser commerciales [13], les gaz sont des mélanges d'hydrocarbures dissous dans de l'eau avec des surfactants. La fraction volumique des bulles, généralement sphériques, est de l'ordre de 0.92 ce qui implique une large distribution de leur taille avec un diamètre moyen d'environ  $20 \mu\text{m}$  (voir figure 1.12). Une telle polydispersité conduit au phénomène de “coarsening”, c'est-à-dire à la diffusion du gaz des petites bulles vers les plus grandes. Ainsi, les petites bulles sont comprimées et les grandes continuent de grossir au cours du temps. Ce processus très lent résulte en effet des différences de pressions entre les bulles qui ont des tailles variées.

Les mousses représentent un système modèle pour comprendre les hétérogénéités dynamiques. En effet, il a été montré que leur dynamique est intermittente [10] et que cette dernière résulte de réarrangements locaux et ponctuels dans le temps occasionnés par la formation de contraintes internes pendant le “coarsening” [12]. Ces informations nous ont permis de développer, en collaboration avec V. Trappe, une méthode pour distinguer les fluctuations du bruit mesurées avec une caméra CCD de celles inhérentes au système (voir chapitre 3).

Nous rappelons ci-dessous l'un des principaux résultats obtenus auparavant par D. J. Durian et al. sur la dynamique moyenne des mousses, à savoir la forme exponentielle décroissante de la fonction d'autocorrélation du champ électrique (ou d'intensité) des mousses [12].

$$g_1(\tau) = \exp \left[ -\Gamma \frac{r^3}{V_s} \left( \frac{L}{l^*} \right)^2 \tau \right] \quad (1.68)$$

$\Gamma$  est le taux de réarrangements par unité de volume,  $r$  est la taille des réarrangements,  $V_s = sl^{*2}$  est le volume diffusant,  $l^*$  est le libre parcours moyen du photon et  $L$  est l'épaisseur de la cellule.

Cette fonction d'autocorrélation est similaire à celle des particules browniennes bien que la nature de la dynamique soit très différente.

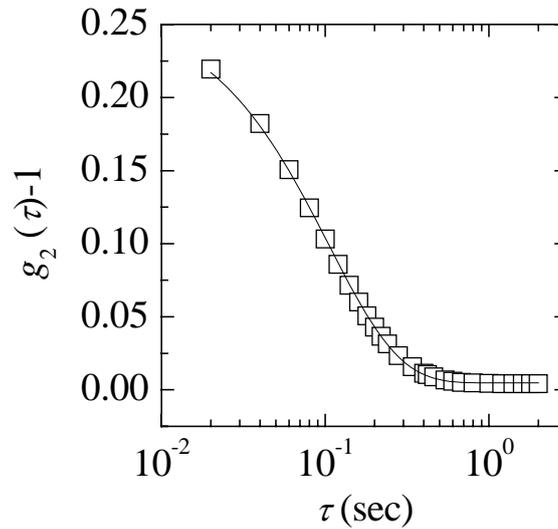


FIG. 1.13 – Fonction d'autocorrélation d'intensité,  $g_2(\tau) - 1$ , de la mousse Gillette issue d'une expérience de DWS en transmission. La ligne continue est un ajustement exponentiel décroissant.

## 1.4 Diffusion dynamique de la lumière “multispeckle”

Comme nous venons de le voir, la DLS et la DWS sont deux techniques très performantes pour étudier la dynamique moyenne de nombreux systèmes de la matière molle. Le détecteur utilisé, généralement un photomultiplicateur, collecte la lumière à partir d'une seule aire de cohérence ou speckle.

Ainsi, l'obtention d'une précision statistique correcte nécessite des mesures sur des échelles de temps au moins égales à  $10^3 \div 10^4$  fois le temps caractéristique le plus lent de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $g_2(\tau) - 1$ . De plus, les fonctions d'autocorrélation établies précédemment sont uniquement valables pour des échantillons ergodiques puisqu'elles résultent de moyennes temporelles. La DLS et la DWS "classiques" ne permettent donc pas de suivre des dynamiques très lentes où les moyennes temporelles deviennent trop longues et restent très peu adaptées pour étudier les systèmes non-ergodiques où les moyennes temporelles et d'ensemble ne sont plus équivalentes. P.N Pusey et W. Van Megen ont en effet proposé une expression de la fonction d'autocorrélation résultant de moyennes d'ensemble à partir de celle calculée avec des moyennes temporelles et d'une mesure de l'intensité moyenne diffusée mais la démarche expérimentale appliquée à la DLS est relativement difficile à mettre en œuvre et elle ne donne pas accès à la dynamique lente [14].

L'une des stratégies pour résoudre ces problèmes est d'avoir recours à un capteur multiéléments comme une matrice de pixels d'une caméra CCD de manière à mesurer simultanément le signal de plusieurs speckles [2, 15, 16, 17]. Compte tenu du grand nombre de speckles contenus sur la caméra CCD, les valeurs de l'intensité diffusée sont correctement échantillonnées même si le système étudié est non-ergodique. Par conséquent, les fonctions de corrélation peuvent être calculées sur un grand nombre de pixels possédant les mêmes propriétés statistiques des fluctuations temporelles de l'intensité (par exemple tous les pixels associés à la même valeur du module de  $\vec{q}$  mais à des orientations différentes) pour être ensuite moyennées et donner une fonction d'autocorrélation d'intensité  $g_2(\tau)$  comprise entre  $1 + \beta$  et  $\beta$  comme mentionné au paragraphe 1.3.1.3. Ceci est vérifié dans le cas de systèmes ergodiques ou non-ergodiques puisque la moyenne sur les pixels échantillonne correctement toutes les valeurs possibles de l'intensité, indépendamment de la nature de la dynamique du système. Le nombre suffisamment important de speckles statistiquement indépendants (typiquement  $\gtrsim 10^4$ ) permet d'obtenir une très bonne précision sur la mesure et donc de réduire la durée totale de l'expérience d'un facteur égal au nombre de speckles échantillonnés. De ce fait, il est possible d'étudier la dynamique lente des systèmes vitreux mous et d'en suivre une éventuelle évolution au cours du temps, par exemple dans le cas du vieillissement et ce sur des périodes temporelles dépassant la vingtaine d'heures.

Selon le régime et la géométrie expérimentale considérés, différentes approches sont utilisées pour que la dynamique soit statistiquement la même sur chaque pixel :

- En régime de diffusion simple à grands angles (généralement  $> 10\text{-}20$  degrés), plusieurs vecteurs de diffusions  $\vec{q}$  très proches sont sondés car le capteur CCD définit un petit angle solide  $\Delta\Omega$  centré autour de la direction de diffusion souhaitée. Les moyennes se font alors sur tous les pixels de la CCD.
- En régime de diffusion simple à petits angles, les moyennes sont effectuées sur des anneaux de pixels centrés autour de l'axe optique qui correspondent à des vecteurs  $\vec{q}$  de même module mais d'orientations azimutales différentes.
- En régime de diffusion multiple, la lumière diffusée est interceptée par la caméra CCD à proximité de l'axe optique et les moyennes se font sur tous les pixels de la CCD.

Plus précisément, la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité diffusée  $g_2(\tau)$ , valable aussi bien en régime de diffusion simple qu'en régime de diffusion multiple, peut s'écrire :

$$g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau)}{\langle \langle I_p(t) \rangle_p \rangle_t \langle \langle I_p(t) \rangle_p \rangle_t}, \quad (1.69)$$

avec

$$G_2(\tau) = \langle \langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p \rangle_t \quad (1.70)$$

$I_p(t)$ ,  $I_p(t + \tau)$  sont les intensités mesurées aux temps  $t$  et  $t + \tau$  du  $p^{\text{ième}}$  pixel,  $\langle \dots \rangle_p$  est la moyenne sur l'ensemble des pixels choisis et  $\langle \dots \rangle_t$  est la moyenne sur le temps. Il est important de noter que la fonction d'autocorrélation est tout d'abord moyennée sur tous les pixels avant d'être normalisée. Cet ordre est essentiel, notamment dans le cas de systèmes non-ergodiques, puisqu'il donne directement la fonction d'autocorrélation correctement normalisée. Toutefois, afin d'obtenir une moyenne d'ensemble correcte à partir d'une moyenne sur les pixels, le volume diffusant doit être assez grand pour être statistiquement représentatif de toutes les configurations locales possibles.

En conclusion de ce paragraphe, nous indiquons les principales limites de la technique multispeckle. Tout d'abord, la faible sensibilité de la caméra CCD ne permet pas d'étudier la dynamique de systèmes où l'intensité diffusée est faible [18]. Ensuite, le taux d'acquisition des images et le temps d'exposition de la caméra CCD limitent le plus petit retard  $\tau$  à quelques millisecondes et la gamme de  $\tau$  à 2 – 3 décades. Enfin, le bruit électronique relatif à la caméra CCD est beaucoup plus important que celui d'un phototube.

**Résumé :**

La dynamique des systèmes de la matière molle peut être suivie par diffusion de la lumière en mesurant la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée.

D'une manière générale, la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité diffusée est reliée à celle du champ électrique diffusé d'après la relation de Siegert :

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta [g_1(q, \tau)]^2$$

$\beta \leq 1$  dépend du rapport entre l'aire du détecteur et l'aire d'un speckle.

Selon le système étudié, deux types d'expériences peuvent être réalisées aussi bien dans le régime de diffusion simple que multiple.

- La DLS traditionnelle, adaptée aux systèmes ergodiques ayant une dynamique rapide, utilise un phototube ou un photomultiplicateur. Dans ces conditions, la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité diffusée s'écrit :

$$g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I_S(\vec{q}, 0) I_S(\vec{q}, \tau) \rangle_t}{\langle I_S(\vec{q}) \rangle_t^2} \quad \langle \dots \rangle_t \text{ est une moyenne temporelle}$$

- La MLS, adaptée aux systèmes non-ergodiques ayant une dynamique lente, utilise une caméra CCD où chaque pixel correspond à un détecteur indépendant. Dans ce cas :

$$g_2(\tau) = \frac{\langle \langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p \rangle_t}{\langle \langle I_p(t) \rangle_p \rangle_t \langle \langle I_p(t) \rangle_p \rangle_t}$$

$\langle \dots \rangle_p$  est une moyenne sur les pixels et  $t$  est la durée de l'expérience.

## **Chapitre 2**

# **La corrélation résolue dans le temps : caractérisation du bruit statistique**

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>43</b>
<b>2.2</b>	<b>La corrélation résolue dans le temps (TRC)</b>	<b>43</b>
2.2.1	Principe de la TRC	43
2.2.2	Dispositif expérimental pour les mesures à grands angles	45
2.2.3	Traitement des images speckles	47
2.2.4	Contribution du bruit statistique aux fluctuations du degré de corrélation $c_I(t, \tau)$	52

---

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d’abord une méthode de diffusion dynamique de la lumière récemment introduite appelée la corrélation résolue dans le temps (en anglais, Time Resolved Correlation, TRC [19]). Cette technique, utilisant la détection multispeckle, est destinée à suivre au cours du temps la dynamique lente de systèmes vitreux ou “jammed” [20, 21] et à mettre en évidence son éventuel caractère hétérogène (des revues générales sur les hétérogénéités de la dynamique sont proposées en références [22, 23]). Nous expliquerons ensuite les différentes corrections à apporter au signal brut mesuré par la caméra CCD qui permettent de supprimer le bruit électronique et l’illumination inhomogène sur le détecteur. Malgré ces corrections, les informations résultant de la TRC contiennent à la fois la réponse du système (hétérogénéité dynamique “intrinsèque”) et du bruit statistique causé par le nombre limité de pixels et donc de speckles [9] pour lesquels l’intensité diffusée est mesurée. Dans cette partie, nous caractériserons uniquement cette dernière contribution en étudiant une suspension diluée de particules browniennes qui présente une dynamique temporellement et spatialement homogène. Les résultats obtenus, publiés dans les références [24, 25], constituent la base de la méthode de correction du bruit statistique exposée au chapitre 3.

## 2.2 La corrélation résolue dans le temps (TRC)

### 2.2.1 Principe de la TRC

Une nouvelle approche de diffusion de lumière, la TRC [19], a été récemment développée pour suivre la dynamique au cours du temps  $t$ . Elle peut être appliquée aussi bien en diffusion simple qu’en diffusion multiple mais dans chacun des cas la détection doit se faire avec un capteur multiéléments. Ainsi, une caméra CCD est utilisée pour acquérir à intervalles de temps réguliers les figures speckles générées par les interférences des photons diffusés. Comme mentionné au chapitre 1, tout changement de position des diffuseurs modifie la phase relative des photons diffusés et donc l’intensité des figures speckles.

En utilisant les notations des équations (1.69) et (1.70), nous quantifions l'évolution des figures speckles en introduisant  $c_I(t, \tau)$ , la corrélation d'intensité normalisée entre les images speckles aux temps  $t$  et  $t + \tau$  :

$$c_I(t, \tau) = \frac{G_2(t, \tau)}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} - 1 \quad (2.1)$$

avec

$$G_2(t, \tau) = \langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p \quad (2.2)$$

$c_I(t, \tau)$  résulte uniquement de la moyenne  $\langle \dots \rangle_p$  sur les pixels de la caméra CCD. La normalisation de l'équation (2.1) réduit la sensibilité des dérives de la puissance du laser. De plus, d'après les propriétés statistiques des figures speckles [9],  $0 \leq c_I(t, \tau) \leq \beta$ , où  $\beta$  est un préfacteur qui dépend de la géométrie du dispositif.

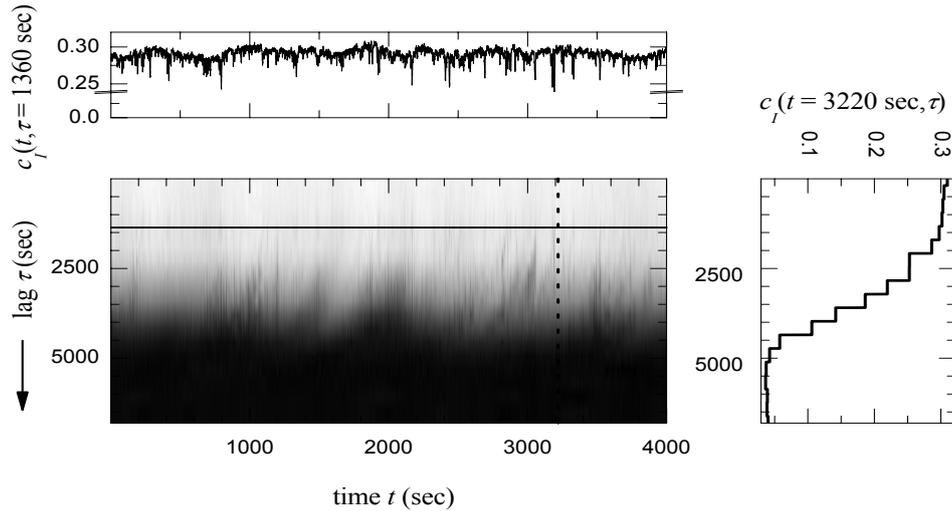


FIG. 2.1 – *Panneau gauche inférieur : représentation 2D en niveau de gris du degré de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau)$  entre les figures speckles enregistrées aux temps  $t$  et  $t + \tau$ . Le niveau blanc correspond au degré de corrélation le plus important et le niveau noir au degré de corrélation le plus faible. Panneau droit inférieur : fonction d'autocorrélation d'intensité à deux temps obtenue en effectuant une coupe le long de la ligne hachurée verticale. Panneau supérieur : fluctuations temporelles de  $c_I(t, \tau)$  pour un retard  $\tau$  fixé obtenu en effectuant une coupe le long de la ligne solide horizontale. L'échantillon utilisé est une pâte colloïdale concentrée. D'après la référence [26].*

Le panneau principal de la figure 2.1 est une représentation 2D en niveau de gris de  $c_I(t, \tau)$  qui est une fonction à la fois du temps  $t$  et du retard  $\tau$  (les données sont issues d'une expérience de DWS dans le cas d'une pâte colloïdale concentrée [26]). Le niveau blanc correspond au plus haut degré de corrélation ( $c_I(t, \tau) = \beta$ ) et le niveau noir aux paires non corrélées des figures speckles ( $c_I(t, \tau) = 0$ ). La tendance générale est la décroissance de  $c_I(t, \tau)$  avec l'augmentation du retard  $\tau$ . En effet, plus le retard est long, plus les changements de configuration du système sont importants et donc les figures speckles comparées sont très différentes. Cet aspect est mis en évidence par le graphique du panneau de droite  $c_I(t = 3200 \text{ sec}, \tau)$  sur la figure 2.1 obtenu en effectuant une coupe des données 2D le long de la ligne hachurée verticale. A ce propos, il est important de remarquer que la moyenne de  $c_I(t, \tau)$  dans le temps conduit à la fonction d'autocorrélation normalisée dans le temps,  $g_2(\tau) - 1 = \overline{c_I(t, \tau)}$ <sup>2</sup>, habituellement mesurée en diffusion de lumière. Enfin les fluctuations temporelles de  $c_I(t, \tau)$ , représentées dans le panneau gauche supérieur, évaluées à un retard  $\tau = 1360 \text{ sec}$  constant et issues de la coupe de la représentation 2D le long de la ligne solide horizontale, comportent d'importantes chutes localisées de la corrélation suggérant des changements occasionnels importants des figures speckles et donc de la configuration de l'échantillon.

Ainsi, cette technique met en évidence le caractère hétérogène et intermittent qui s'est avéré être une propriété fondamentale de la dynamique des systèmes encombrés. Des mesures des fonctions de corrélation d'intensité du quatrième ordre,  $g_T^4(\tau) = \overline{I(0)I(T)I(\tau)I(\tau+T)}$ , permettent de comparer l'intensité diffusée à quatre temps successifs et donc de distinguer également une dynamique continue d'une dynamique intermittente [27, 28]. Néanmoins, la moyenne temporelle pose des problèmes lorsque la dynamique est très lente ou non stationnaire ce qui est souvent le cas pour des verres "mous".

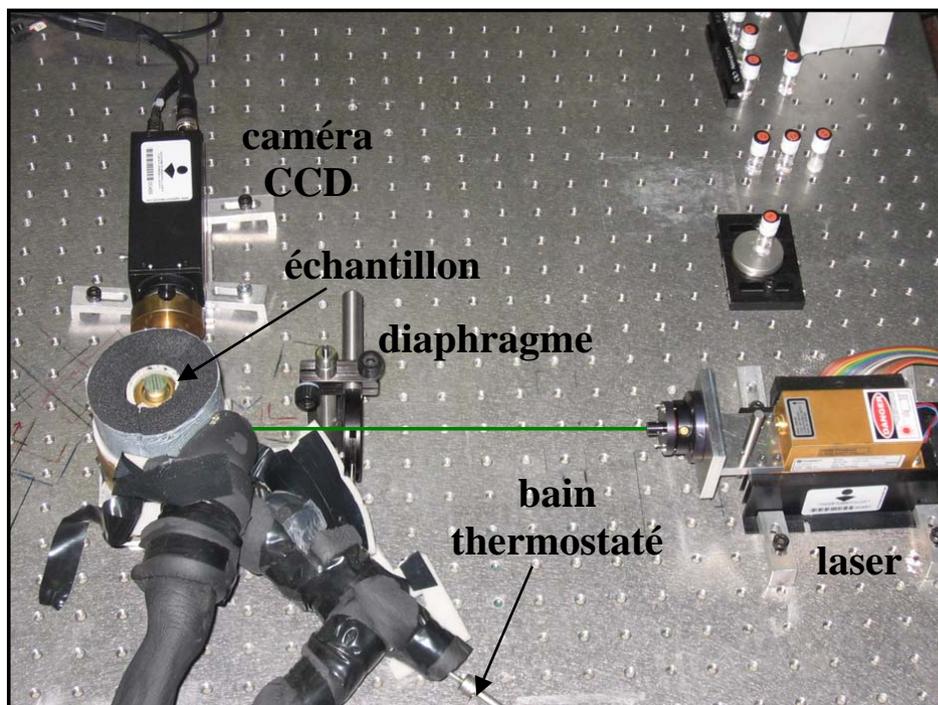
## 2.2.2 Dispositif expérimental pour les mesures à grands angles

Les figures 2.2 a) et b) sont des vues d'ensemble du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à grands angles que nous avons utilisé pour les mesures décrites dans ce chapitre.

---

<sup>2</sup>Ici et dans la suite du manuscrit  $\overline{\quad}$  signifie la moyenne sur la durée de l'expérience  $T_{exp}$  d'une grandeur.

a)



b)

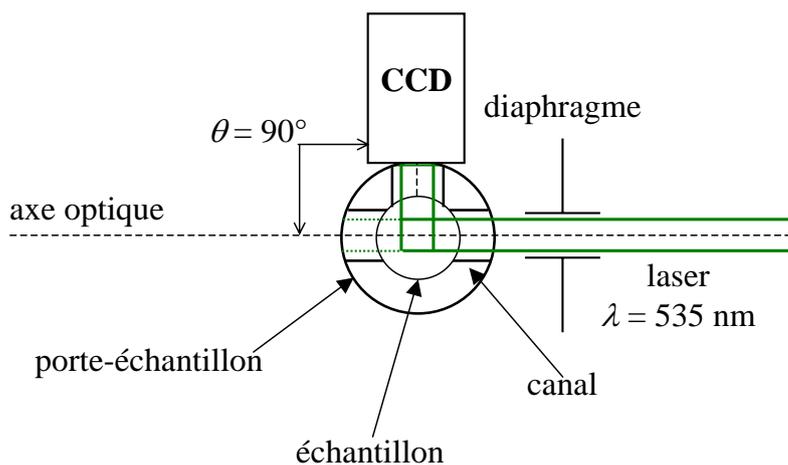


FIG. 2.2 – a) Photo du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à grands angles ( $22.5^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ ). La configuration à  $\theta = 90^\circ$  a été utilisée pour étudier la dynamique de la suspension diluée de particules browniennes. b) Schéma du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à grands angles mettant en évidence le chemin du faisceau diffusé lorsque  $\theta = 90^\circ$ .

La source de lumière est un laser YAG à état solide doublé en fréquence, collimaté et polarisé. Sa longueur d'onde est 535 nm et sa puissance 100 mW. Le faisceau laser, matérialisé par la ligne verte sur la photo (figure 2.2 a) ou le schéma (figure 2.2 b), de diamètre environ égal à 1 mm, passe tout d'abord à travers un diaphragme pour éliminer la lumière parasite avant d'illuminer l'échantillon perpendiculairement à la surface de la cellule. La cellule, de forme cylindrique, contient environ 5 mL d'échantillon. Elle est placée dans un bloc en cuivre à l'intérieur duquel circule un liquide provenant d'un bain thermostaté. Ainsi, la température de l'expérience est contrôlée à  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Ce bloc est muni de plusieurs trous de diamètre 4 mm pour permettre d'une part au faisceau incident d'illuminer l'échantillon et pour récolter d'autre part le faisceau diffusé sur le détecteur d'une caméra CCD. Les angles de diffusion disponibles sont  $22.5^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $120^\circ$  ce qui correspond à des échelles de longueur comprises entre  $0.25\ \mu\text{m}$  et  $10\ \mu\text{m}$ . La position de la CCD est choisie de manière à obtenir une taille speckle de l'ordre de 2-3 pixels. Le détecteur de la caméra CCD est constitué de 640 (horizontal)  $\times$  484 (vertical) pixels de dimension  $9 \times 9\ \mu\text{m}^2$ . La vitesse maximale de la caméra est de 50 images par seconde. Les images speckles sont transférées en temps réel sur un PC avec un processeur Intel(R)Xeon Pentium cadencé à 2.8 GHz pour être ensuite traitées. Il est important de noter qu'aucune lentille n'est utilisée dans cette expérience et donc que le dispositif est relativement "simple".

Les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'une expérience effectuée à un angle de  $90^\circ$  (voir figures 2.2 a et 2.2 b). Le diamètre et la longueur des trous dans le bloc en cuivre déterminent l'angle solide  $\Delta\Omega$  d'acceptation de la lumière qui est dans notre cas de 5.8 sd (voir équation 1.24).

Afin d'optimiser les mesures TRC, certaines corrections sur les images speckles, présentées dans le prochain paragraphe, doivent être apportées.

### 2.2.3 Traitement des images speckles

En pratique, les images issues de la caméra CCD sont affectées par le bruit électronique  $D_p(t)$  (également présent en l'absence de toute exposition de la lumière) qui dépend à la fois du temps  $t$  et du pixel  $p$  mais aussi par l'éventuelle illumination non uniforme sur le détecteur due aux caractéristiques optiques du dispositif.

Ces deux effets sont pris en compte en réécrivant le signal brut  $S_p(t)$  de la caméra CCD pour le pixel  $p$  de la manière suivante :

$$S_p(t) = b_p I_p(t) / \langle b_p \rangle_p + D_p(t) \quad (2.3)$$

$b_p$ , caractérisant l'illumination non uniforme et défini ci-dessous (équation (2.4)), est une fonction qui varie lentement dans l'espace et qui est constante au cours du temps et  $\langle b_p \rangle_p = \langle I_p \rangle_t$  a été introduit de manière à obtenir un facteur multiplicatif de  $I_p(t)$  en moyenne égal à 1.

En vue de corriger le signal brut  $S_p(t)$  et de ce fait obtenir  $I_p(t)$ , il est nécessaire d'estimer  $D_p$  et  $b_p$ . Pour cela avant chaque expérience 100 images noires (comprenant aussi les signaux et les bruits de lecture d'offset) sont enregistrées en obturant le détecteur de la CCD. Elles sont utilisées pour calculer la moyenne temporelle du bruit électronique  $\overline{D_p}$ . Le signal brut est tout d'abord corrigé en soustrayant pixel par pixel le bruit électronique moyen. Ensuite pour estimer  $b_p$ , il suffit d'effectuer une moyenne temporelle du signal corrigé du bruit électronique. Ainsi, en référence à l'équation (2.3),

$$b_p = \overline{S_p(t)} - \overline{D_p} \quad (2.4)$$

Dans l'idéal, soit pour des durées d'expérience  $T_{exp}$  très supérieures au temps de relaxation  $\tau_c$  de  $g_2(\tau) - 1$ , cette procédure moyenne correctement les fluctuations spatiales associées aux speckles et conduit à une fonction lisse de  $b_p$ . En effet, l'intensité de chaque pixel fluctue un très grand nombre de fois pendant  $T_{exp}$  et donc sa moyenne temporelle est une bonne estimation de l'intensité moyenne à une position donnée sur la caméra CCD. En revanche, lorsque  $T_{exp} \lesssim \tau_c$ ,  $b_p$  garde en mémoire l'apparence "speckle" de la distribution instantanée de l'intensité. Dans ce cas, il est impératif de lisser  $b_p$  en moyennant cette quantité sur plusieurs pixels adjacents. La même démarche doit être suivie si des impuretés, par exemple des grains de poussière, sont présentes sur le détecteur (voir figure 2.3).

L'intensité  $I_p(t)$  de l'équation (2.1) est alors obtenue à partir de la relation suivante :

$$I_p(t) = [S_p(t) - \overline{D_p}] \langle b_p \rangle_p / b_p \quad (2.5)$$

$I_p(t)$  contient malgré tout une partie du bruit  $\epsilon_p(t) = D_p(t) - \overline{D_p}$  puisque seul le bruit électronique moyen peut être soustrait et non le bruit instantané qui est inconnu. Par définition,  $\overline{\epsilon_p} = 0$  et la déviation standard  $\sigma_\epsilon$  de  $\epsilon$  est typiquement de l'ordre de 1/100 du niveau de saturation pour une caméra CCD 8-bit. Lorsque les échelles de temps de la dynamique des systèmes étudiés sont très supérieures à l'inverse du taux d'acquisition de la CCD,  $\epsilon(t)$  peut être considérablement réduit en moyennant  $S_p(t)$  sur plusieurs images CCD avant d'appliquer l'équation (2.5).

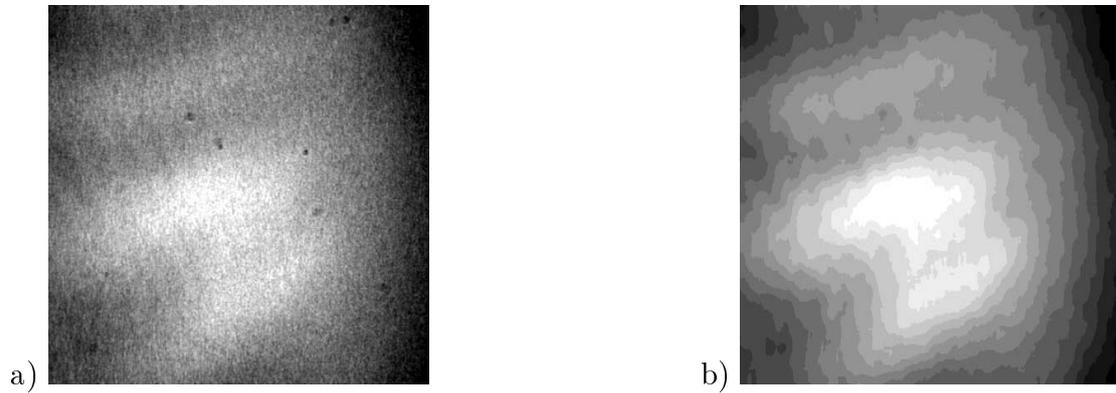


FIG. 2.3 – a) Fonction spatiale  $b_p$  traduisant l'illumination moyenne sur le détecteur dans le cas d'une expérience faite sur des particules de polystyrène dispersées dans du glycérol ( $T_{exp} < \tau_c$ ). b) Fonction spatiale  $b_p$  issue de la même expérience après avoir effectué une moyenne sur 6 pixels adjacents. Pour plus de clarté, le contraste des deux images a été augmenté.

Le graphique de la figure 2.4 montre comment les différentes corrections discutées précédemment modifient la fonction d'autocorrélation d'intensité dans le cas d'une suspension diluée de particules monodisperses browniennes. Les particules sont des sphères de polystyrène de rayon  $a = 265$  nm suspendues dans un mélange d'eau et de glycérol ( $w_{H_2O}/w_{glycerol} = 9.3 \cdot 10^{-3}$  en poids) porté à  $15$  °C de sorte à ralentir suffisamment la dynamique pour que cette dernière puisse être correctement mesurée avec le taux d'acquisition limité de la caméra CCD (pour cette expérience, 2 Hz). Le bruit électronique et l'illumination non uniforme (carrés et cercles sur la figure 2.4) entraînent une forte augmentation de la ligne de base de la fonction d'autocorrélation et un changement de son ordonnée à l'origine (encart de la figure 2.4). Par contre, le temps de relaxation déduit aux petits retards  $\tau$  n'est pas significativement affecté par le bruit et l'illumination non homogène car la contribution de la dynamique du système devient prépondérante sur la fonction d'autocorrélation. Lorsque le signal de la CCD est corrigé selon l'équation (2.5) (triangles sur la figure 2.4), une simple exponentielle décroissante est observée comme prédit pour des particules browniennes monodisperses et la ligne de base est seulement limitée par le bruit  $\epsilon_p(t)$ ; sa valeur, de l'ordre de  $2 \times 10^{-4}$ , est comparable à celle des dispositifs de diffusion de la lumière traditionnels qui utilisent comme détecteur un photomultiplicateur ou une photodiode à avalanche. La fonction d'autocorrélation d'intensité corrigée de la figure 2.4 résulte de la moyenne des degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$  sur toute la durée de l'expérience (voir figure 2.5).

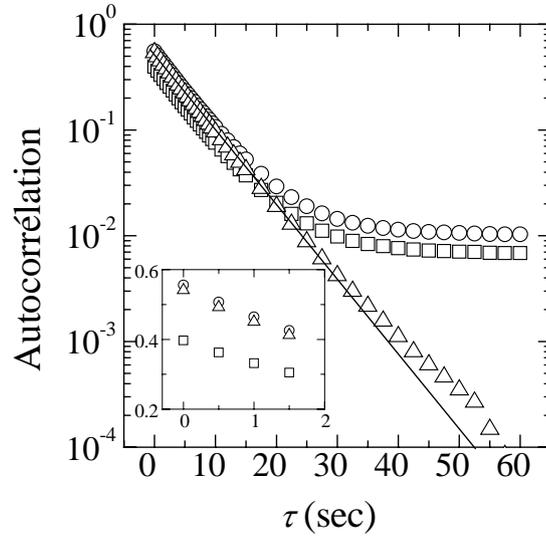


FIG. 2.4 – Graphique semi-logarithmique de la fonction d'autocorrélation temporelle mesurée pour une suspension de particules monodisperses browniennes en diffusion simple. Les données sont moyennées sur  $n_{pix}=151800$  pixels et  $T_{exp}=10800$  sec. Carrés : fonction d'autocorrélation calculée à partir du signal brut,  $S_p(t)$ ; Cercles : mêmes données après la correction du bruit électronique  $\overline{D_p}$ ; triangles :  $g_2(\tau)-1$  obtenue après la correction du bruit électronique et de l'illumination non uniforme sur le détecteur. L'ajustement linéaire sur les données corrigées (trait continu) donne un temps caractéristique  $\tau_c = 5.8$  sec. Encart : zoom à petits  $\tau$  des mêmes données.

Pour ce système, on s'attend à ce que la dynamique soit temporellement homogène. Donc la perte de corrélation entre paires d'images speckles séparées d'un retard  $\tau$  ne devrait pas dépendre du temps  $t$  où la première image de la paire a été acquise. De manière plus explicite, pour un retard  $\tau$  fixé  $c_I(t, \tau)$  doit être constant. Or les  $c_I(t, \tau)$  de la figure 2.5 présentent de très petites fluctuations que l'on a pu attribuer au bruit statistique dû au nombre limité de pixels de la caméra CCD et donc de speckles sur lesquels les  $c_I(t, \tau)$  sont moyennés. Ce type de contribution existe aussi dans les mesures de dynamique des systèmes dynamiquement hétérogènes. Il est donc impératif de le caractériser afin de l'éliminer. C'est pourquoi, une étude détaillée des fluctuations de  $c_I(t, \tau)$  pour le cas des particules browniennes a été entreprise.

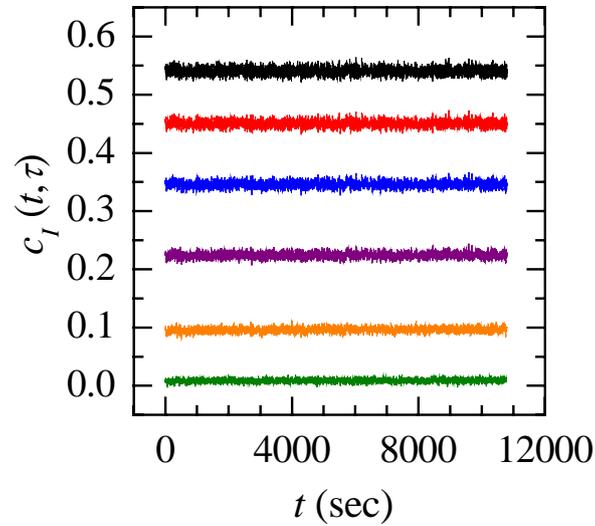


FIG. 2.5 – Degrés de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau)$ , en fonction du temps  $t$  pour six retards  $\tau = 0, 1, 2.5, 5, 25$  sec (de haut en bas), mesurés dans le cas de particules monodisperses browniennes en diffusion simple. Les données sont moyennées sur  $n_{pix} = 151800$  pixels.

### Résumé :

Pour étudier la dynamique de systèmes avec une résolution temporelle, nous utilisons la méthode TRC qui consiste à calculer le degré instantané de corrélation de l'intensité diffusée  $c_I(t, \tau)$  :

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

$I_p(t)$ ,  $I_p(t + \tau)$  sont les intensités aux temps  $t$  et  $t + \tau$  du  $p^{\text{ième}}$  pixel de l'image speckle. Ces deux quantités sont obtenues après avoir corrigé le signal brut du bruit électronique et de l'illumination non uniforme sur le détecteur due aux caractéristiques optiques du dispositif et aux grains de poussière.

À partir d'une expérience de diffusion de la lumière avec des particules browniennes, nous avons montré que le bruit électronique et l'illumination non uniforme entraînent une augmentation de la ligne de base de la fonction d'autocorrélation d'intensité sans affecter le temps de relaxation. Malgré la correction de ces deux contributions, les  $c_I(t, \tau)$  présentent de petites fluctuations symétriques autour de leur valeur moyenne associées au nombre limité de pixels de la caméra CCD.

### 2.2.4 Contribution du bruit statistique aux fluctuations du degré de corrélation $c_I(t, \tau)$

D'après les remarques évoquées de façon générale dans le paragraphe précédent, les variations temporelles du degré de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau)$  à retard  $\tau$  fixé possèdent deux sources indépendantes : le bruit statistique causé par le nombre limité de speckles et les fluctuations dynamiques intrinsèques à l'échantillon. La première contribution est toujours présente quel que soit le système étudié : elle sera désormais appelée "bruit de mesure" et ne doit pas être confondue avec le bruit électronique supprimé en enregistrant avant toute expérience des images noires. La deuxième contribution, au contraire, existe seulement si la dynamique est temporellement hétérogène. Elle constitue donc l'information physique à extraire des fluctuations de  $c_I(t, \tau)$ .

Pour prendre en compte ces deux paramètres, l'équation (2.1) a été réécrite de la manière suivante :

$$c_I(t, \tau) = g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1 + n(t, \tau), \quad (2.6)$$

où  $n(t, \tau)$  est la mesure du bruit statistique avec  $\overline{n(t, \tau)} = 0$  et  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1$  est la fonction de corrélation d'intensité à deux temps moyennée sur les pixels qui serait mesurée en l'absence de bruit, c'est-à-dire si les  $c_I(t, \tau)$  étaient moyennés sur un nombre infini de speckles.  $a_1(t), \dots, a_k(t)$  sont des paramètres qui fluctuent avec le temps si la dynamique est hétérogène mais qui sont constants pour une dynamique homogène de particules browniennes mono-disperses. En effet, dans ce dernier cas et pour une expérience de diffusion simple de la lumière à un vecteur de diffusion  $q$  donné, le coefficient de diffusion  $D$  des particules n'évolue pas avec le temps si la température est parfaitement contrôlée et  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1 = a_1 \exp(-a_2 \tau)$ ;  $a_1$  est le facteur de cohérence  $\beta$  introduit au paragraphe 1.3.1.3 et  $a_2 = 2q^2 D$  [3]. En référence à l'équation (2.6), les seules fluctuations de  $c_I(t, \tau)$  sont celles du bruit,  $n(t)$ .

Bien que la correction du bruit sur les séries temporelles issues de la TRC soit souvent impossible, elle peut en revanche être effectuée sur des quantités statistiques dérivées des données TRC et utilisées pour quantifier les fluctuations des  $c_I(t, \tau)$ . Trois quantités statistiques vont être en particulier traitées : la variance temporelle, la fonction de distribution et l'autocorrélation temporelle des  $c_I(t, \tau)$ . Elles permettent de caractériser pleinement la dispersion et l'organisation temporelle des valeurs de  $c_I(t, \tau)$ . De plus, elles sont équivalentes à d'autres quantités similaires étudiées dans de nombreux travaux théoriques et numériques. Ces dernières seront explicitées au chapitre 3.

### 2.2.4.1 Variance temporelle du degré de corrélation d'intensité

La variance de  $c_I(t, \tau)$ ,  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$ , est le moment de plus petit ordre fournissant une information sur les fluctuations de la fonction de corrélation d'intensité à mesure que le système évolue à travers différentes configurations. Elle estime de combien les valeurs prises par  $c_I(t, \tau)$  s'écartent de la moyenne temporelle  $\overline{c_I(t, \tau)}$ .

Dans le cas des particules browniennes que nous étudions ici, les fluctuations de  $c_I(t, \tau)$  sont celles du bruit car  $g_2(\tau) - 1$  dépend uniquement du retard  $\tau$ . Donc,

$$\sigma_{c_I}^2 = \sigma_n^2 \quad (2.7)$$

Pour évaluer  $\sigma_{c_I}^2$ , nous rappelons que la variance d'une quantité  $y$  dépendant de  $m$  variables  $x_1(t), \dots, x_m(t)$  s'écrit :

$$\sigma_y^2 = \sum_{i=1}^m \left[ \frac{\partial y}{\partial x_i} \right]_{x_i=\bar{x}_i}^2 \sigma_{x_i}^2 + \sum_{i \neq j} \left[ \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial y}{\partial x_j} \right]_{\substack{x_i=\bar{x}_i \\ x_j=\bar{x}_j}} \sigma_{x_i, x_j}, \quad (2.8)$$

où  $\sigma_{x_i}^2 \equiv \overline{x_i^2} - \bar{x}_i^2$  est la variance de  $x_i$  et  $\sigma_{x_i, x_j} \equiv \overline{x_i x_j} - \bar{x}_i \bar{x}_j$  est la covariance entre  $x_i$  et  $x_j$  ( $i \neq j$ ). La première somme de l'équation (2.8) tient compte de la sensibilité de  $y$  par rapport aux fluctuations des variables indépendantes  $x_1(t), \dots, x_m(t)$  et la deuxième somme des corrélations entre les  $x_i$ . Si les  $x_i$  ne sont pas corrélés alors  $\overline{x_i x_j} = \bar{x}_i \bar{x}_j$  pour  $i \neq j$  et la deuxième somme s'annule.

En appliquant l'équation (2.8) à la définition de  $c_I$  [équation (2.6)], nous trouvons :

$$\begin{aligned} \sigma_{c_I}^2 &= 1/\bar{I}^4 \sigma_{G_2}^2(\tau) + 2\overline{G_2(\tau)}^2/\bar{I}^6 \sigma_I^2 \\ &+ \overline{2G_2(\tau)}^2/\bar{I}^6 \sigma_{I,J}(\tau) - 4\overline{G_2(\tau)}/\bar{I}^5 \sigma_{G_2,I}(\tau) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nous avons simplifié l'écriture en supprimant la dépendance en  $t$  dans toutes les notations des variables et en définissant,  $I(t) \equiv I \equiv \langle I_p(t) \rangle_p$ ,  $J(t) \equiv J \equiv \langle I_p(t + \tau) \rangle_p$ . Nous avons également utilisé le fait que  $\bar{I} = \bar{J}$  et que  $\sigma_{G_2,I} = \sigma_{G_2,J}$  car la lumière diffusée est supposée être stationnaire.

L'origine physique des fluctuations de  $I$  et  $G_2$ , quantifiées par  $\sigma_I^2$  et  $\sigma_{G_2}^2$  ainsi que celles des corrélations entre  $I$  et  $J$  et entre  $I$  et  $G_2$ , quantifiées par  $\sigma_{I,J}$  et  $\sigma_{G_2,I}$ , est le nombre fini de pixels sur lequel l'intensité instantanée et la corrélation d'intensité sont moyennées. Pour illustrer ce point considérons par exemple  $I(t)$ . A mesure que le système évolue à travers différentes configurations, le champ speckle fluctue avec un temps caractéristique  $\tau_c$ . Comme l'intensité instantanée moyennée sur les pixels est calculée sur un nombre fini de speckles, différents champs speckles conduiront à des valeurs de  $I(t)$  légèrement différentes.

Ainsi, plus le nombre de speckles échantillonnés sera grand plus les valeurs  $I(t)$  seront proches de l'intensité diffusée moyenne  $\bar{I}$  et donc  $\sigma_I^2$  sera d'autant plus faible. En effet, d'après le théorème de la limite centrale  $\sigma_I^2 \sim N^{-1}$ ,  $N$  étant le nombre de pixels (voir démonstration en référence [25]). De plus, l'intensité instantanée moyennée sur les pixels au temps  $t$  doit être corrélée à celle au temps  $t + \tau$  du moins pour  $\tau \lesssim \tau_c$  ( $\tau_c$  est le temps de relaxation de  $g_2(\tau) - 1$ ) car il faut quelques  $\tau_c$  pour que le champ speckle soit complètement renouvelé. En conséquence, le terme de covariance  $\sigma_{I,J}(\tau)$  s'annulera seulement si  $\tau \gg \tau_c$ . Plus précisément, on s'attend à ce que  $\sigma_{I,J}(\tau)$  soit proportionnel à la partie dépendante de  $\tau$  de  $\overline{G_2(\tau)}$  puisque cette covariance correspond en réalité à la fonction de corrélation non normalisée mesurée en utilisant tout le capteur CCD comme un détecteur unique, soit de manière similaire à une expérience de diffusion de la lumière traditionnelle où le détecteur collecte un très grand nombre de speckles. Les mêmes arguments peuvent être invoqués pour  $\sigma_{G_2}^2(\tau)$  et  $\sigma_{G_2,I}(\tau)$ .

Compte tenu de toutes ces remarques, on émet l'hypothèse que les variances et covariances de l'équation (2.9) sont proportionnelles à  $N^{-1}$  et dépendent linéairement de la fonction de corrélation moyenne de sorte que :

$$\sigma_{x_i, x_j} = N^{-1} \left[ A_{x_i, x_j} + B_{x_i, x_j} \overline{c_I(\tau)} \right] \quad (2.10)$$

$x_i$  et  $x_j$  peuvent être remplacés indifféremment par  $I$ ,  $J$  ou  $G_2$  et  $A_{x_i, x_j}$  et  $B_{x_i, x_j}$  sont des constantes.

Pour tester la dépendance linéaire des variances et covariances avec la fonction de corrélation moyennée dans le temps  $\bar{c}_I$ , nous avons représenté de manière paramétrique sur la figure 2.6  $\sigma_{G_2}^2(\tau)$ ,  $\sigma_{I,J}(\tau)$  et  $\sigma_{G_2,I}(\tau)$  en fonction de  $\bar{c}_I$  pour des données obtenues en diffusion simple de la lumière sur des particules browniennes. Dans tous les cas, les ajustements linéaires appliqués sur les données sont très satisfaisants confirmant ainsi la validité de l'équation (2.10). Ainsi, en référence à l'équation (2.7) et en substituant l'équation (2.10) dans l'équation (2.9), la variance des  $c_I(t, \tau)$  et donc du bruit  $n(t, \tau)$  peut être déduite :

$$\sigma_n^2(\tau) = \sigma_{c_I}^2(\tau) = N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)}^l, \quad (2.11)$$

où les coefficients  $\alpha_l$  peuvent être calculés à partir de  $\bar{I}$ ,  $A_{x_i, x_j}$  et  $B_{x_i, x_j}$ .

Pour obtenir cette dernière expression, nous avons utilisé la relation  $\overline{G_2(\tau)} = \bar{I}^2 (\overline{c_I(\tau)} + 1)$  qui sera démontrée rigoureusement dans la suite [équation (2.12)].

Il est important de remarquer que la dépendance de  $\sigma_n^2$  avec un polynôme du troisième degré est due à la normalisation de  $c_I$  [voir équation (2.1)]. Si le dénominateur choisi avait été  $\bar{I}^2$  comme dans une expérience de diffusion de la lumière traditionnelle, seul le premier terme de l'équation (2.9) aurait été non nul. Toutefois, nous rappelons que le choix de cette normalisation est nécessaire pour s'affranchir des fluctuations de l'intensité incidente.

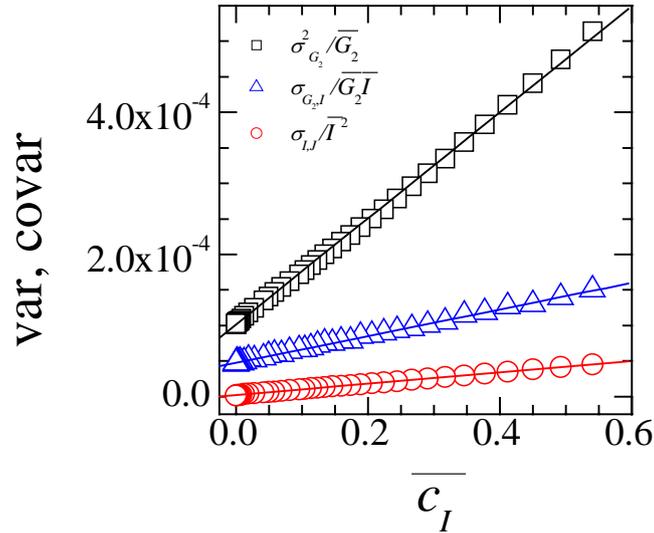


FIG. 2.6 – Graphique paramétrique de la variance et des termes de covariance normalisés de l'équation (2.9) en fonction de  $\bar{c}_I$  dans le cas des particules browniennes. Les lignes sont les ajustements linéaires des données confirmant la dépendance linéaire de l'équation (2.10).

L'encart de la figure 2.7 montre  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $\tau$  pour des particules browniennes et confirme la décroissance du bruit de  $c_I$  avec  $\tau$ , indiquée par l'équation (2.11). Le graphique principal correspond aux mêmes données tracées paramétriquement en fonction de  $\bar{c}_I$ . Il existe en effet une très bonne concordance entre les données expérimentales et la forme polynomiale de l'équation (2.11), représentée par une ligne.

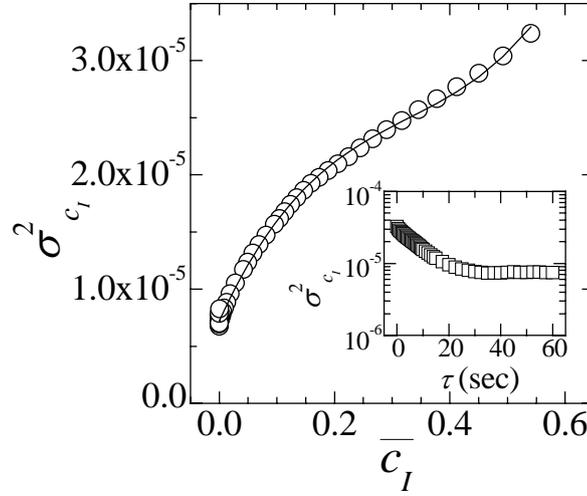


FIG. 2.7 – *Tracé principal : représentation paramétrique de la variance de  $c_I$  en fonction de  $\overline{c_I}(\tau)$  dans le cas des particules browniennes. La ligne est un ajustement de l'équation (2.11). Encart : mêmes données tracées en fonction de  $\tau$ .*

L'équation (2.11) prévoit également  $\sigma_n^2 \propto N^{-1}$ . Il s'agit d'une relation majeure pour le schéma de correction qui sera proposé au chapitre 3. Pour tester cette relation, nous avons analysé les séries temporelles des images speckles relatives à la suspension de particules browniennes, pour lesquelles  $\sigma_{c_I}^2 = \sigma_n^2$ , en considérant différents nombres de pixels.

Tout d'abord, tous les pixels de chaque image sont utilisés pour calculer les  $c_I(t, \tau)$  et leurs variances  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$ . Ensuite, chaque image est divisée en deux régions d'intérêt (en anglais, Region Of Interest, ROI) de même taille. Pour chaque ROI, les  $c_I(t, \tau)$  et leur variance sont estimés. Les valeurs de  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  pour les 2 ROI sont alors moyennées conduisant à la variance de  $c_I(t, \tau)$  lorsque seulement  $N/2$  pixels sont pris en compte. Ce schéma est répété jusqu'à ce que la taille des ROI soit réduite à 255 pixels.

La figure 2.8 montre  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de l'inverse du nombre de pixels  $N^{-1}$  pour trois retards  $\tau$  correspondant respectivement à 0.09, 0.87 et 8.7 fois le temps de relaxation de  $\overline{g_2} - 1$ .

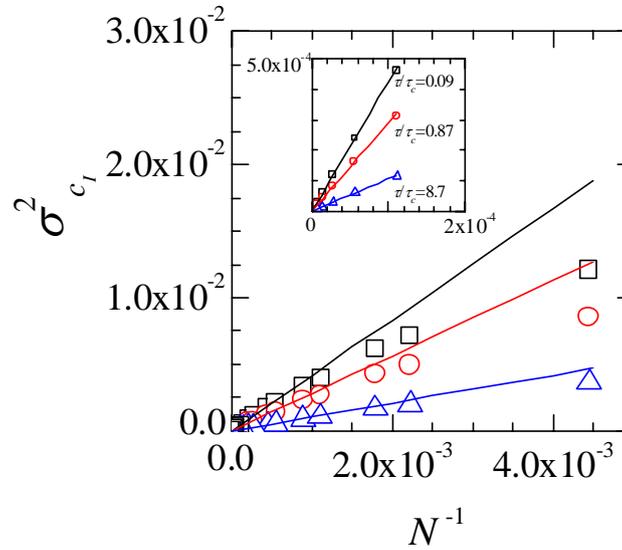


FIG. 2.8 – Variance des  $c_I$  en fonction de l'inverse du nombre de pixels dans le cas des particules browniennes. Les lignes sont les ajustements linéaires des données pour  $N^{-1} \leq 1.2 \times 10^{-4}$  démontrant que pour de grandes valeurs de  $N$ ,  $\sigma_{c_I}^2 \propto N^{-1}$ . L'encart est un zoom dans la région proche de l'origine.

Dans tous les cas, les données pour  $N^{-1} \leq 1.2 \times 10^{-4}$  sont très bien ajustées par une droite <sup>3</sup> qui passe par l'origine (voir encart). Ceci prouve effectivement que pour une dynamique temporellement homogène  $\sigma_{c_I}^2 \propto N^{-1}$  comme prédit par l'équation (2.11). Toutefois, une déviation de cette tendance linéaire, due aux effets de bords, est observée à grands  $N^{-1}$ . En fait, la contribution des différents pixels sur les  $c_I$  n'est pas complètement indépendante statistiquement lorsque ces derniers sont proches car dans nos expériences l'intensité du champ speckle est corrélée sur une distance de quelques pixels. Les pixels éloignés des contours d'un ROI possèdent plus de pixels voisins que ceux des bords ; ainsi, la contribution statistiquement indépendante sur les  $c_I$  est moindre pour un pixel situé proche du centre d'un ROI que sur les bords. Quand la taille du ROI est réduite, la proportion de pixels des bords augmente et les corrections de la loi  $\sigma_n^2 \propto N^{-1}$  sont de plus en plus apparentes. Nous trouvons que les pentes des ajustements linéaires de  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $N^{-1}$  donnent une estimation des coefficients de proportionnalité  $\sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)^l}$  avec un écart de 1% par rapport aux valeurs déduites des variances des  $c_I$  directement calculées avec le nombre maximal de pixels.

<sup>3</sup>Dans l'ajustement linéaire de  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $N^{-1}$ , les données ont été pesées par l'inverse de leur incertitude que nous avons prise égale à  $\sigma_{c_I}$ .

Ce très bon accord prouve qu'il est possible d'estimer avec une très grande précision la variance du bruit  $\sigma_n^2$  à partir de la représentation  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $N^{-1}$ .

L'analyse des fluctuations des  $c_I$ , présentée dans ce paragraphe, a été développée en supposant que la dynamique est stationnaire et que les données ont été collectées sur une période  $T_{exp}$  très supérieure au temps de relaxation moyen  $\tau_c$  de la fonction de corrélation d'intensité. Cependant, pour des systèmes dans un état hors-équilibre ou pour ceux dont la dynamique est très lente, la condition  $T_{exp} \gg \tau_c$  ne peut être souvent vérifiée. Dans le premier cas, l'échantillon peut généralement vieillir ce qui conduit à une dynamique non stationnaire et dans le deuxième cas, la durée de l'expérience ne peut être en pratique suffisamment longue. Il est donc important de connaître l'influence de la durée de l'expérience sur la mesure de  $\sigma_{c_I}^2$ .

Pour étudier cet aspect, nous avons divisé les séries temporelles de  $c_I(t, \tau)$  obtenues pour les particules browniennes en différents segments distincts de durée  $T \leq T_{exp}$ . Nous notons  $\sigma_{c_I, T}^2(\tau)$  la valeur moyenne de la variance de  $c_I(t, \tau)$  calculée pour des segments de durée  $T$ . La figure 2.9 illustre  $\sigma_{c_I, T}^2(\tau)$  en fonction de  $T$  normalisé par le temps de relaxation  $\tau_c$ . Ici,  $\tau = \tau_c$ , cependant un comportement similaire a été observé à tous les autres  $\tau$ .

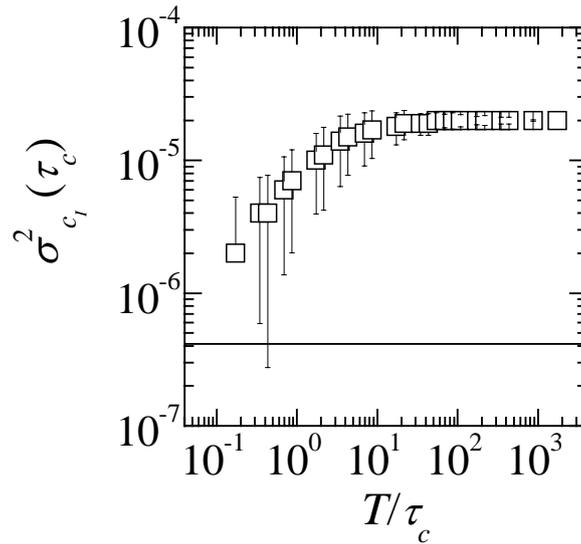


FIG. 2.9 – Variance de  $c_I(t, \tau = \tau_c)$  calculée sur une période de durée  $T$  en fonction de  $T$  normalisé par le temps de relaxation moyen  $\tau_c$  pour une suspension de particules browniennes. La ligne est une estimation de la variance due au bruit électronique.

Pour  $T/\tau_c \gg 1$ ,  $\sigma_{c_I, T}^2$  est indépendant de  $T$  car dans ce régime la durée de l'expérience est assez longue pour que le système (et donc le champ speckle) soit échantillonné en un assez grand nombre de configurations. De ce fait,  $\sigma_{c_I, T}^2$  sature à une valeur maximale donnée par l'équation (2.11) qui est dictée par  $\tau$  et le nombre de pixels de la caméra CCD. Au fur et à mesure que  $T/\tau_c$  décroît en dessous de 1, l'amplitude des fluctuations est significativement réduite et donc  $\sigma_{c_I, T}^2$  diminue car ce système n'a pas assez de temps pour explorer beaucoup de configurations. Si  $T/\tau_c$  est proche de 1 ( $T/\tau_c = 0.87$ ),  $\sigma_{c_I, T}^2$  est très inférieur à la valeur de saturation (à peu près 35%), augmente jusqu'à 95% lorsque  $T/\tau_c \geq 20$  et atteint le seuil seulement si  $T/\tau_c \geq 50$ . Enfin, pour  $T/\tau_c \ll 1$ , le champ speckle est essentiellement figé sur l'échelle de temps de la durée de l'expérience : les fluctuations de  $c_I$  dues à l'évolution du champ speckle sont quasiment supprimées. Ce régime est partiellement observable car le taux d'acquisition de la CCD n'est pas assez rapide pour permettre un enregistrement des images sur des échelles de temps bien plus petites que  $\tau_c$  (le plus petit retard entre les images étant  $0.5 \text{ sec} = \tau_c/11.6$ ). Dans ce régime, la principale contribution sur  $\sigma_{c_I, T}^2$  provient du bruit électronique de la caméra CCD,  $\epsilon_p(t)$ , dont la variance  $\sigma_\epsilon^2$ , représentée par une ligne sur la figure 2.9, est évaluée à  $3.9 \times 10^{-7}$ . Cette dernière quantité est déterminée en modifiant une série temporelle d'images noires. Pour chacune de ces images, nous avons ajouté pixel par pixel la distribution d'intensité d'une seule image speckle obtenue avec l'échantillon. Ainsi, toutes les images de cette nouvelle série sont semblables à l'exception des petites fluctuations dues à  $\epsilon_p(t)$  (le résultat aurait été identique avec un diffuseur complètement gelé et en l'absence d'artéfacts expérimentaux comme discuté au paragraphe 3.5). Nous avons traité les images comme d'habitude et calculé la variance des  $c_I$ . Pour tous les retards  $\tau > 0$ , nous trouvons la même valeur qui est attribuée à la variance du bruit,  $\sigma_\epsilon^2$ . Ces résultats montrent clairement l'influence de la durée relative  $T/\tau_c$  sur les fluctuations des  $c_I$  et indiquent qu'une estimation correcte de  $\sigma_{c_I}^2$  est possible si la durée de l'expérience est au moins égale à dix fois le temps de relaxation.

**Résumé :**

Les fluctuations des  $c_I(t, \tau)$  dans le cas des particules browniennes résultent de celles du bruit statistique,  $n(t, \tau)$ , causé par le nombre limité de pixels de la caméra CCD.

D'après l'étude de la variance des  $c_I(t, \tau)$  :

- $\sigma_{c_I}^2(\tau) = \sigma_n^2(\tau) = N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)^l}$ , où  $\alpha_l$  sont des coefficients et  $N$  est le nombre de pixels.
- $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  diminue avec  $\tau$ .
- $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  doit être calculé sur une période temporelle au moins égale à dix fois le temps de relaxation de la fonction d'autocorrélation d'intensité.
- $\sigma_n^2 \propto N^{-1}$  si  $N^{-1} \leq 1.2 \times 10^{-4}$ ; l'ajustement des données avec une droite passant par l'origine donne une valeur de la pente égale à  $\sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)^l}$ .

**2.2.4.2 Fonction de distribution du degré de corrélation d'intensité**

La fonction de distribution du degré de corrélation d'intensité (en anglais, Probability Density Function, PDF) est l'objet statistique le plus complet pour caractériser la dispersion des données. La forme de la PDF des  $c_I$  peut aider à faire la distinction entre une dynamique hétérogène où la PDF est généralement asymétrique comme nous le montrerons dans le prochain chapitre et une dynamique homogène où la PDF est une gaussienne à présent discutée dans ce paragraphe. Considérons toujours le cas de la suspension brownienne pour laquelle la PDF des  $c_I$  correspond à celle du bruit. Nous avons vu que  $G_2$ ,  $I$  et  $J$  sont obtenus à partir d'une moyenne sur un grand nombre  $N$  de pixels. A cause du théorème de la limite centrale, leur PDF est une gaussienne avec une déviation standard relative très inférieure à 1. En conséquence, à n'importe quel temps  $G_2(t) = \overline{G_2} [1 + \epsilon_{G_2}(t)]$ , où  $\epsilon_{G_2}$  est une variable aléatoire gaussienne dont la moyenne est  $\overline{\epsilon_{G_2}} = 0$  et la variance très inférieure à 1. Les mêmes considérations peuvent être faites pour  $I(t)$  et  $J(t)$ , ce qui conduit à :

$$c_I = \frac{G_2}{IJ} = \frac{\overline{G_2} (1 + \epsilon_{G_2})}{\overline{I} (1 + \epsilon_I) \overline{J} (1 + \epsilon_J)} \approx \frac{\overline{G_2}}{\overline{I}^2} (1 + \epsilon), \quad (2.12)$$

avec  $\overline{J} = \overline{I}$  et  $\epsilon = \epsilon_{G_2} - \epsilon_I - \epsilon_J$ . Comme  $\epsilon$  est la combinaison linéaire de trois variables gaussiennes (partiellement corrélées), cette grandeur est aussi gaussienne avec  $\overline{\epsilon_{G_2}} - \overline{\epsilon_I} - \overline{\epsilon_J} = 0$  [29]. Par conséquent, la PDF de  $c_I = \overline{G_2}/\overline{I}^2 (1 + \epsilon) - 1$  est aussi une gaussienne dont la valeur moyenne est  $\overline{c_I} = \overline{G_2}/\overline{I}^2 - 1$ .

La figure 2.10 montre la PDF des  $c_I$  à différents retards  $\tau$  pour les particules browniennes.

Les symboles correspondent aux données expérimentales et les lignes aux PDF gaussiennes  $\left( P_{c_I}(c_I) = \frac{1}{\sigma_{c_I} \sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(c_I - \overline{c_I})^2}{2\sigma_{c_I}^2} \right)$  avec une moyenne  $\overline{c_I}(\tau)$  et une

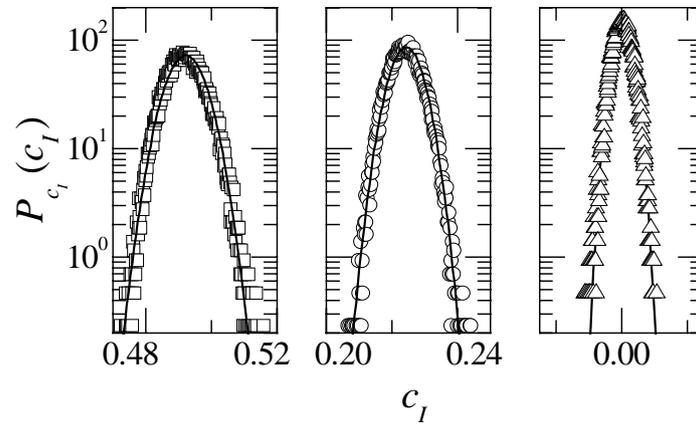


FIG. 2.10 – Symboles : PDF de  $c_I(t, \tau)$ ,  $P_{c_I}$ , dans le cas de la suspension brownienne. De gauche à droite, les retards normalisés  $\tau/\tau_c$  sont 0.09, 0.87 et 8.7. L'intervalle de l'axe des abscisses pour chacun des graphiques est égal à 0.04. Les lignes sont des distributions gaussiennes où la moyenne et la déviation standard sont directement obtenues des séries temporelles des  $c_I$  sans aucun paramètre d'ajustement.

déviation standard  $\sigma_{c_I}$  directement obtenues à partir des séries temporelles des  $c_I$ . Il existe un excellent accord entre les données et la forme théorique des distributions à tous les  $\tau$ .

A noter également que la largeur des PDF, quantifiée par  $\sigma_{c_I}^2$ , diminue avec  $\tau$  ce qui confirme la décroissance de  $\sigma_{c_I}^2$  avec  $\tau$  démontrée au paragraphe précédent.

**Résumé :**

Le calcul théorique et les résultats expérimentaux ont prouvé que la PDF des  $c_I$ , dans le cas particulier des particules browniennes, est une gaussienne dont la largeur  $\sigma_{c_I}^2$  diminue avec  $\tau$ .

### 2.2.4.3 Fonction d'autocorrélation temporelle du degré de corrélation d'intensité

La variance et la PDF des  $c_I$  décrivent la dispersion des données mais sont insensibles à la façon dont les fluctuations sont distribuées dans le temps. En revanche, l'autocorrélation temporelle du signal TRC fournit une information sur l'organisation temporelle des fluctuations de la dynamique.

Cette fonction d'autocorrélation temporelle des  $c_I(t, \tau)$  s'écrit :

$$C_{c_I}(\Delta t, \tau) = \frac{\overline{c_I(t, \tau) c_I(t + \Delta t, \tau)} - \overline{c_I}^2}{\overline{c_I(t, \tau)^2} - \overline{c_I}^2} \quad (2.13)$$

Avec ce choix de normalisation,  $C_{c_I}(\Delta t = 0, \tau) = 1$  et  $C_{c_I}(\Delta t, \tau) = 0$  si  $c_I(t, \tau)$  et  $c_I(t + \Delta t, \tau)$  ne sont pas corrélés, par exemple dans la limite  $\Delta t \rightarrow \infty$ .

Comme  $C_{c_I}$  est la fonction de corrélation d'une quantité variant avec le temps,  $c_I(t, \tau)$ , qui résulte elle-même de la corrélation de l'intensité diffusée, nous l'appellerons "seconde corrélation" par analogie avec le "second spectre" initialement introduit dans le contexte des verres de spin [30]. Ce second spectre décrit dans le domaine des fréquences les fluctuations de la puissance du bruit (quantité qui dépend du temps) sur une octave autour d'une valeur moyenne du spectre de fréquences. Similairement, la seconde corrélation décrit dans le domaine temporel les fluctuations du degré de corrélation entre les configurations du système qui se produisent sur deux intervalles de durée  $\tau$  séparés par un temps  $\Delta t$ .

La seconde corrélation contient en général les contributions des fluctuations intrinsèques du système,  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t)) - 1$  et du bruit,  $n(t, \tau)$ . Dans la suite du raisonnement, nous considérerons une dynamique stationnaire mesurée sur une période  $T_{exp} \gg \tau_c$  et supposerons que les fluctuations de  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t)) - 1$  et de  $n(t, \tau)$  ne sont pas corrélées ( $\overline{g_2 n} = \overline{g_2} \overline{n}$ ). Avec ces hypothèses et en utilisant l'équation (2.6), l'équation (2.13) devient :

$$C_{c_I}(\Delta t, \tau) = \frac{\sigma_{g_2}^2(\tau) C_{g_2}(\Delta t, \tau) + \sigma_n^2(\tau) C_n(\Delta t, \tau)}{\sigma_{g_2}^2(\tau) + \sigma_n^2(\tau)} \quad (2.14)$$

$C_{g_2}$  et  $C_n$  sont respectivement les fonctions de corrélation des fluctuations de  $g_2$  et de  $n$ , définies de façon analogue à l'équation (2.13).

Pour les particules browniennes, les fluctuations de la dynamique proviennent uniquement du bruit. Donc  $\sigma_{g_2}^2 = 0$  et  $C_{c_I}(\Delta t, \tau) = C_n(\Delta t, \tau)$ . On s'attend à ce que  $C_n(\Delta t, \tau)$  soit proche de  $\overline{c_I}(\Delta t)/\beta$ . En effet, la dépendance de  $\tau$  de l'autocorrélation temporelle du bruit résulte du même mécanisme physique qui conduit à la décroissance de la fonction de corrélation d'intensité, c'est-à-dire du renouvellement de la figure speckle dans le temps déjà discuté au paragraphe 2.2.4.1.

La figure 2.11 montre la seconde corrélation (symboles) issue de la dynamique d'une suspension de particules browniennes pour trois retards normalisés  $\tau/\tau_c$ , consécutivement égaux à 0.09, 0.87 et 8.7. Quel que soit le retard  $\tau$ , le temps de vie des fluctuations, obtenu à partir d'un ajustement exponentiel décroissant de  $C_{c_I}(\Delta t, \tau)$  et matérialisé sur la figure 2.11 par une ligne, est d'environ 3.4 sec. Il est de l'ordre du temps caractéristique  $\tau_c = 5.8$  sec.

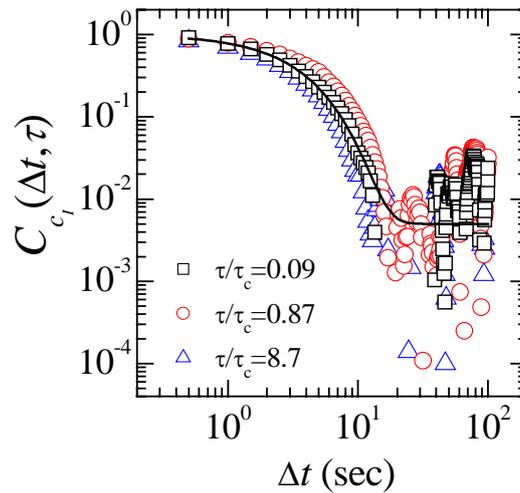


FIG. 2.11 –  $C_{c_I}(\Delta t)$  pour les retards normalisés  $\tau/\tau_c$  égaux à 0.09, 0.87 et 8.7 dans le cas de la suspension brownienne. La ligne est un ajustement exponentiel décroissant de  $C_{c_I}(\Delta t, \tau)$ .

**Résumé :**

L'autocorrélation des  $c_I$ , dans le cas des particules browniennes, est une exponentielle décroissante dont le temps caractéristique, du même ordre de grandeur que celui de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $g_2(\tau) - 1$ , correspond au temps de renouvellement de l'image speckle.



## Chapitre 3

# Correction du bruit statistique pour les données TRC

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>67</b>
<b>3.2</b>	<b>Fluctuations dynamiques : le cas des mousses</b>	<b>67</b>
<b>3.3</b>	<b>Correction des grandeurs statistiques caractérisant</b> $c_I(t, \tau)$	<b>72</b>
3.3.1	Correction de la variance du degré de corrélation d'intensité	72
3.3.2	Correction de la fonction de distribution du degré de corrélation d'intensité	77
3.3.3	Correction de l'autocorrélation du degré de corrélation d'intensité	83
<b>3.4</b>	<b>Correction directe de <math>c_I(t, \tau)</math> pour <math>\tau \ll \tau_s</math></b>	<b>86</b>
<b>3.5</b>	<b>Artéfacts possibles dans les mesures de TRC</b>	<b>89</b>
3.5.1	Instabilité de pointage du faisceau laser	89
3.5.2	Fluctuations de la température	91

---

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons vu que les fluctuations du degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$  proviennent généralement de la dynamique de l'échantillon mais aussi du bruit statistique dû au nombre limité de pixels de la caméra CCD. Dans ce chapitre, nous proposerons plusieurs méthodes pour corriger la variance, la PDF et l'auto-corrélation des  $c_I(t, \tau)$  du bruit et ainsi obtenir exclusivement la statistique des fluctuations dynamiques du système. De plus, nous montrerons que dans certains cas particuliers l'évolution temporelle des  $c_I(t, \tau)$  peut être directement corrigée du bruit. Ces différentes méthodes, publiées en référence [25], seront démontrées grâce à l'étude d'une mousse, système modèle qui présente une dynamique intermittente.

### 3.2 Fluctuations dynamiques : le cas des mousses

En collaboration avec V. Trappe (Université de Fribourg), nous avons étudié le cas d'une mousse commerciale à raser Gillette constituée de bulles polydisperses sphériques arrangées de manière très compacte dans une solution aqueuse d'acide stéarique et de triéthanolamine [13]. Les expériences ont été réalisées en diffusion multiple de la lumière (DWS) et en géométrie de transmission [4, 11, 12, 31]. La méthode TRC [19] a permis de calculer le degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$  à différents retards  $\tau$  sur une période  $T_{exp}$  de 160 sec pour une mousse âgée de  $26200 \pm 80$  sec (l'âge 0 étant défini immédiatement après avoir introduit la mousse dans la cellule). Le graphique 3.1 montre les  $c_I(t, \tau)$  de la mousse (a) et de la suspension brownienne (b) étudiée au chapitre 2 ce qui permet de constater une très grande différence dans les traces de ces deux systèmes. Les degrés de corrélation des particules browniennes présentent de très petites fluctuations autour de leur valeur moyenne causées par le bruit statistique de la CCD. En revanche, ceux des mousses révèlent d'importantes fluctuations autour de leur valeur moyenne notamment à des retards  $\tau$  intermédiaires. Ces chutes des  $c_I(t, \tau)$  sont la signature d'une dynamique intermittente, soit temporellement hétérogène, due aux réarrangements des bulles qui se produisent aléatoirement dans le temps et dans l'espace [10, 11, 12, 32, 33].

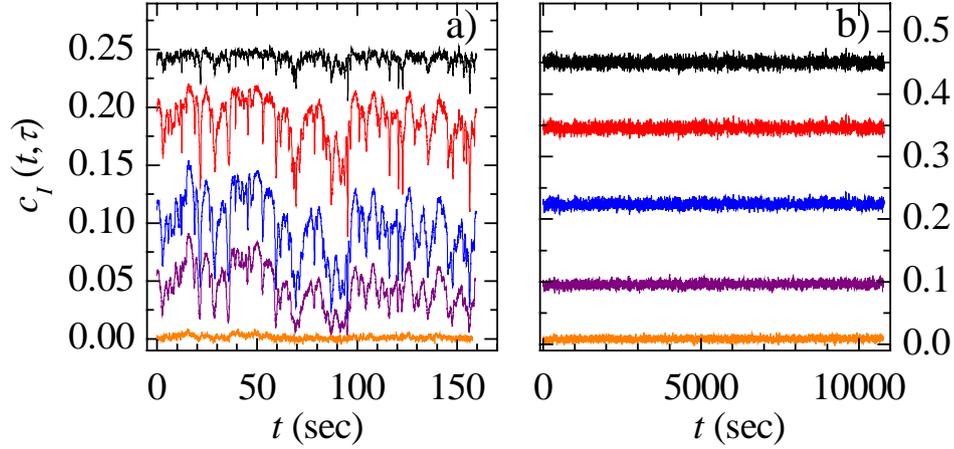


FIG. 3.1 – a) Degrés de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau)$ , en fonction du temps  $t$  pour cinq retards  $\tau = 0.02, 0.1, 0.32, 0.6, 2$  sec (de haut en bas) mesurés en diffusion multiple et en géométrie de transmission dans le cas de la mousse âgée de  $26200 \pm 80$  sec. b) Degrés de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau)$ , en fonction du temps  $t$  pour cinq retards  $\tau = 1, 2.5, 5, 10, 25$  sec (de haut en bas) mesurés en diffusion simple dans le cas de particules monodisperses browniennes.

Au paragraphe 2.2.1, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir la fonction d'autocorrélation d'intensité habituellement mesurée en diffusion de la lumière classique en calculant  $\overline{c_I(t, \tau)}$ . Cette moyenne temporelle des  $c_I(t, \tau)$  a été réalisée sur les degrés de corrélation de la mousse (a) et des particules browniennes (b) présentés figure 3.1. Les  $\overline{c_I(t, \tau)}$  sont très bien approximés par une exponentielle décroissante, légèrement étirée dans le cas de la mousse [10, 33]. Il est donc évident que cette moyenne temporelle "lisse" les éventuelles fluctuations et ne permette pas de faire la discrimination entre une dynamique continue et intermittente. La méthode TRC est de ce fait un outil indispensable et performant pour étudier les fluctuations dynamiques des systèmes de la matière molle [19].

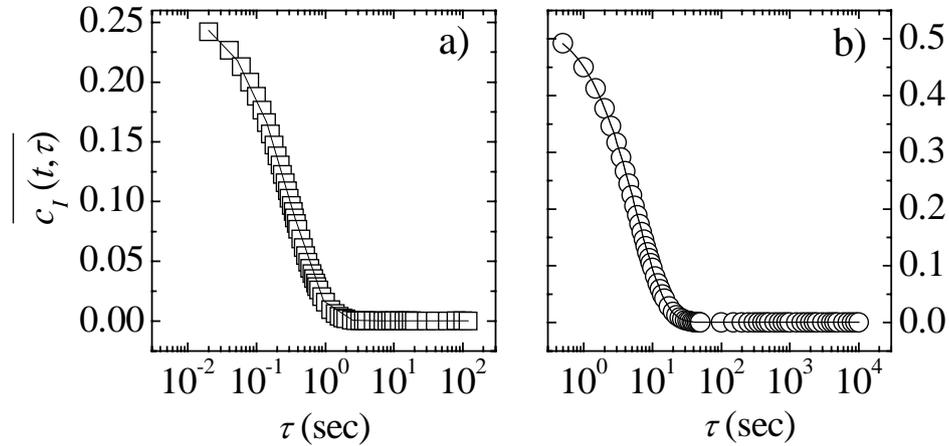


FIG. 3.2 – a) Fonction d'autocorrélation d'intensité  $\overline{c_I(t, \tau)}$  en fonction du retard  $\tau$  mesurée en diffusion multiple et en géométrie de transmission sur une période de 160 sec dans le cas de la mousse âgée de  $26200 \pm 80$  sec. La ligne est un ajustement exponentiel décroissant légèrement étiré dont le temps caractéristique est  $\tau_c = 0.32$  sec et l'exposant d'étirement est  $p = 0.93$  [10, 33]. b) Fonction d'autocorrélation d'intensité  $\overline{c_I(t, \tau)}$  en fonction du retard  $\tau$  mesurée en diffusion simple sur une période de 10800 sec dans le cas de particules monodisperses browniennes. La ligne est un ajustement exponentiel décroissant dont le temps caractéristique  $\tau_c$  vaut 5.8 sec. Le comportement moyen des deux systèmes est très similaire en dépit des différences profondes dans la nature de la dynamique mises en évidence par les tracés des  $c_I(t, \tau)$  figure 3.1.

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un moyen d'analyser les fluctuations temporelles des degrés de corrélation d'intensité est de faire un traitement statistique en calculant la variance, la fonction de distribution et l'autocorrélation temporelle des  $c_I(t, \tau)$ . De plus, ces trois dernières quantités déduites expérimentalement peuvent être comparées à celles résultant de nombreux travaux théoriques et de simulation sur les systèmes vitreux.

La variance des  $c_I$  correspond à la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  étudiée dans le cas des verres moléculaires [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40] et des gels [41]. En effet, dans une simulation typique  $\chi_4$  est la variance de la fonction de diffusion intermédiaire (ou une fonction de corrélation similaire décrivant les changements de configuration du système) obtenue à partir de plusieurs itérations indépendantes. Par exemple, N. Lacevic et al. ont calculé la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$  pour un liquide surfondu de Lennard-Jones contenant  $N$  particules [35]. Ce paramètre correspond à la variance de  $Q(t)$  qui est une fonction permettant de comparer la configuration du liquide à deux temps différents (voir figure 3.3).  $\chi_4(t)$  présente un maximum autour du temps caractéristique de  $\langle Q(t)/N \rangle$ .

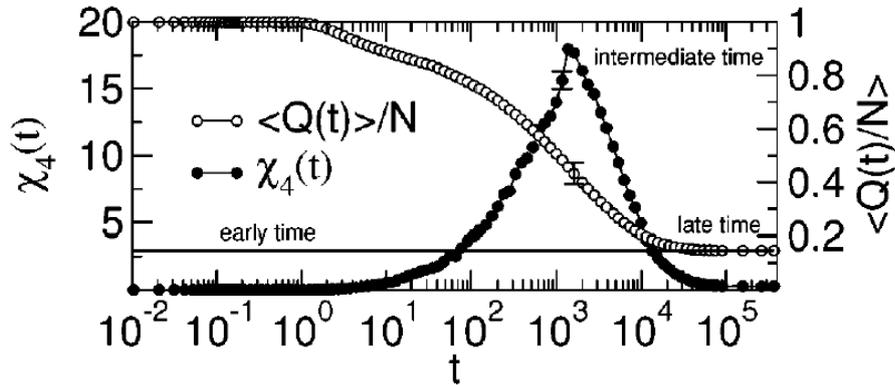


FIG. 3.3 –  $\chi_4(t)$  et  $\langle Q(t)/N \rangle$  en fonction de  $t$  dans le cas d’un liquide de Lennard-Jones;  $Q(t)$  est une fonction qui compare la configuration du liquide à deux temps différents et  $N$  est le nombre de particules. D’après la référence [35].

L’intérêt de l’étude de  $\chi_4$  résulte également de sa relation avec la portée des corrélations spatiales de la dynamique, un paramètre clef dans de nombreuses théories de la transition vitreuse. En effet, il a été montré que  $\chi_4$  est proportionnel à l’intégrale sur le volume des corrélations spatiales de la dynamique locale [32, 34, 35, 38, 39, 40]. En conséquence, des valeurs élevées de  $\chi_4$  ou de  $\sigma_{c_I}^2$  indiquent des corrélations de la dynamique à longue portée. De manière intuitive, on s’attend à ce que la variance des fluctuations de la dynamique soit proportionnelle à l’inverse du nombre de régions “dynamiquement indépendantes” dans le volume de diffusion. Ce paramètre est donc sensé augmenter lorsque la portée de la corrélation de la dynamique augmente aussi. Nous reviendrons sur ce concept dans les chapitres 4 et 5 avec l’étude d’un gel fractal colloïdal.

La PDF du degré de corrélation, qui est la caractérisation statistique la plus complète de la dispersion des données, se traduit par une déviation de la forme gaussienne si la dynamique est hétérogène. Cette tendance a été vérifiée expérimentalement sur des systèmes tels que les gels colloïdaux [19, 42, 43], les pâtes colloïdales [26], les mousses [10, 25], les phases de tensioactifs [24] et les granulaires [44]. Des déviations analogues ont aussi été observées pour la statistique d'autres quantités mesurées dans les systèmes vitreux comme le déplacement carré moyen dans les sphères dures colloïdales [45, 46, 47] ou la tension entre les plaques d'un condensateur dont le diélectrique est une suspension de Laponite [48] ou un verre de polymère [49]. Des résultats similaires ont aussi été obtenus dans des travaux de simulation ou théoriques sur des systèmes vitreux à l'équilibre ou hors-équilibre [37, 50, 51, 52, 53, 54]. Dans de nombreux cas, les fluctuations des fonctions de corrélation peuvent être distribuées selon une PDF de Gumbel, soit une distribution asymétrique présentant une "queue" exponentielle [51, 55]. S. T. Bramwell et al. ont identifié à l'aide d'un modèle de spin 2D  $XY$ , une forme de PDF de Gumbel pouvant décrire les fluctuations "universelles" de quantités dans des systèmes très corrélés spatialement et temporellement (voir figure 3.4) [51].

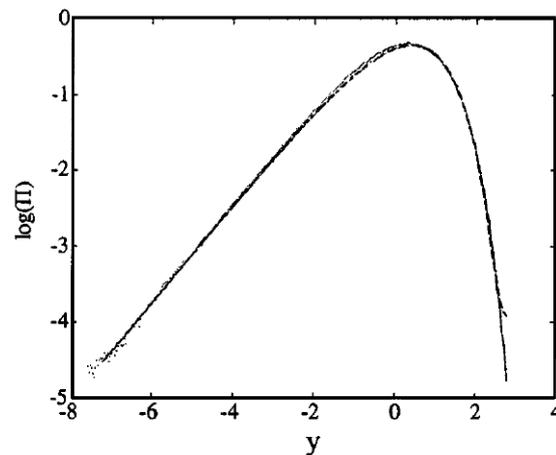


FIG. 3.4 – PDF non gaussienne (loi de Gumbel) pouvant décrire les fluctuations "universelles" de quantités globales dans des systèmes très corrélés. D'après la référence [51].

Enfin, l'autocorrélation temporelle des fonctions de corrélation fournit une information sur l'organisation temporelle des fluctuations de la dynamique et donc sur le taux et le temps de vie des réarrangements. Nous l'avons appelée "seconde corrélation" pour les signaux TRC par analogie avec le "second spectre" à l'origine introduit pour étudier les fluctuations non-gaussiennes dans la dynamique des verres de spin [30]).

Cette seconde corrélation est similaire à la fonction de corrélation d'intensité du quatrième ordre introduite par P. A. Lemieux et D. J. Durian [27, 28] et à la fonction de corrélation multi-temps dans le cas d'une expérience de résonance magnétique nucléaire [56].

L'étude statistique des degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$  implique au préalable l'élimination de la contribution du bruit statistique dû au nombre fini de pixels de la caméra CCD afin d'obtenir uniquement des renseignements sur les fluctuations intrinsèques de l'échantillon. Nous allons à présent proposer différentes méthodes de correction du bruit selon le paramètre statistique considéré (variance, PDF ou autocorrélation temporelle).

### 3.3 Correction des grandeurs statistiques caractérisant $c_I(t, \tau)$

#### 3.3.1 Correction de la variance du degré de corrélation d'intensité

Nous rappelons que le degré de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau)$ , peut se mettre sous la forme :

$$c_I(t, \tau) = g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1 + n(t, \tau), \quad (3.1)$$

où  $n(t, \tau)$  est la mesure du bruit statistique avec  $\overline{n(t, \tau)} = 0$  et  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1$  est la fonction de corrélation d'intensité à deux temps du système étudié. Pour des processus hétérogènes, les paramètres  $a_1, \dots, a_k$  fluctuent avec le temps  $t$ . Ainsi, un terme  $\sigma_{g_2}^2(\tau)$  contribue à la variance de  $c_I(t, \tau)$  en plus de la composante bruit déjà analysée dans le précédent chapitre. En utilisant l'équation (2.11) nous pouvons donc écrire :

$$\sigma_{c_I}^2(\tau) = \sigma_n^2(\tau) + \sigma_{g_2}^2(\tau) = N^{-1} \sum_{l=0}^3 \overline{\alpha_l c_I(\tau)^l} + \sigma_{g_2}^2(\tau) \quad (3.2)$$

en supposant qu'il n'existe pas de corrélation entre le bruit  $n(t, \tau)$  dû au nombre fini de pixels et les fluctuations de  $a_1(t), \dots, a_k(t)$ .

D'après l'équation (2.8),  $\sigma_{g_2}^2(\tau)$  peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{g_2}^2(\tau) = \sum_{i=1}^k \left[ \frac{\partial g_2}{\partial a_i} \right]_{a_i=\bar{a}_i}^2 \sigma_{a_i}^2 + \sum_{i \neq j} \left[ \frac{\partial g_2}{\partial a_i} \frac{\partial g_2}{\partial a_j} \right]_{\substack{a_i=\bar{a}_i \\ a_j=\bar{a}_j}} \sigma_{a_i, a_j} \quad (3.3)$$

Nous allons montrer un exemple de la détermination de  $\sigma_{g_2}^2(\tau)$  en considérant le cas de la dynamique temporellement hétérogène des mousses présentée dans le paragraphe précédent.

Les expériences ont mis en évidence qu'à n'importe quel temps la fonction d'auto-corrélation d'intensité  $g_2(t, \tau) - 1$  peut être approximée par une exponentielle étirée [10, 33] telle que :

$$g_2(\tau) - 1 = \beta \exp \left[ -(\gamma(t) \tau)^{\mu(t)} \right] \quad (3.4)$$

$\beta$  est une constante,  $\gamma(t)$  est le taux de décroissance instantané de la fonction de corrélation et  $\mu(t)$  est l'exposant d'étirement instantané. En généralisant le modèle proposé par D. J. Durian et al. sur la dynamique moyenne [12], nous écrivons  $\gamma(t) = R(t) r^3 L^2 / l^{*2}$ ;  $R(t)$  est le taux de réarrangement des bulles par unité de temps,  $r^3$  est le volume réarrangé pour un seul évènement (que l'on supposera constant),  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $l^*$  est le libre parcours moyen du transport des photons. En tenant compte des fluctuations de  $\gamma$  et de  $\mu$  et en négligeant les éventuelles corrélations entre  $\gamma$  et  $\mu$  qui auraient pu être décrites par le second terme de l'équation (3.3),  $\sigma_{g_2}^2(t, \tau)$  s'écrit :

$$\sigma_{g_2}^2(\tau) = (\overline{\gamma\tau})^2 \beta^2 \exp \left[ -2(\overline{\gamma\tau})^{\overline{\mu}} \right] \times \left\{ \left( \frac{\overline{\mu}}{\overline{\gamma}} \sigma_\gamma \right)^2 + [\ln(\overline{\gamma\tau}) \sigma_\mu]^2 \right\}, \quad (3.5)$$

où  $\sigma_\gamma^2 = \overline{(\gamma - \overline{\gamma})^2}$  et  $\sigma_\mu^2 = \overline{(\mu - \overline{\mu})^2}$ . L'équation (3.5) est une extension d'une expression similaire donnée en référence [32] où seules les fluctuations de  $\gamma$  sont considérées.

Un test direct de l'équation (3.5) est impossible puisque seules les valeurs de  $\sigma_{c_I}^2$  sont accessibles expérimentalement. En conséquence, pour obtenir  $\sigma_{g_2}^2$  il est impératif de soustraire la contribution du bruit statistique à partir de  $\sigma_{c_I}^2$ .

Deux approches ont été entreprises. La première a été d'utiliser la dépendance linéaire de  $\sigma_{x_i, x_j}$  avec  $\overline{c_I}$ , (voir figure 2.6). Toutefois, des essais sur les particules browniennes ont montré que même si les termes  $\sigma_{x_i, x_j}$  sont évalués de manière satisfaisante, une erreur de 30 à 40% est typiquement obtenue lorsque ces derniers sont combinés dans l'équation (2.9) pour déduire  $\sigma_n^2$ .

La deuxième méthode fait appel à l'indépendance des fluctuations de  $g_2(a_1, \dots, a_k; \tau) - 1$  par rapport au nombre de pixels sur lequel les  $c_I$  sont moyennés. En effet, dans une expérience de diffusion de la lumière en champ lointain chaque pixel de la CCD collecte la lumière diffusée de tout l'échantillon illuminé. Ainsi, toute hétérogénéité temporelle ou spatiale de la dynamique affecte de la même façon le signal mesuré sur chaque pixel. En l'occurrence,  $\sigma_{g_2}^2$  est indépendant de  $N$ , le nombre de pixels.

Par contre, dans le chapitre précédent, nous avons vu que les fluctuations du bruit,  $\sigma_n^2$ , dépendent de  $N$ . De ce fait, il est possible de discriminer ces deux contributions.

Nous avons analysé les images speckles en considérant différents nombres de pixels comme décrit en section 2.2.4.1 pour la suspension brownienne et tracé  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $N^{-1}$  (voir figure 3.5). D'après l'équation (3.2), la pente de l'ajustement linéaire correspond à  $\sigma_n^2(\tau) = \sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)^l}$  et l'ordonnée à l'origine à  $\sigma_{g_2}^2(\tau)$ , la variance de la fonction de corrélation due aux hétérogénéités dynamiques du système. En conséquence, le type de représentation sur les figures 2.8 et 3.5 permet d'extrapoler  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  à  $N = \infty$  où la contribution du bruit statistique disparaît. L'encart de la figure 3.5 qui est un agrandissement de cette zone indique que pour  $\tau\bar{\gamma} \ll 1$  ou  $\tau\bar{\gamma} \gg 1$  l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire est très proche de zéro. Donc à ces retards, les fluctuations de  $c_I(t, \tau)$  sont surtout dues au bruit de mesure. En revanche, aux retards intermédiaires l'ordonnée à l'origine est clairement différente de zéro démontrant la nature intermittente de la dynamique des mousses.

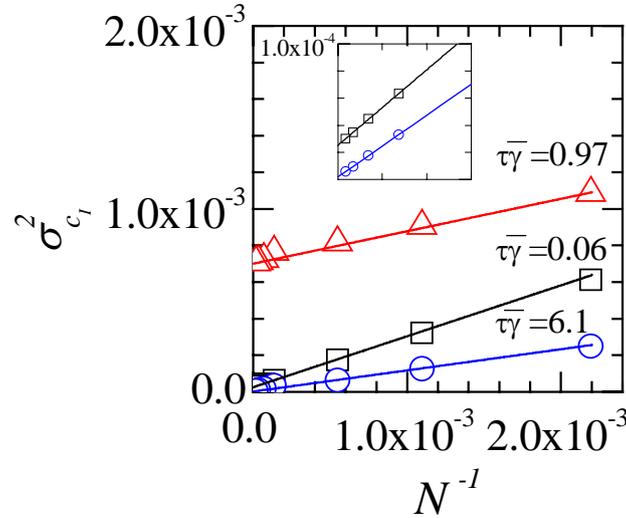


FIG. 3.5 – Variance de  $c_I(t, \tau)$  en fonction de l'inverse du nombre de pixels pour trois retards  $\tau$  dans le cas de la mousse. Les lignes sont les ajustements linéaires des données pour  $N^{-1} \leq 5.5 \times 10^{-4}$ . L'encart est un zoom dans la région proche de l'origine. Les données sont collectées en DWS en géométrie de transmission sur une durée  $T_{exp}$  242 fois plus longue que le temps de relaxation de  $\bar{c}_I$  ( $\bar{\gamma}^{-1} = 0.32$  sec).

La figure 3.6 est une représentation de  $\sigma_{c_I}^2$  (carrés),  $\sigma_n^2$  (cercles) et  $\sigma_{g_2}^2$  (triangles) en fonction de  $\tau$  dans le cas de la mousse.

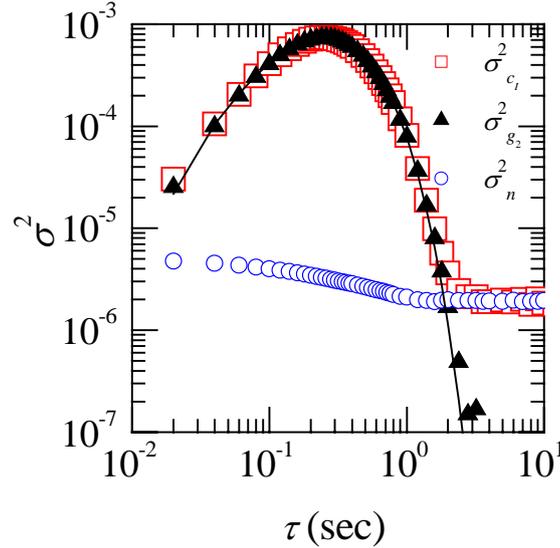


FIG. 3.6 – Variances de  $c_I(t, \tau)$  (carrés),  $g_2(t, \tau)$  (triangles) et  $n(t, \tau)$  (cercles) en fonction de  $\tau$  dans le cas de la mousse. La ligne est un ajustement de  $\sigma_{g_2}^2$  en utilisant l'équation (3.5).

La variance du bruit statistique,  $\sigma_n^2$ , correspond à la pente de l'ajustement linéaire de  $\sigma_{c_I}^2$  versus  $N^{-1}$  (c'est-à-dire à  $\sum_{l=0}^3 \alpha_l \overline{c_I(\tau)^l}$ ) multipliée par la valeur de  $N^{-1}$  et la variance des fluctuations intrinsèques,  $\sigma_{g_2}^2$ , à l'ordonnée à l'origine de ce même ajustement. A tous les  $\tau$ , la relation  $\sigma_{c_I}^2 = \sigma_n^2 + \sigma_{g_2}^2$  est vérifiée avec une incertitude de 0.8% confirmant la validité de l'analyse, à savoir la prise en compte et la distinction des deux contributions des fluctuations des  $c_I$ .

La correction de  $\sigma_{c_I}^2$  de la contribution du bruit est particulièrement importante aux retards  $\tau$  éloignés du temps de relaxation moyen,  $\tau_s = 0.33$  sec. Les fluctuations intrinsèques disparaissent pour  $\tau \rightarrow 0$  lorsqu'aucun réarrangement n'a de chance de se produire et pour  $\tau \rightarrow \infty$  quand beaucoup de réarrangements se réalisent entraînant des fluctuations négligeables. Par contre, la contribution du bruit  $\sigma_n^2$  reste finie quel que soit  $\tau$ . Une fois supprimée,  $\sigma_{g_2}^2$  est très bien décrite par l'équation (3.5), comme le montre la ligne sur la figure 3.6.

Nous remarquons que les fluctuations sont maximales autour du temps caractéristique moyen de la fonction d'autocorrélation d'intensité. Intuitivement, la fonction de corrélation semble beaucoup plus sensible aux variations du temps de relaxation instantané si  $\tau \approx \tau_c$ . Un comportement similaire a aussi été observé pour la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  mesurée dans les simulations de nombreux systèmes [34, 35, 40].  $\chi_4$  est la variance de la fonction de diffusion intermédiaire ou d'une fonction de corrélation analogue multipliée par le nombre  $M$  de particules dans le système. Ainsi, pour une dynamique homogène  $\chi_4 \sim 1$  car la variance du nombre des fluctuations est de l'ordre de  $1/M$ . En revanche, pour une dynamique hétérogène  $\chi_4$  est supérieur à 1. Afin de comparer  $\sigma_{g_2}^2$  à  $\chi_4$ , nous estimons le nombre  $M$  de bulles dans le volume de diffusant pour que la valeur maximale de  $\sigma_{g_2}^2$  corresponde à  $M\sigma_{g_2}^2$  en unité de  $\chi_4$ . Nous trouvons  $M \approx 1.35 \times 10^6$  soit  $M\sigma_{g_2}^2 \approx 1000$  ce qui confirme une dynamique fortement hétérogène.

N. Lacey et S.C. Glotzer ont également montré que  $\chi_4$  est l'intégrale de volume de la corrélation spatiale de la dynamique locale [34, 35]. Ainsi, des valeurs élevées de  $\sigma_{c_I}^2$  indiqueront des corrélations de la dynamique à longue portée. On s'attend à ce que la variance des fluctuations de la dynamique soit inversement proportionnelle au nombre de régions dans le volume de diffusion "dynamiquement indépendantes" ; elle devrait donc augmenter à mesure que la portée de la corrélation de la dynamique augmente aussi. De récentes expériences de TRC sur la mousse à raser ont en effet confirmé cette hypothèse [32].

#### Résumé :

La correction de la variance des degrés de corrélation d'intensité de la contribution du bruit statistique est basée sur un schéma d'extrapolation à un nombre infini de pixels de la caméra CCD.

Il s'agit :

- De calculer tout d'abord les  $c_I(t, \tau)$  pour des régions d'intérêt des images speckles de différentes tailles de pixels,  $N$ .
- D'estimer ensuite la variance moyenne des  $c_I$ ,  $\sigma_{c_I}^2$ , pour une valeur  $N$  donnée.
- D'appliquer enfin un ajustement linéaire de  $\sigma_{c_I}^2$  versus  $N^{-1}$ . L'ordonnée à l'origine correspond alors à  $\sigma_{g_2}^2$ , la variance des fluctuations propres du système et la pente à  $\sigma_n^2$ , la variance du bruit statistique.

### 3.3.2 Correction de la fonction de distribution du degré de corrélation d'intensité

En l'absence des fluctuations dynamiques intrinsèques, la connaissance du degré de corrélation moyen,  $\overline{c_I}$ , et de la variance du bruit,  $\sigma_n^2$ , suffisent à déterminer complètement la PDF de  $c_I$  à un retard  $\tau$  fixé puisque comme nous l'avons vu au chapitre 2  $c_I$  est une variable gaussienne. En revanche, des processus dynamiquement hétérogènes conduisent en général à des distributions de  $c_I(t, \tau)$  non gaussiennes [19, 24, 42] dont la forme dépend à la fois du type de dynamique et du retard  $\tau$ . Etant donné que  $c_I(t, \tau)$  est la somme de deux variables aléatoires non corrélées,  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1$  et  $n(t, \tau)$ , la PDF de  $c_I$  est la convolution de la fonction de distribution de  $g_2(a_1(t), \dots, a_k(t); \tau) - 1$  avec celle de  $n(t, \tau)$  [29] :

$$P_{c_I}(c_I) = P_{g_2-1}(g_2 - 1) \otimes P_n(n), \quad (3.6)$$

où  $P_x(x)$  est la PDF de  $x$  et  $f \otimes g = \int f(x') g(x - x') dx'$  est le produit de convolution.

Une façon d'obtenir la PDF des fluctuations intrinsèques  $P_{g_2-1}(g_2 - 1)$  à partir de la PDF mesurée  $P_{c_I}(c_I)$  est d'utiliser les techniques standard de transformées de Fourier en déconvoluant les données expérimentales  $P_{c_I}(c_I)$  par rapport à la fonction réponse  $P_n(n)$  [57] :

$$P_{g_2-1} = \mathcal{F}^{-1} \left[ \frac{\mathcal{F}(P_{c_I})}{\mathcal{F}(P_n)} \right], \quad (3.7)$$

où  $\mathcal{F}$  et  $\mathcal{F}^{-1}$  sont respectivement la transformée de Fourier directe et inverse. Malheureusement, cette méthode s'est avérée très sensible au bruit entraînant des solutions instables avec d'importantes fluctuations.

Nous avons alors eu recours à une autre technique similaire, appelée Transformée Indirecte de Fourier (en anglais, Indirect Fourier Transform, IFT), déjà utilisée dans le traitement de données de diffusion statique de rayonnement [58, 59]. Ici, nous décrivons simplement les principales étapes nécessaires à notre application.

Nous supposons tout d'abord que la PDF de  $g_2 - 1$  à un retard  $\tau$  fixé peut être écrite comme une combinaison linéaire de plusieurs fonctions appropriées  $\phi_k$  :

$$P_{g_2-1} = \sum_{k=1}^M \mu_k \phi_k(g_2 - 1) \quad (3.8)$$

$M$  est le nombre de fonctions et  $\mu_k$  sont des coefficients inconnus à déterminer.

Par souci de simplicité, nous avons choisi  $\phi_k(x) = \text{rect}(x - x_k; 2\Delta)$ , où

$$\text{rect}(x - x_k; \Delta) = \begin{cases} 1 & : |x - x_k| \leq \Delta \\ 0 & : \text{ailleurs} \end{cases} \quad (3.9)$$

est un signal rectangulaire <sup>4</sup> de largeur  $2\Delta$  centré sur  $x_k$ . La largeur  $2\Delta$  est égale à l'intervalle utilisé pour calculer la PDF des  $c_I$ , c'est-à-dire à la séparation entre les coordonnées  $c_I$  des  $M$  données expérimentales  $P_{c_I}$ . Comme la convolution est une transformation linéaire, les équations (3.6) et (3.8) permettent d'exprimer la PDF de  $c_I$ ,  $P_{\text{guess}}(c_I)$ , en fonction des  $\{\mu_k\}$  et des  $\{\phi_k\}$ ; l'appellation "guess" indique que les  $\{\mu_k\}$  devront être optimisés pour que  $P_{\text{guess}}(c_I) \approx P_{c_I}(c_I)$ . Ainsi :

$$\begin{aligned} P_{\text{guess}}(c_I) &= \sum_{k=1}^M \mu_k \text{rect}(c_I - c_{I,k}; 2\Delta) \otimes P_n(c_I) \\ &= \sum_{i=k}^M \frac{\mu_k}{2} [\text{erf}(x^+) - \text{erf}(x^-)] \end{aligned} \quad (3.10)$$

avec

$$x^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_n} (c_I - c_{I,k} \pm \Delta) \quad (3.11)$$

Ici,  $\text{erf}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_0^x \exp(-u^2) du$  est la fonction erreur et  $c_{I,k}$  est le centre du  $k^{\text{ième}}$  intervalle utilisé pour calculer la PDF expérimentale. En écrivant la dernière ligne de l'équation (3.10), nous avons pris en compte la forme gaussienne du bruit statistique,  $P_n(c_I) = (2\pi\sigma_n^2)^{-1/2} \exp[-c_I^2/2\sigma_n^2]$  et calculé explicitement le produit de convolution. La largeur de la fonction rectangle est typiquement bien plus petite que la gaussienne du bruit  $P_n$ . Donc la différence entre les fonctions erreur dans les crochets est proche d'une gaussienne. Les seuls paramètres inconnus dans les équations (3.10) et (3.11) sont les coefficients  $\{\mu_k\}$  puisque la variance du bruit  $\sigma_n^2$  [et donc  $P_n(c_I)$ ] peut être directement obtenue à partir du schéma d'extrapolation des  $\sigma_{c_I}^2$  expérimentaux (voir le paragraphe 3.3.1). En principe, les coefficients  $\{\mu_k\}$  peuvent être déduits en ajustant l'équation (3.10) à la PDF de  $c_I$  mesurée expérimentalement. Une fois les  $\{\mu_k\}$  connus, la PDF de  $g_2 - 1$  peut être calculée en utilisant l'équation (3.8). En pratique, deux problèmes se posent lorsque les  $\{\mu_k\}$  sont déterminés.

Premièrement, le bruit contenu dans la PDF expérimentale  $P_{c_I}$  peut rendre la procédure instable. Il est alors judicieux de "lisser"  $P_{c_I}$  avant de l'ajuster par l'équation (3.8). A cette fin,  $P_{c_I}$  a été approximée par une courbe  $P_{\text{sm}}$  obtenue en ajustant les données par une fonction appropriée :

$$P_{\text{sm}}(c_I) = Ae^{\nu_1(c_I - c_0) + \nu_2(c_I - c_0)^2 + \nu_3 \exp[\nu_4(c_I - c_0)]} \quad (3.12)$$

---

<sup>4</sup>Des essais antérieurs en considérant  $\phi_k$  comme une gaussienne n'ont pas permis d'obtenir des résultats probants en ce qui concerne la correction de la PDF des  $c_I$  du bruit de la mesure.

Dans la plupart des cas, l'équation (3.12) s'adapte bien aux données expérimentales, même si plusieurs ajustements sur différentes portions de  $P_{c_I}$  sont quelques fois nécessaires.  $c_0$  et les coefficients  $\nu_1 \cdots \nu_4$  contrôlent respectivement la position et la largeur de la distribution. Il est important de noter que la distribution de Gumbel correspond au cas  $\nu_1 = \nu_4 = \alpha > 0$ ,  $\nu_2 = 0$  et  $\nu_3 = 1$  [55]. Les coefficients  $\{\mu_k\}$  sont alors trouvés en ajustant  $P_{\text{guess}}(c_I)$  à  $P_{\text{sm}}(c_I)$  plutôt que directement à  $P_{c_I}(c_I)$ . Deuxièmement, la PDF de  $g_2 - 1$ , déterminée en introduisant les coefficients  $\{\mu_k\}$  dans l'équation (3.10), présente souvent de larges oscillations comme discuté en références [59]. Les fluctuations de  $P_{g_2-1}$  observées sur la figure 3.7 b) sont dues au fait que les coefficients  $\{\mu_k\}$  peuvent varier de façon importante pour des valeurs proches de  $k$ . Ce problème peut être résolu en ajoutant une condition de stabilisation lorsque  $P_{\text{sm}}$  est ajustée par  $P_{\text{guess}}$ . D'après la référence [59], nous avons déterminé l'ensemble des  $\{\mu_k\}$  en minimisant l'expression suivante :

$$\sum_{l=1}^L [P_{\text{sm}}(c_{I,l}) - P_{\text{guess}}(c_{I,l})]^2 + \Lambda \sum_{k=1}^{M-1} (\mu_{k+1} - \mu_k)^2 \quad (3.13)$$

Le premier terme correspond à la somme usuelle des déviations carrées entre la fonction d'ajustement ( $P_{\text{guess}}$ ) et les données ( $P_{\text{sm}}$ ). Le second terme assigne un coût aux larges variations entre  $\{\mu_k\}$  successifs et donc tend à supprimer les oscillations rapides de  $P_{\text{guess}}$ . Le poids relatif entre ces deux composantes est contrôlé par le multiplicateur de Lagrange  $\Lambda$  [59]. Si  $\Lambda \rightarrow \infty$  alors tous les coefficients  $\{\mu_k\}$  ont la même valeur et la condition des moindres carrés dans l'équation (3.13) n'est pas prise en compte ce qui signifie que  $P_{g_2-1}$  sera lisse mais que  $P_{\text{guess}}$  ne passera pas au mieux par les données expérimentales. En revanche, si  $\Lambda \rightarrow 0$ , il n'existe pas de restriction entre les  $\{\mu_k\}$  voisins et seule la condition des moindres carrés prévaut.  $P_{\text{guess}}$  sera très proche de  $P_{\text{sm}}$  mais la PDF de  $g_2 - 1$  contiendra des oscillations.

A présent, mettons en évidence l'influence de  $\Lambda$  sur la PDF de  $g_2 - 1$  dans le cas de la mousse.

La figure 3.7 a) montre la PDF de  $c_I$  de la mousse, mesurée en DWS en géométrie de transmission pour  $\tau = 0.02$  sec (carrés noirs). La ligne rouge solide est la PDF lissée,  $P_{\text{sm}}$ , obtenue en ajustant les données avec l'équation (3.12). La ligne noire en pontillés est la PDF gaussienne du bruit,  $P_n$ , dont la largeur  $\sigma_n$  a été estimée à partir du schéma d'extrapolation décrit au paragraphe 3.3.1. Pour faciliter la comparaison,  $P_n$  a été centrée sur  $\bar{c}_I$  plutôt que sur 0.

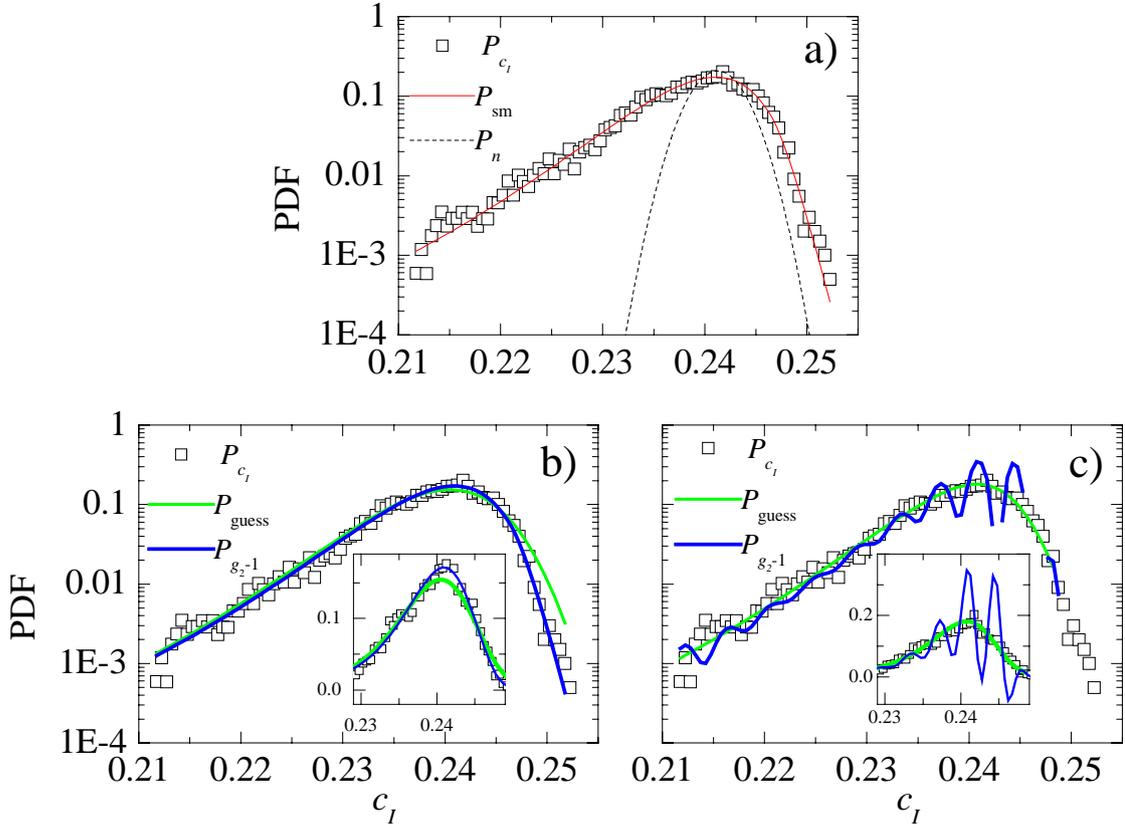


FIG. 3.7 – a) PDF de  $c_I$  pour  $\tau = 0.02$  sec (carrés noirs) dans le cas de la mousse. La ligne rouge continue est la distribution lissée,  $P_{sm}$ , obtenue à partir de l’ajustement de l’équation (3.12). La ligne noire en pontillés est la PDF gaussienne du bruit,  $P_n$ , centrée ici sur  $\bar{c}_I$  par commodité. b)  $P_{c_I}$  (carrés noirs) identique à celle de la figure a),  $P_{guess}$  (ligne verte) issue de l’équation (3.10) et  $P_{g_{2-1}}$  (ligne bleue) issue de l’équation (3.8) et représentant la PDF corrigée. Les deux dernières PDF ont été calculées pour  $2\Delta = 5 \times 10^{-3}$  (intervalle identique à celui entre  $c_I$  consécutifs) et  $\Lambda = 1$  (voir le texte pour la signification de  $\Lambda$ ). Dans ce cas, l’ajustement de  $P_{guess}$  avec  $P_{c_I}$  est incorrect car  $P_{g_{2-1}}$  et  $P_{c_I}$  sont identiques. c)  $P_{c_I}$  (carrés noirs) identique à celle de la figure a),  $P_{guess}$  (ligne verte) et  $P_{g_{2-1}}$  (ligne bleue). Dans ces conditions,  $2\Delta = 5 \times 10^{-3}$  et  $\Lambda = 1 \times 10^{-9}$ . Malgré un ajustement satisfaisant de  $P_{guess}$  avec  $P_{c_I}$ ,  $P_{g_{2-1}}$  oscille énormément à cause de la valeur élevée de  $\Lambda$ .

La figure 3.7 b) contient outre  $P_{c_I}$  (carrés noirs),  $P_{guess}$  (ligne verte) et  $P_{g_{2-1}}$  (ligne bleue), la PDF corrigée de la contribution du bruit, calculés à partir des  $\{\mu_k\}$  et des  $\{\phi_k\}$  et en fixant les paramètres  $2\Delta$  à  $5 \times 10^{-3}$  (intervalle identique à celui entre  $c_I$  consécutifs) et  $\Lambda$  à 1.

Dans ces conditions, les coefficients  $\{\mu_k\}$  consécutifs diffèrent peu les uns des autres et donc  $P_{\text{guess}}$  ne passe pas au mieux par les données expérimentales en particulier au niveau du pic (voir encart) et de la partie droite de la PDF. En conséquence, la PDF corrigée  $P_{g_2-1}$  est incorrecte. D'ailleurs, elle est quasiment identique à la PDF brute.

La figure 3.7 c) présente également  $P_{c_I}$  (carrés noirs),  $P_{\text{guess}}$  (ligne verte) et  $P_{g_2-1}$  (ligne bleue) avec  $2\Delta = 5 \times 10^{-3}$  et  $\Lambda = 1 \times 10^{-9}$ . Cette fois-ci  $P_{\text{guess}}$  reproduit très bien  $P_{c_I}$  mais la disparité des valeurs de  $\{\mu_k\}$ , qui sont dans certains cas négatives et donc fausses, engendre de fortes oscillations de  $P_{g_2-1}$ . En l'occurrence, le schéma de correction du bruit statistique n'est pas non plus optimal.

La correction est efficace si  $\Lambda$  est égal à  $10^{-4}$ . Cette quantité est en effet un bon compromis entre la condition des moindres carrés et la contrainte imposée sur les variations des  $\{\mu_k\}$  de l'équation (3.13). Pour trouver cette valeur optimale, nous avons balayé  $\Lambda$  dans l'intervalle  $[10^{-9} \dots 10^9]$  par pas de 10. Nous avons calculé à chaque fois  $P_{\text{guess}}$  et  $P_{g_2-1}$  et vérifié que  $P_{c_I}$  soit correctement ajusté par  $P_{\text{guess}}$  et que  $P_{g_2-1}$  ne possède pas d'importantes oscillations. Ces deux dernières conditions sont équitablement satisfaites si  $10^{-6} \leq \Lambda \leq 10^{-2}$  et plus particulièrement si  $\Lambda = 10^{-4}$ .

La figure 3.8 présente les résultats obtenus avec  $\Lambda = 10^{-4}$ .  $P_{\text{guess}}$  (ligne verte) est similaire à  $P_{c_I}$  (carrés) tandis que  $P_{g_2-1}$  (ligne bleue), qui n'oscille pas, diffère de  $P_{c_I}$ . En effet, la partie droite de  $P_{g_2-1}$  chute de manière beaucoup plus abrupte que  $P_{c_I}$ . En revanche, la partie gauche de  $P_{g_2-1}$  est pratiquement inaffectée par la correction du bruit statistique. Ceci est une conséquence du comportement presque exponentiel de cette portion ; il peut être facilement prouvé que la convolution d'une fonction exponentielle avec une gaussienne est également une exponentielle avec le même taux de croissance.

Nous avons tenté d'ajuster la PDF brute,  $P_{c_I}$ , et la PDF corrigée,  $P_{g_2-1}$ , avec une distribution généralisée de Gumbel correspondant à l'équation (3.12) lorsque  $\nu_2 = 0$  et  $\nu_1 = \nu_3 \nu_4$  [55]. Pour les données brutes, nous trouvons  $\nu_3 = 1.04$  ce qui est très proche de  $\nu_3 = 1$  obtenu dans le cas d'une distribution de Gumbel. Par contre, pour les données corrigées,  $\nu_3 = 0.42$  ce qui explique la déviation de la partie droite de  $P_{g_2-1}$  avec une distribution de Gumbel ou de la PDF "universelle" de la référence [51]. En conséquence, cet exemple d'ajustement montre l'importance de la correction du bruit statistique sur la PDF des  $c_I$  ne serait-ce que pour des comparaisons quantitatives.

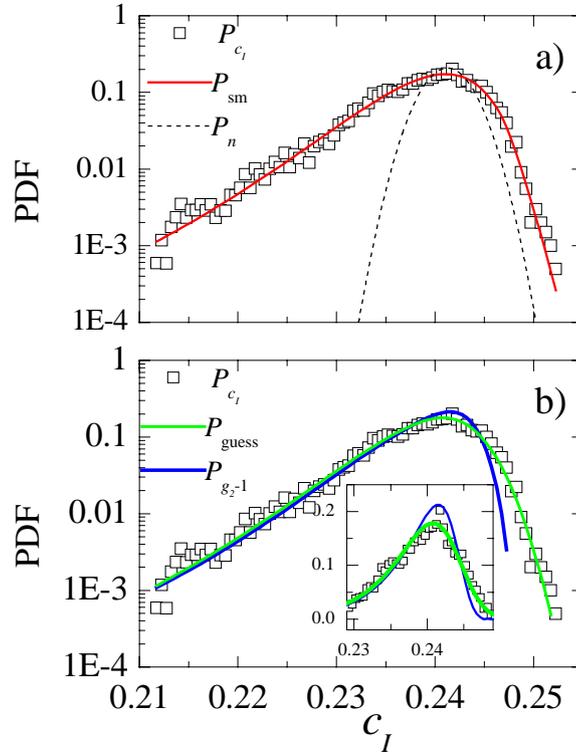


FIG. 3.8 – a)  $P_{c_I}$  (carrés noirs),  $P_{sm}$  (ligne rouge continue) et  $P_n$  (ligne noire en pointillés) pour  $\tau = 0.02$  sec dans le cas de la mousse ; ces PDF sont identiques à celles présentées figure 3.7 (panneaux supérieurs). b)  $P_{c_I}$  (carrés noirs) identique à celle de la figure a),  $P_{guess}$  (ligne verte) et  $P_{g_2-1}$  (ligne bleue) obtenues pour  $2\Delta = 5 \times 10^{-3}$  et  $\Lambda = 1 \times 10^{-4}$ . Cette valeur de  $\Lambda$  est optimale. En effet,  $P_{c_I}$  est très bien ajustée par  $P_{guess}$  et  $P_{g_2-1}$ , différente de  $P_{c_I}$ , ne présente aucune oscillation.

### Résumé :

La correction de la partie bruit de la fonction de distribution du degré de corrélation est obtenue en appliquant le schéma de déconvolution basé sur la Transformée Indirecte de Fourier. De manière simplifiée, il faut :

- Considérer le produit de convolution :  

$$P_{c_I}(c_I) = P_{g_2-1}(g_2 - 1) \otimes P_n(n),$$
où  $P_{g_2-1}$  et  $P_n$  sont respectivement les fonctions de distribution des fluctuations de la dynamique de l'échantillon et du bruit statistique.
- Associer  $P_{g_2-1}$  à une combinaison linéaire de plusieurs fonctions rectangles pondérées par des coefficients  $\{\mu_k\}$  et  $P_n$  à une gaussienne.
- Déterminer les coefficients  $\{\mu_k\}$  afin que le produit de convolution ajuste au mieux  $P_{c_I}$  et les introduire ensuite dans l'expression de  $P_{g_2-1}$  pour déduire la PDF intrinsèque.

### 3.3.3 Correction de l'autocorrélation du degré de corrélation d'intensité

Au paragraphe 2.2.4.3, nous avons montré d'une part que l'autocorrélation du degré de corrélation d'intensité  $C_{c_I}$  contient les informations sur les corrélations des fluctuations de la dynamique intrinsèque du système  $C_{g_2}$  et du bruit  $C_n$  et d'autre part que  $C_{c_I}$  peut se mettre sous la forme :

$$C_{c_I}(\Delta t, \tau) = \frac{\sigma_{g_2}^2(\tau) C_{g_2}(\Delta t, \tau) + \sigma_n^2(\tau) C_n(\Delta t, \tau)}{\sigma_{g_2}^2(\tau) + \sigma_n^2(\tau)} \quad (3.14)$$

Dans le but d'extraire  $C_{g_2}$  à partir  $C_{c_I}$ , nous avons adopté une méthode similaire à la technique d'extrapolation utilisée pour le calcul de la variance de  $g_2(t, \tau) - 1$ . D'après l'équation (3.14), à  $\Delta t$  et  $\tau$  fixés  $C_{c_I}$  dépend du nombre  $N$  de pixels à travers le terme  $\sigma_n^2$ . En omettant par simplicité la dépendance de  $\Delta t$  et  $\tau$ , nous avons introduit l'équation (2.11) dans l'équation (3.14) pour obtenir :

$$C_{c_I}(N) = \frac{\sigma_{g_2}^2 C_{g_2} + C_n N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \bar{c}_I^l}{\sigma_{g_2}^2 + N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \bar{c}_I^l} \quad (3.15)$$

A  $\Delta t$  et  $\tau$  fixés, nous avons calculé  $C_{c_I}$  pour plusieurs valeurs de  $N$  en reproduisant la même démarche que celle décrite au paragraphe 2.2.4.1 et tracé cette grandeur en fonction de  $N^{-1}$  comme le montre la figure 3.9 dans le cas de la mousse. L'équation (3.15) a été utilisée en tant que fonction d'ajustement. Les paramètres sont  $C_{g_2}$  et  $C_n$  tandis que  $\sigma_{g_2}^2$  et  $\sum_{l=0}^3 \alpha_l \bar{c}_I^l$  sont déduits indépendamment de la correction de la variance des  $c_I$  explicitée au paragraphe 2.2.4.3. En répétant cette procédure pour tous les  $\Delta t$  et  $\tau$  choisis, la seconde corrélation peut être corrigée de la contribution du bruit.

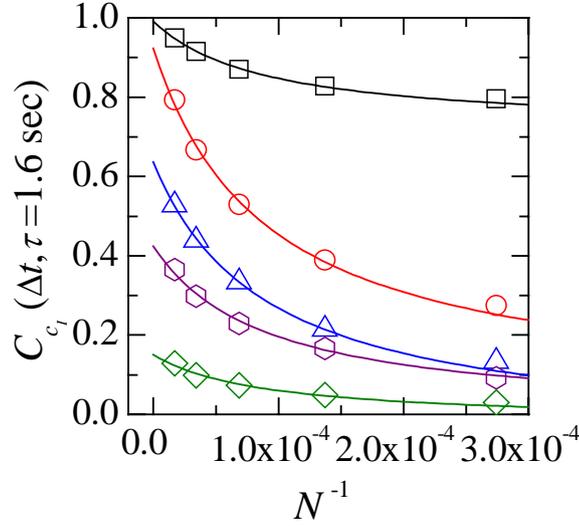


FIG. 3.9 – *Symboles* : seconde corrélation  $C_{c_I}$  en fonction de l'inverse du nombre  $N$  de pixels pour  $\tau = 1.6$  sec et  $\Delta t = 0.04, 0.4, 2, 7$  et  $16$  sec (de haut en bas) dans le cas de la mousse. Seules les données à grands  $N$  ont été représentées. Les lignes sont les ajustements des données en utilisant l'équation (3.15). Les résultats des ajustements sont les valeurs de  $C_{g_2}(\Delta t, \tau)$  et  $C_n(\Delta t, \tau)$  montrées avec les mêmes symboles sur la figure 3.10.

La figure 3.10 montre  $C_{g_2}(\Delta t, \tau)$  (symboles),  $C_{c_I}(\Delta t, \tau)$  (ligne continue) et  $C_n(\Delta t, \tau)$  (ligne en pointillés) pour une mousse.

De manière remarquable,  $C_{g_2}$  présente un pic à  $\Delta t^* \approx 7$  sec associé aux fluctuations intrinsèques de la dynamique dues aux réarrangements intermittents des bulles. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce comportement surprenant est la relaxation pseudopériodique des contraintes internes lors d'un réarrangement qui se ferait sur une région comparable à tout le volume diffusant [33]. Le temps  $\Delta t^*$  serait alors imposé par le processus de "coarsening" pour qu'une contrainte critique soit à nouveau reconstruite et qu'elle déclenche à nouveau un réarrangement. A noter l'absence de ce pic dans  $C_n$  où le temps caractéristique prédominant est le temps de relaxation moyen de  $\bar{c}_I$ ,  $\gamma^{-1} = 0.32$  sec.

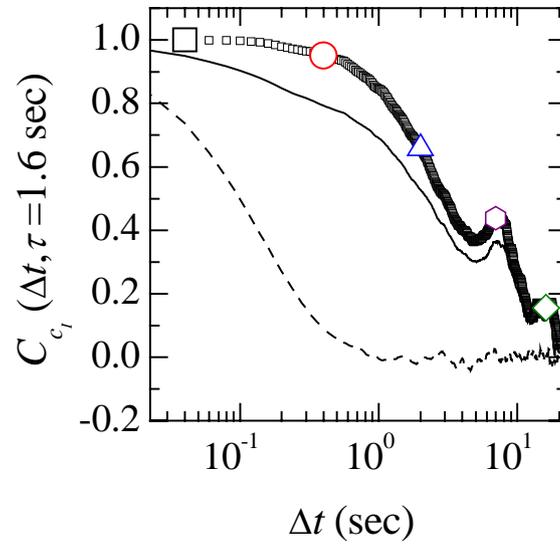


FIG. 3.10 – *Petits carreaux : seconde corrélation intrinsèque  $C_{g_2}$  ; grands symboles : valeurs de  $C_{g_2}$  obtenues à partir des ajustements représentés sur la figure 3.9 ; ligne solide : seconde corrélation  $C_{c_I}$  mesurée dans le cas de la mousse ; ligne en pointillés : seconde corrélation du bruit  $C_n$ . Le pic de  $C_{g_2}$  à  $\Delta t \approx 7$  sec et  $\Delta t \approx 14$  sec suggère des événements de réarrangements pseudopériodiques.*

### Résumé :

L'extraction de la partie bruit de la fonction d'autocorrélation du degré de corrélation d'intensité suit un schéma d'extrapolation à un nombre infini de pixels de la caméra CCD.

Dans ces conditions, nous avons :

- Calculé les degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$  pour des régions d'intérêt des images speckles de différentes tailles de pixels,  $N$ .
- Estimé l'autocorrélation moyenne des  $c_I$ ,  $C_{c_I}$ , pour une valeur  $N$  donnée.
- Écrit  $C_{c_I}$  à un décalage  $\Delta t$  et à un retard  $\tau$  fixés de la manière suivante :

$$C_{c_I}(N) = \frac{\sigma_{g_2}^2 C_{g_2} + C_n N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \bar{c}_I^l}{\sigma_{g_2}^2 + N^{-1} \sum_{l=0}^3 \alpha_l \bar{c}_I^l}$$

$C_{g_2}$  et  $C_n$  sont respectivement la fonction d'autocorrélation des fluctuations de la dynamique de l'échantillon et du bruit statistique ; l'ordonnée à l'origine correspond à  $C_{g_2}$ .

### 3.4 Correction directe de $c_I(t, \tau)$ pour $\tau \ll \tau_s$

Les méthodes développées au paragraphe 3.3 permettent de calculer la variance, la PDF et l'autocorrélation de  $g_2(t, \tau) - 1$  mais pas de calculer la série temporelle  $g_2(t, \tau) - 1$ . Dans cette partie, nous allons montrer qu'il est parfois possible de corriger directement  $c_I(t, \tau)$  du bruit  $n(t, \tau)$  pour obtenir  $g_2(t, \tau) - 1$ . Deux conditions doivent être néanmoins satisfaites :

1. la dynamique doit être homogène sur des échelles de temps comparables au temps d'exposition de la caméra CCD.
2.  $\tau$  doit être très inférieur à  $\tau_s$ , où  $\tau_s$  est le temps moyen de la relaxation de  $g_2(\tau) - 1$ .

Nous observons tout d'abord que  $c_I(t, \tau = 0)$  mesure le contraste du champ speckle, c'est-à-dire le facteur de cohérence  $\beta$  introduit au paragraphe 1.3.1.3.  $\beta$  est déterminé par le rapport entre la taille d'un speckle et d'un pixel, qui est indépendant du temps, et par le flou de l'image speckle dû aux fluctuations des speckles pendant l'exposition du détecteur CCD [9].

Si la condition 1 est remplie, alors l'effet de flou est constant au cours du temps et donc  $c_I(t, \tau = 0)$  fluctue seulement à cause du bruit [60, 61]. En l'occurrence,  $n(t, \tau = 0)$  peut être directement obtenu à partir de la mesure expérimentale  $c_I(t, \tau = 0)$  :

$$n(t, \tau = 0) = c_I(t, \tau = 0) - \overline{c_I(t, \tau = 0)}. \quad (3.16)$$

De plus, si la condition 2 est respectée alors  $n(t, \tau) \simeq n(t, \tau = 0)$  car le bruit évolue sur la même échelle de temps que le champ speckle,  $\tau_s$  (voir figure 2.5). En effet, les données TRC des particules browniennes présentées au chapitre 2 sont la preuve d'une forte corrélation du bruit pour  $\tau \ll \tau_s$ . Donc si  $\tau \ll \tau_s$ ,  $c_I(t, \tau)$  peut être directement corrigé selon la relation suivante :  $g_2(t, \tau) = c_I(t, \tau) - n(t, \tau) \approx c_I(t, \tau) - n(t, \tau = 0)$ , avec  $n(t, \tau = 0)$  issu directement de l'équation (3.16). Cette approximation peut être affinée en choisissant  $n(t, \tau) \approx [n(t, \tau = 0) + n(t + \tau, \tau = 0)] / 2$  plutôt que  $n(t, \tau) \approx [n(t, \tau = 0)]$  et en adaptant cette estimation du bruit pour que sa déviation standard s'accorde avec la déviation standard mesurée pour  $n(t, \tau)$ . De ce fait nous pouvons écrire :

$$n(t, \tau) = \alpha [n(t, \tau = 0) + n(t + \tau, \tau = 0)] / 2 \quad (3.17)$$

où  $\alpha$  est le paramètre d'ajustement pour que la condition sur la déviation standard du bruit soit vérifiée.

Ainsi, pour des retards  $\tau$  petits :

$$\sigma_n^2(\tau) \simeq \alpha^2 [\langle (n(t, \tau = 0) + n(t + \tau, \tau = 0))^2 \rangle] / 4 \simeq \alpha^2 \sigma_n^2(\tau = 0) \quad (3.18)$$

Et donc

$$\alpha^2 = \sigma_n^2(\tau) / \sigma_n^2(\tau = 0) \quad (3.19)$$

Il en résulte que :

$$\begin{aligned} g_2(t, \tau) - 1 &\simeq c_I(t, \tau) - \alpha [n(t, \tau = 0) + n(t + \tau, \tau = 0)] / 2 \quad (3.20) \\ &= c_I(t, \tau) - [n(t, \tau = 0) + n(t + \tau, \tau = 0)] / 2 \times [\sigma_n(\tau) / \sigma_n(\tau = 0)] \end{aligned}$$

Ici, la déviation standard du bruit,  $\sigma_n(\tau)$ , est obtenue en appliquant le schéma d'extrapolation décrit au paragraphe 3.3, tandis que  $n(t, \tau = 0)$  et  $n(t + \tau, \tau = 0)$  sont donnés par l'équation (3.16) et  $\sigma_n(\tau = 0)$  est directement calculé à partir de  $n(t, \tau = 0)$ .

Nous avons testé l'équation (3.20) sur les données TRC d'une suspension de particules browniennes pour laquelle les fluctuations des  $c_I$  sont uniquement celles du bruit ( $c_I(t, \tau) = n(t, \tau) + \overline{c_I(t, \tau)}$ ) puis de la mousse pour laquelle les fluctuations des  $c_I$  contiennent à la fois la contribution de la dynamique du système et du bruit [ $c_I(t, \tau) = n(t, \tau) + g_2(t, \tau) - 1$ ].

La figure 3.11 a) présente les résultats concernant les particules browniennes. Le panneau supérieur montre une portion de  $c_I(t, \tau = 0)$  et de  $c_I(t, \tau = \tau_1)$ , avec  $\tau_1 = 0.5 \text{ sec} \ll \tau_s = 5.8 \text{ sec}$ . Les deux traces sont fortement corrélées, comme escompté si  $n(t, \tau = \tau_1) \approx n(t, \tau = 0)$ .  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  calculé selon l'équation (3.20) et correspondant à la ligne discontinue, est quasiment constant au cours du temps, résultat attendu pour une dynamique homogène, ce qui confirme l'efficacité de la méthode. Le panneau inférieur montre les PDF de  $c_I(t, \tau = \tau_1)$  (cercles rouges) et de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  (triangles bleus) calculées sur toute la durée de l'expérience. La correction de  $c_I(t, \tau = \tau_1)$  du bruit entraîne une diminution de la variance d'un facteur presque 100 (de  $3.0 \times 10^{-5}$  à  $3.9 \times 10^{-7}$ ). Les fluctuations résiduelles de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  découlent très probablement du bruit,  $\epsilon_p(t)$  déjà discuté au paragraphe 2.2.3 et dont la variance est estimée à  $3.9 \times 10^{-7}$ .

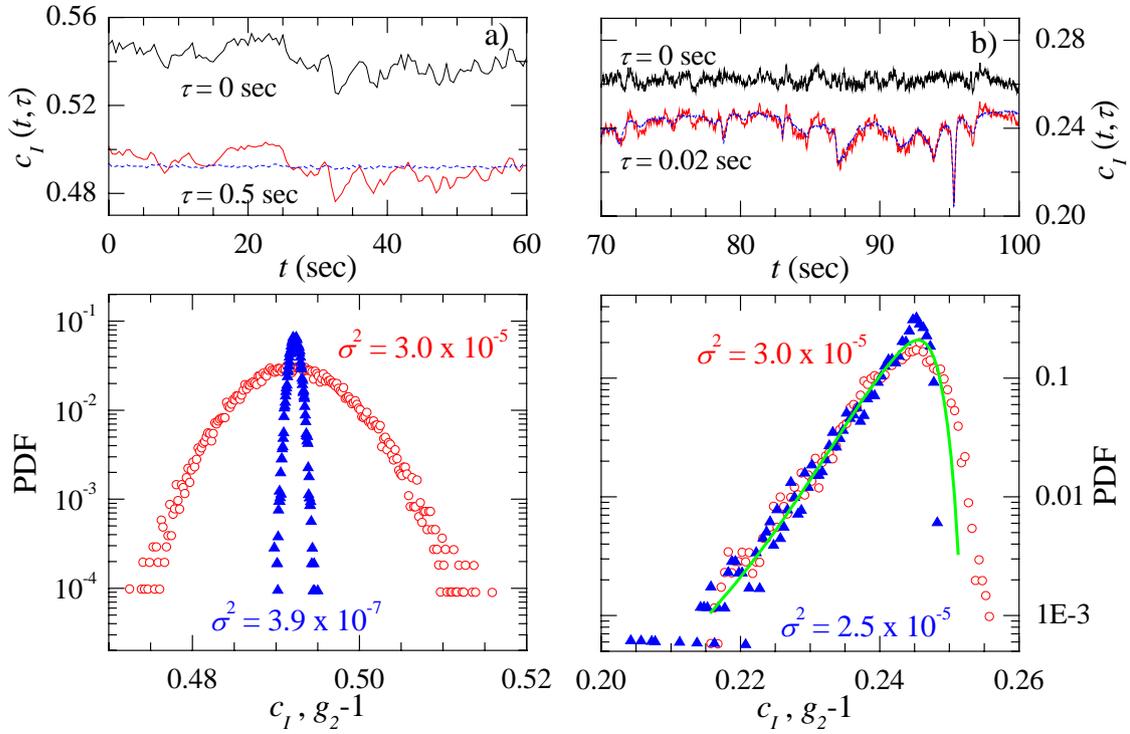


FIG. 3.11 – a) Données concernant les particules browniennes. Panneau supérieur :  $c_I(t, \tau = 0)$  et  $c_I(t, \tau_1 = 0.5 \text{ sec})$  mesurés dans le cas d'une suspension de particules browniennes pour laquelle le temps de relaxation de  $\overline{g_2} - 1$  est  $\tau_s = 5.8 \text{ sec}$ . La ligne discontinue est  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  obtenue en corrigeant, selon l'équation (3.20),  $c_I(t, \tau_1)$  de la contribution du bruit. Les données sont représentées sur une courte plage de temps de manière à mettre en évidence la forte corrélation entre les deux traces non corrigées. Panneau inférieur : PDF de  $c_I(t, \tau_1)$  (cercles rouges) et de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  (triangles bleus) obtenues sur toute la durée de l'expérience,  $T_{exp} = 10800 \text{ sec}$ . b) Données relatives à la mousse. Panneau supérieur :  $c_I(t, \tau = 0)$  et  $c_I(t, \tau_1 = 0.02 \text{ sec})$  mesurés dans le cas d'une mousse pour laquelle le temps de relaxation de  $\overline{g_2} - 1$  est  $\tau_s = 0.32 \text{ sec}$ . La ligne discontinue est  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  ; les données sont également représentées sur une courte plage de temps. Panneau inférieur : PDF de  $c_I(t, \tau_1)$  (cercles rouges) et de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  issues de la correction directe des degrés de corrélation temporels (triangles bleus) et de la correction de la PDF décrite au paragraphe 3.3.2 (courbe verte) ; ces dernières sont obtenues sur toute la durée de l'expérience,  $T_{exp} = 160 \text{ sec}$ .

Nous avons effectué le même type de traitement dans le cas de la mousse (figure 3.11 b). Le panneau supérieur contient une partie de  $c_I(t, \tau = 0)$  et de  $c_I(t, \tau = \tau_1)$ , avec  $\tau_1 = 0.02 \text{ sec} \ll \tau_s = 0.32 \text{ sec}$ . Cette fois-ci les deux signaux (le noir et le rouge) sont très faiblement corrélés puisque  $c_I(t, \tau = \tau_1)$  contient outre le bruit, les fluctuations intrinsèques qui sont indépendantes du bruit. La ligne bleue,  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$ , présente toujours les chutes confirmant le caractère intermittent de la dynamique de la mousse mais sans les petites fluctuations du bruit. Dans le panneau inférieur, les PDF de  $c_I(t, \tau = \tau_1)$  (cercles rouges) et de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  (triangles bleus) calculées à partir de la correction directe du degré de corrélation temporel et obtenues sur toute la durée de l'expérience, présentent une différence au niveau de la partie droite de la PDF, avec une chute beaucoup plus abrupte pour celle de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$ , d'où  $\sigma_{g_2}^2(\tau_1) = 2.5 \times 10^{-5} < \sigma_{c_I}^2(\tau_1) = 3.0 \times 10^{-5}$ . Un tel comportement a déjà été vérifié avec la PDF de  $g_2(t, \tau = \tau_1) - 1$  (courbe verte) issue de la correction détaillée au paragraphe 3.3.2. Cette procédure, beaucoup plus difficile à mettre en œuvre, semble moins efficace puisque la partie droite de la PDF est moins pentue. Néanmoins, il existe un accord satisfaisant entre les PDF corrigées par les deux différentes méthodes.

La figure 3.11 montre que si les deux conditions stipulées précédemment sont justifiées alors une correction immédiate des  $c_I$  du bruit est possible.

## 3.5 Artéfacts possibles dans les mesures de TRC

Les mesures TRC sont basées sur l'étude des fluctuations temporelles du degré de corrélation plutôt que sur la valeur moyenne de cette quantité. En conséquence, elles sont très sensibles aux sources de fluctuations parasites qui sont habituellement négligeables en diffusion dynamique de la lumière traditionnelle où seules les valeurs moyennes sont considérées. Nous concluons ce chapitre en discutant brièvement de quelques-unes de ces sources et en particulier de leurs effets sur les  $c_I$  afin de proposer des méthodes possibles pour détecter et éventuellement corriger ces artéfacts.

### 3.5.1 Instabilité de pointage du faisceau laser

Un exemple de  $c_I$  mesuré pour un champ speckle généré en géométrie de transmission par un verre dépoli est présenté figure 3.12 a).

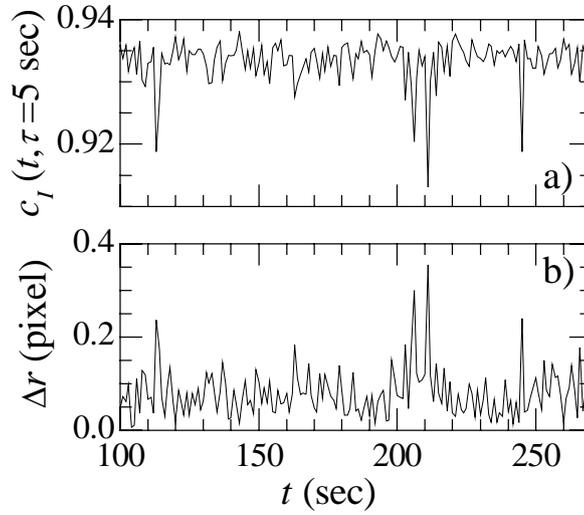


FIG. 3.12 – a)  $c_I(t, \tau)$  mesuré dans le cas d'un diffuseur statique, le verre dépoli, pour  $\tau = 5$  sec. b) déplacement  $\Delta r$ , mesuré par PIV, entre les paires d'images speckles utilisées pour calculer  $c_I(t, \tau)$  ci-dessus. Les chutes notables de  $c_I$  sont des artéfacts dus à de larges déplacements rigides des images speckles.

La dynamique de ce système est gelée et on s'attend à ce que  $c_I$  fluctue légèrement à cause du bruit électronique  $\epsilon_p(t)$  discuté au paragraphe 2.2.3. Or la trace  $c_I$  présente des chutes ponctuelles clairement visibles. Comme ces chutes sont assez rares, elles n'affectent pas de manière significative  $\overline{c_I}$  mais elles changent notablement la PDF et la seconde corrélation des  $c_I$ . Ainsi, nous serions tentés d'attribuer une dynamique intermittente si l'échantillon analysé était inconnu.

L'origine de cet artéfact est l'instabilité de pointage du faisceau laser qui se traduit par de petites variations de la direction de propagation du faisceau laser. Comme le champ speckle est centré autour de la direction de propagation, tout changement de direction du faisceau incident engendre un déplacement rigide de l'image speckle par rapport au détecteur de la CCD. Ainsi, l'intensité de chaque pixel varie, ce qui conduit à des chutes des  $c_I$ . Afin de prouver que ce mécanisme est effectivement responsable des chutes des  $c_I$ , nous avons montré sur la figure 3.12 b) le déplacement correspondant,  $\Delta r(t, \tau)$ , entre paires d'images enregistrées aux temps  $t$  et  $t + \tau$  et mesuré à l'aide de la vélocimétrie par image de particules (en anglais, Particle Imaging Velocimetry, PIV) [62]. Cette méthode fait appel à des techniques de cross-corrélation spatiales et permet de quantifier le mouvement rigide entre deux images avec une résolution sub-pixel. La comparaison des deux graphiques sur la figure 3.12 montre clairement que les larges chutes de  $c_I$  proviennent des importants déplacements rigides des images speckles.

A noter que les déplacements d'une fraction de pixel, correspondant à quelques microns, ont tout de même un impact sur les  $c_I$ . En conséquence, beaucoup de précautions doivent être prises concernant l'instabilité de pointage du faisceau laser sur les mesures TRC.

Différentes stratégies sont envisageables pour supprimer cet artéfact ou du moins pour mitiger son effet sur les données TRC.

L'impact de l'instabilité de pointage du faisceau peut être minimisé soit en réduisant le plus possible la distance entre le laser et l'échantillon, soit en délivrant le faisceau via une fibre optique. Dans ce dernier cas, l'instabilité de pointage du faisceau provoque des fluctuations de l'efficacité du couplage laser-fibre et donc de l'intensité incidente  $I_{in}$ . Comme les  $c_I$  sont normalisés par rapport à l'intensité instantanée moyennée sur les pixels [voir équation (2.1)], les fluctuations de  $I_{in}$  ont très peu d'effet.

De manière plus générale, des mesures de PIV peuvent également être entreprises pour corriger les déplacements rigides,  $\Delta r$ , des champs speckles. Celles-ci seraient par exemple obtenues en construisant une image speckle corrigée qui permettrait de déplacer de  $-\Delta r$  la seconde image de la paire utilisée pour calculer le  $c_I$ . Des techniques standard de traitement des images [63] peuvent être employées pour obtenir les déplacements sub-pixels.

Alternativement, nous pourrions exploiter le fait de la présence conjointe du déplacement rigide  $\Delta r$  et de l'évolution de l'image speckle due à la dynamique de l'échantillon. En effet, le degré de corrélation mesuré,  $c_{I,\text{meas}}$ , peut se mettre sous la forme :  $c_{I,\text{meas}}(t, \tau) = c_I(t, \tau) [g_{2,\text{sp}}(\Delta r) - 1]$  [64]. Ici,  $g_{2,\text{sp}}$  est la fonction d'auto-corrélation spatiale d'intensité normalisée de l'image speckle et  $c_I(t, \tau)$  est le degré de corrélation qui serait mesuré en l'absence de déplacement.

Outre l'instabilité de pointage, les variations de température sont souvent une source de fluctuations artéfactuelles des  $c_I$ .

### 3.5.2 Fluctuations de la température

Les fluctuations de température peuvent changer la direction de propagation de la lumière à cause des effets de réfraction car l'indice de réfraction,  $n_D$ , varie avec la température,  $T$ . A titre d'exemple, considérons une mesure de diffusion simple de la lumière à petits angles effectuée sur un échantillon aqueux contenu dans une cellule rectangulaire dont les parois d'entrée et de sortie sont perpendiculaires au faisceau incident (voir figure 3.13).

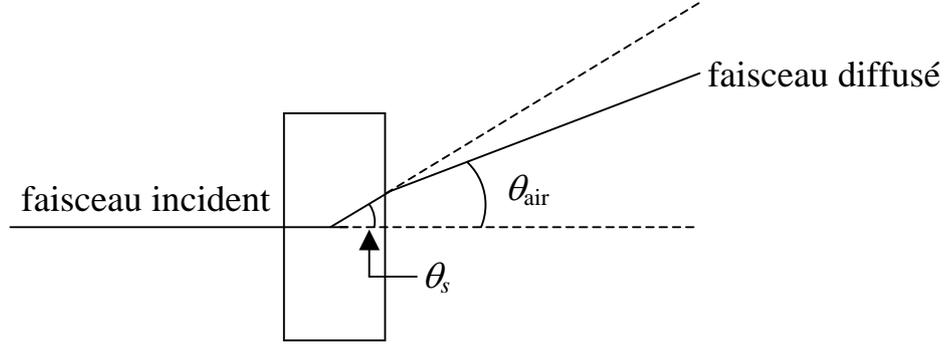


FIG. 3.13 – Schéma de diffraction d'un faisceau incident dans le cas d'une mesure de diffusion simple de la lumière à petits angles effectuée sur un échantillon aqueux contenu dans une cellule rectangulaire.  $\theta_s$  et  $\theta_{air}$  sont respectivement les angles de diffusion dans le solvant et dans l'air par rapport au faisceau incident.

La lumière diffusée à un angle  $\theta_s$ , par exemple égal à  $15^\circ$ , est réfractée à l'interface eau-air et sort à un angle donné par la loi de Snell :  $\theta_{air} = \arcsin(n_D \sin \theta_s)$ . Une fluctuation de la température  $\delta T$  induit une variation  $\delta \theta_{air}$  donnée par :

$$\begin{aligned} \delta \theta_{air} &= \frac{\partial \theta_{air}}{\partial n_D} \frac{\partial n_D}{\partial T} \delta T \\ &= \frac{\sin \theta_s \partial n_D / \partial T}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_s n_D^2}} \delta T \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{ rad}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

où nous avons choisi,  $n_D = 1.33$ ,  $\frac{\partial n_D}{\partial T} \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour l'eau et  $\delta T = 1 \text{ K}$ .

En général, la distance entre l'échantillon et la caméra CCD est au moins égale à 10 cm et la taille d'un pixel est à peu près  $10 \mu m$ . En conséquence, toute fluctuation  $\delta T = 1 \text{ K}$  provoque un déplacement du speckle associé à la direction  $\theta_s$  de l'ordre de  $2.8 \mu m$  (soit 0.28 pixel), ce qui est suffisant pour engendrer d'importantes chutes dans les  $c_I$ .

Un raisonnement analogue s'applique aussi aux cas de la diffusion simple de la lumière à grands angles et de la diffusion multiple. Il est donc très important de bien contrôler la température de l'échantillon, par exemple en utilisant un bain thermostaté. Il est aussi vivement recommandé d'enregistrer la température de l'échantillon ou du porte-échantillon au cours de l'expérience afin de comparer toute caractéristique suspecte des  $c_I$  au tracé de la température.

## Chapitre 4

# Corrélation spatio-temporelle de la dynamique

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>95</b>
<b>4.2</b>	<b>Description générale de la méthode</b>	<b>97</b>
<b>4.3</b>	<b>Diffusion de la lumière à grands angles résolue spatialement</b>	<b>99</b>
4.3.1	Description du dispositif	99
4.3.2	Traitement des images, calcul des $c_I$ et de la corrélation spatiale des $c_I$	102
4.3.3	Dynamique non corrélée spatialement : cas d'une suspension diluée de particules browniennes	105
4.3.4	Dynamique corrélée spatialement : cas d'un gel lamellaire	109
4.3.5	Correction du bruit statistique dans la corrélation spatiale des $c_I$	113
<b>4.4</b>	<b>Diffusion de la lumière à petits angles résolue spatialement</b>	<b>116</b>
4.4.1	Description du dispositif	116
4.4.2	Dynamique corrélée spatialement : cas d'un gel fractal colloïdal	119

---

## 4.1 Introduction

De nombreux travaux analytiques et numériques ont révélé une dynamique des systèmes vitreux proches de la transition vitreuse de nature coopérative et spatialement hétérogène [32, 34, 35, 38, 39, 40, 55, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Pour mettre en évidence ces deux propriétés, des corrélateurs à 4 points,  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$  (2 dans le temps et 2 dans l'espace), obtenus à partir d'une fonction de corrélation à deux temps, ont été établis dans les simulations d'un verre de Lennard-Jones pour pouvoir comparer pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  le changement des configurations séparées d'une distance  $\vec{r}$  [34, 35, 38]. La susceptibilité dynamique  $\chi_4(\Delta t)$  associée est définie comme l'intégrale sur tout le volume de  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$  [32, 34, 35, 38, 39, 40, 70] et correspond à la variance des fluctuations de la dynamique à deux temps. Elle quantifie à la fois l'hétérogénéité temporelle de la dynamique locale et la corrélation spatiale de la dynamique, ce qui permet de déterminer une longueur de corrélation dynamique, typiquement de une à dix particules dans les liquides surfondus [34, 35, 55, 66, 67, 68, 70, 71, 73, 74, 75]. Des études numériques ont montré que la taille des régions où se produisent des réarrangements corrélés devient de plus en plus grande avec le temps [32, 37], la fraction volumique [41] ou si la température diminue [34, 38, 39, 40, 74]. Ainsi, le nombre de régions dynamiquement indépendantes sondées dans le volume décroît, entraînant une augmentation de l'amplitude des fluctuations de la dynamique et donc de  $\chi_4(\Delta t)$ . Dans le prochain paragraphe, nous donnerons et expliquerons brièvement les expressions de  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$  et de  $\chi_4(\Delta t)$  utilisées dans ces simulations de manière à les adapter ensuite aux grandeurs mesurables en diffusion de la lumière.

Nous avons réalisé des expériences de diffusion de la lumière multispeckle pour suivre la dynamique de plusieurs systèmes avec une résolution temporelle mais moyennée dans l'espace (mousse [10], gel micellaire [24, 76], gel lamellaire [76] et gel fractal [42, 77]), grâce aux degrés de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau)$  obtenus en appliquant la méthode TRC [19] décrite au paragraphe 2.2.1. Dans tous les cas, les  $c_I(t, \tau)$  présentent de larges fluctuations (données non montrées) conduisant à des variances,  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$ , élevées et fortement "piquées" (voir graphique 4.1). Un comportement analogue a aussi été observé dans de nombreux travaux numériques [32, 34, 35, 37, 41, 39, 40, 68] ou lors de très récentes études sur les milieux granulaires [78]. Ces quatre systèmes que nous avons étudiés possèdent donc eux aussi une dynamique hétérogène causée par des réarrangements qui surviennent ponctuellement dans le temps.

Même si les fluctuations très importantes des  $c_I(t, \tau)$  suggèrent qu'il existe des corrélations spatiales de la dynamique à longue portée, nous voulons déterminer précisément la taille de ces régions spatialement corrélées, ce qui implique une mesure du corrélateur à 4 points,  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$ . Nous avons alors été amenés à modifier les dispositifs de diffusion de la lumière multispeckle existants (où chaque pixels mesure habituellement l'intensité diffusée par l'ensemble du volume diffusant) de sorte à pouvoir effectuer des mesures résolues spatialement et ainsi pouvoir accéder à  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$ .

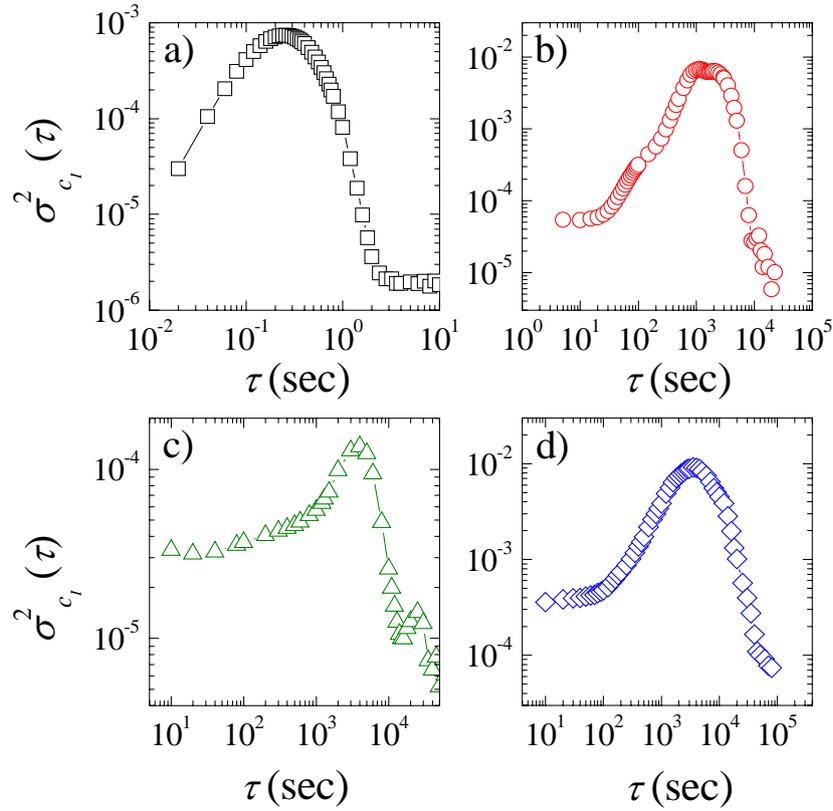


FIG. 4.1 –  $\sigma_{c_I}^2$  en fonction de  $\tau$  dans le cas d'une mousse (a) [10], d'un gel micellaire (b) [24, 76], d'un gel lamellaire (c) [76] et d'un gel fractal (d) [42, 77], obtenus en diffusion de la lumière multispeckle en champ lointain. La forme "piquée" et asymétrique des courbes prouve le caractère très hétérogène de la dynamique temporelle de ces systèmes "encombrés".

Après avoir brièvement introduit les quantités typiquement utilisées dans les travaux de simulation pour caractériser les hétérogénéités dynamiques, nous consacrons le reste du chapitre aux mesures de diffusion de la lumière résolue spatialement que nous avons effectuées.

Nous décrirons tout d'abord le dispositif à grands angles de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ). Nous expliciterons la façon dont les images speckles sont traitées pour calculer les degrés de corrélation d'intensité "locaux" et leur corrélation spatiale. Nous avons commencé par étudier une suspension diluée de particules browniennes. Les résultats ont permis de vérifier que sa dynamique est non corrélée spatialement. Nous avons ensuite étudié un gel lamellaire. Nous avons alors pu mettre en évidence la contribution du bruit de la mesure dans la corrélation spatiale des  $c_I$  "locaux" et montrer que la dynamique de ce système vitreux est corrélée à grandes distances. Enfin, dans une dernière partie, nous détaillerons un deuxième dispositif de diffusion de la lumière résolu spatialement et spécialisé pour des angles de diffusion plus petits ( $\theta \approx 6^\circ$ ) qui a permis d'accéder à la dynamique spatio-temporelle d'un gel fractal. De même que pour le gel lamellaire, la dynamique est fortement corrélée spatialement. Dans ce dernier cas, nous expliquerons le schéma correctif adopté pour supprimer la partie bruit dans la corrélation spatiale des  $c_I$ .

## 4.2 Description générale de la méthode

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les hétérogénéités de la dynamique de systèmes vitreux sont induites par des réarrangements ponctuels et corrélés sur une certaine distance. La seule façon de les quantifier est d'utiliser des fonctions de corrélation à 4 points telles que celles introduites par C. Dasgupta dans les simulations des liquides surfondus [79] et reprises ensuite par N. Lacevic [34, 35]. Dans ces travaux,  $N$  particules repérées par les vecteurs  $\vec{r}_i$  et de densité  $\rho(\vec{r}, \Delta t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\Delta t))$  occupent un volume  $V$ . Dans ces conditions, une première fonction de corrélation temporelle,  $Q(\Delta t)$ , a été définie pour comparer deux configurations du liquide séparées d'un temps  $\Delta t$ . Ainsi :

$$Q(\Delta t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N w(|\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(\Delta t)|) \quad (4.1)$$

Ici,  $w$  est une fonction égale à 1 si la séparation entre les particules  $i$  et  $j$  est inférieure à  $a$ , où  $a$  est une distance de l'ordre du diamètre des particules, et égale à 0 dans les autres cas. En conséquence,  $Q(\Delta t)$  est le nombre total de particules qui, pendant un temps  $\Delta t$ , ont été remplacées par une autre particule ou qui se sont déplacées d'une distance inférieure à  $a$ .

A partir de cette dernière expression, la fonction de corrélation à 4 points,  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$ , qui permet la comparaison de deux configurations du liquide séparées d'une distance  $\vec{r}$  pendant l'intervalle  $\Delta t$ , a été définie de la manière suivante :

$$g_4(\vec{r}, \Delta t) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{i,j,k,l} \delta(\vec{r} - \vec{r}_k(0) + \vec{r}_i(0)) w(|\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(\Delta t)|) \right. \\ \left. \times w(|\vec{r}_k(0) - \vec{r}_l(\Delta t)|) \right\rangle - \left\langle \frac{Q(\Delta t)}{N} \right\rangle^2 \quad (4.2)$$

Le premier terme de l'équation (4.2) est la fonction de corrélation de paire non nulle si la séparation entre les particules  $i$  et  $j$  et entre les particules  $k$  et  $l$  est plus petite que  $a$  et le second terme est la probabilité moyenne que deux particules soient séparées de  $a$ .

A partir de l'expression de  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$ , la susceptibilité dynamique,  $\chi_4(\Delta t)$ , est déduite :

$$\chi_4(\Delta t) = \beta \int g_4(\vec{r}, \Delta t) d^3\vec{r} = \frac{\beta V}{N^2} [\langle Q^2(\Delta t) \rangle - \langle Q(\Delta t) \rangle^2] \quad (4.3)$$

$\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $\langle \dots \rangle$  indique une moyenne d'ensemble.

Il est important d'observer que  $\chi_4$  dépend à la fois de la portée des corrélations spatiales de la dynamique et de l'amplitude des fluctuations temporelles de la dynamique locale. Pour mieux mettre en évidence ces deux termes, nous pouvons réécrire  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$  sous la forme [75] :

$$g_4(\vec{r}, \Delta t) = g_4(\vec{0}, \Delta t) C_r(\vec{r}, \Delta t), \quad (4.4)$$

où  $g_4(\vec{0}, \Delta t)$  caractérise les fluctuations temporelles de la dynamique locale et  $C_r(\vec{r}, \Delta t)$  est une fonction comprise entre 0 (pour  $r \rightarrow \infty$ ) et 1 (pour  $r = 0$ ) qui estime le degré de la corrélation spatiale de la dynamique locale.

La relation (4.3) devient alors :

$$\chi_4(\Delta t) = \beta g_4(\vec{0}, \Delta t) \int C_r(\vec{r}, \Delta t) d\vec{r} \quad (4.5)$$

Par analogie avec les expériences de diffusion de la lumière multispeckle,  $Q(\Delta t)$  correspond à  $c_I(t, \tau)$ ,  $\langle Q(\Delta t) \rangle$  à  $g_2(\tau) - 1$  et  $\chi_4(\Delta t)$  à  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$ . Dans ce chapitre, nous introduirons une quantité qui est équivalente à  $C_r(\vec{r}, \Delta t)$ . Pour ce faire, nous avons modifié le dispositif de diffusion de la lumière normalement utilisé de sorte à pouvoir calculer des degrés de corrélation  $c_I$  "locaux". Cela implique une résolution spatiale du dispositif. Pour satisfaire cette condition, il faut travailler en mode image.

Comme nous le détaillerons dans le prochain paragraphe, une lentille convergente, placée entre l'échantillon et la caméra CCD, doit être utilisée de manière à obtenir l'image du volume diffusant sur le détecteur. Avec ce schéma optique, une sous-région de l'image speckle correspond à une sous-région particulière du volume diffusant. Nous remarquons que cette relation est vérifiée uniquement dans le régime de diffusion simple, c'est-à-dire lorsque les photons, diffusés au plus une fois, proviennent d'un endroit bien spécifique du volume diffusant. La dynamique des systèmes faiblement diffusants, quantifiée par les degrés de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau)$ , peut donc être évaluée en différents endroits du volume diffusant ce qui permet à partir de cross-corrélation entre les  $c_I$  "locaux" de déduire des tailles de régions réarrangées. Par souci de clarté, nous appellerons cette nouvelle technique de diffusion de la lumière multispeckle résolue à la fois dans le temps et l'espace STRC (en anglais, Space and Time Resolved Correlation).

## 4.3 Diffusion de la lumière à grands angles résolue spatialement

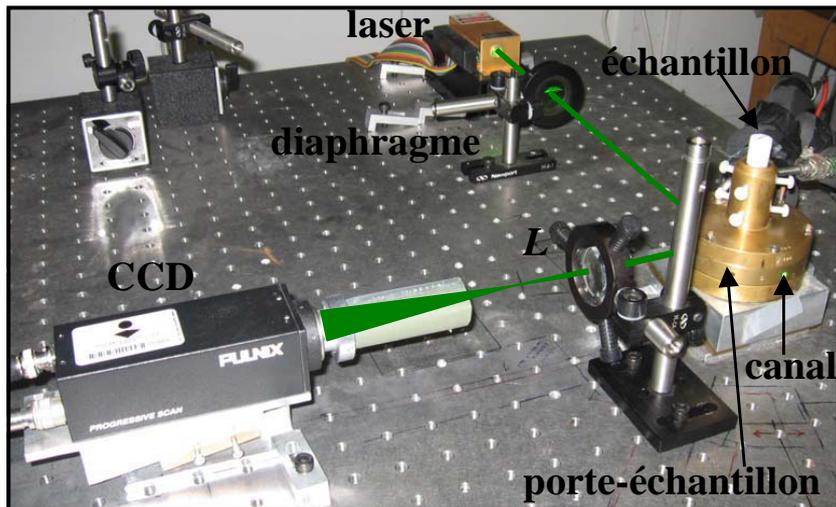
### 4.3.1 Description du dispositif

Les principaux éléments de ce montage, montrés figure 4.2 a), sont identiques à ceux de la diffusion de la lumière multispeckle à grands angles en champ lointain (figure 2.2).

Un laser YAG polarisé, de longueur d'onde 535 nm, de puissance 100 mW et de diamètre 1 mm passe tout d'abord à travers un diaphragme pour éliminer la lumière parasite avant d'être dirigé vers l'échantillon contenu dans une cellule cylindrique elle-même introduite dans un bloc de cuivre thermostaté à  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  et muni de plusieurs canaux, de diamètre 4 mm, permettant l'illumination du système par le faisceau incident et la collecte du faisceau diffusé à des angles spécifiques de diffusion  $\theta = 22.5^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  et  $120^\circ$ . Seule la lumière diffusée à  $\theta = 90^\circ$  (ou  $q \approx 166000 \text{ cm}^{-1}$ ) a été considérée lors des expériences réalisées en configuration spatiale. C'est pourquoi une lentille convergente  $L$ , de distance focale  $f = 60 \text{ mm}$ , est placée perpendiculairement à la lumière diffusée à  $\theta = 90^\circ$  pour faire l'image du volume diffusant sur la caméra CCD, positionnée de sorte à obtenir une taille de speckle de l'ordre de 4-5 pixels attestant d'une bonne statistique puisque les images speckles contiennent au minimum 594 (horizontal)  $\times$  103 (vertical) pixels. Compte tenu de la taille relativement petite du volume diffusant ( $\sim 4 \text{ mm}$  en horizontal  $\times$   $\sim 1 \text{ mm}$  en vertical), toute la plage du détecteur, dont les dimensions sont 640 (horizontal)  $\times$  484 (vertical) pixels, n'a pu être utilisée.

50 images par seconde peuvent être au maximum transférées et stockées en temps réel sur un PC possédant un processeur Intel(R)Xeon Pentium cadensé à 2.8 GHz.

a)



b)

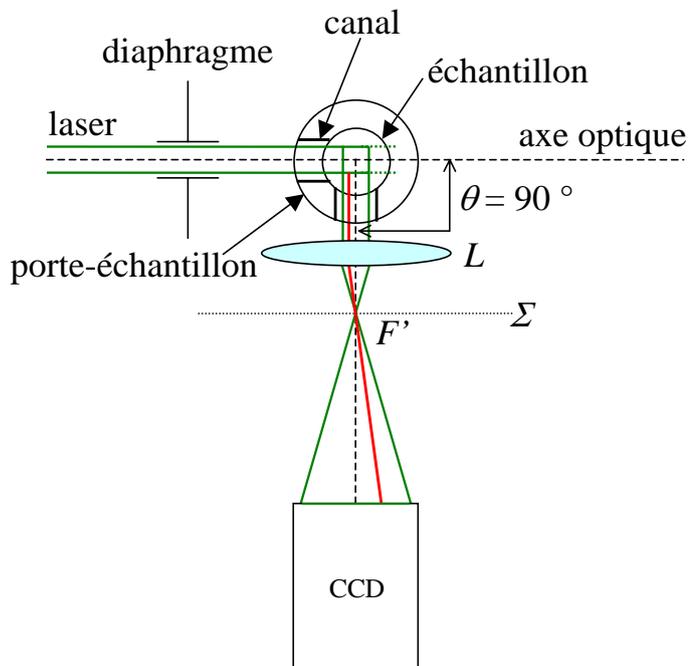


FIG. 4.2 – a) Photo du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle résolu spatialement pour un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$  (ou  $q \approx 166000 \text{ cm}^{-1}$ ). b) Schéma du dispositif a) mettant en évidence le chemin du faisceau diffusé. La lentille  $L$  permet de faire l'image du volume diffusant sur la caméra CCD.

La lentille  $L$  dans le dispositif de diffusion de la lumière à grands angles résolu spatialement permet de faire l'image du volume diffusant sur la caméra CCD. Ainsi, comme le montre la figure 4.2 b), chaque speckle d'une image est le résultat de l'interférence des photons diffusés dans une région bien particulière du volume diffusant. Cet élément optique entraîne un grandissement qu'il faut au préalable déterminer afin de connaître la relation qui existe entre le volume diffusant et l'image speckle. Pour ce faire, nous avons utilisé une grille de référence de format  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  et constituée de carrés unitaires de format  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  (voir figure 4.3 a). Cette grille, imprimée sur une feuille blanche, est collée sur un support cylindrique puis elle est introduite dans une cellule remplie d'eau de sorte à se rapprocher au mieux des conditions des mesures pour lesquelles le solvant utilisé est typiquement de l'eau. Déposée parallèlement à la lentille  $L$  dans le bloc de cuivre, elle est illuminée avec une diode. Son image est alors recueillie en réflexion sur l'ensemble du détecteur de la caméra CCD (figure 4.3 b). La figure 4.3 b) met en évidence une distorsion de cette image dans le plan horizontal qui est induite par la surface courbée de la cellule. En l'occurrence, le grandissement horizontal et vertical est différent. La taille d'un pixel est de  $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ , celle de l'image de la grille sur la CCD est de  $5.76$  (horizontal)  $\times$   $4.356$  (vertical)  $\text{mm}^2$  et cette dernière contient environ  $4.2$  (horizontal)  $\times$   $4$  (vertical) carreaux unitaires. En conséquence, le grandissement de la lentille est approximativement de  $2.7$  (horizontal)  $\times$   $2.2$  (vertical).

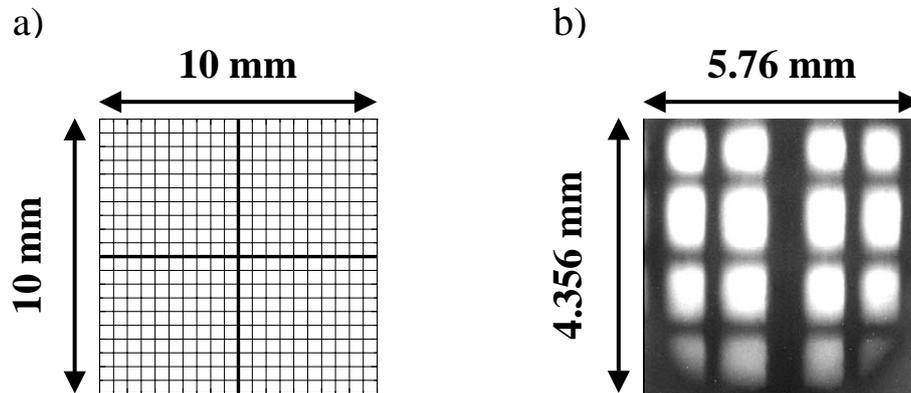


FIG. 4.3 – a) Grille de référence, de format  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  et constituée de carrés unitaires de format  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ , utilisée pour l'étalonnage du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle résolu spatialement à  $\theta=90^\circ$ . b) Image de la grille de référence de dimensions  $5.76$  (horizontal)  $\times$   $4.356$  (vertical)  $\text{mm}^2$  et contenant environ  $4.2$  (horizontal)  $\times$   $4$  carreaux unitaires. Le grandissement de la lentille est d'environ  $2.7$  (horizontal)  $\times$   $2.2$  (vertical).

### 4.3.2 Traitement des images, calcul des $c_I$ et de la corrélation spatiale des $c_I$

Le dispositif de diffusion de la lumière multispeckle résolu spatialement et décrit au paragraphe 4.3.1, permet de faire l'image du volume diffusant sur la caméra CCD. Le schéma optique associe chaque sous-région du volume diffusant à une sous-région du détecteur de la caméra CCD. Afin de conserver cette connection, chaque image est subdivisée en différentes régions d'intérêt (ROI) de même taille (voir figure 4.4) et leur centre est repéré par le vecteur position  $\vec{r}^I$ . Pour chaque ROI, les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I)$  sont calculés en appliquant la méthode de la TRC explicitée au paragraphe 2.2.1 [19]. De ce fait, il est possible de suivre la dynamique locale d'un système grâce aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I)$ . Il faut tout même préciser que le calcul des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I)$  doit se faire sur des ROI suffisamment grands pour contenir assez de speckles et obtenir ainsi une statistique convenable. Typiquement, les dimensions des ROI dans le référentiel de l'échantillon sont au moins de l'ordre  $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} = 0.04 \text{ mm}^2$ ; celles des volumes diffusants correspondant aux ROI dans la direction perpendiculaire au plan de l'image sont d'environ  $0.04 \text{ mm}^2 \times 0.8 \text{ mm} = 0.032 \text{ mm}^3$ , où la valeur 0.8 mm est l'épaisseur du faisceau laser.

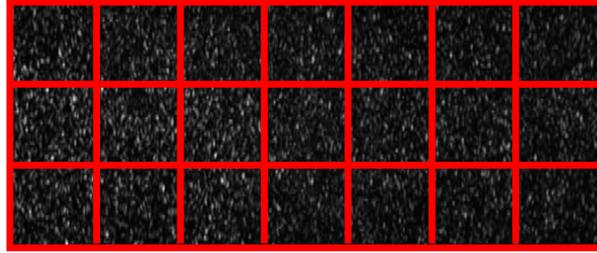


FIG. 4.4 – Image speckle issue du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à  $\theta=90^\circ$  résolu spatialement, obtenue lors d'une expérience avec des particules browniennes. La configuration expérimentale permet d'associer chaque sous-région du volume diffusant à une sous-région du détecteur de la caméra CCD. De ce fait, l'image est subdivisée en différentes régions d'intérêt (ROI) de même taille dans lesquelles sont calculés les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I)$ .

La figure 4.5 présente les degrés de corrélation d'intensité pour un retard  $\tau = 1000$  sec, calculés dans deux ROI juxtaposés verticalement et distants de  $r \approx 0.26 \text{ mm}$  ( $r$  étant exprimé dans le référentiel du volume diffusant) dans le cas d'une expérience avec une phase lamellaire de surfactants que nous détaillerons au paragraphe 4.3.4.

Ces degrés de corrélation sont notés  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  et  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  et sont décalés selon l'axe des ordonnées de manière à les distinguer. Ces deux courbes, très fluctuantes dans le temps, ont une allure similaire caractérisée par de nombreuses chutes qui se produisent au même moment. La dynamique locale<sup>5</sup> de ce système dans ces deux ROI est donc quasiment identique.

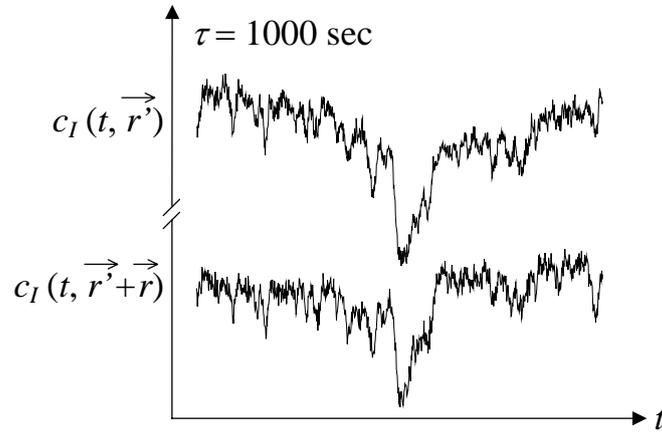


FIG. 4.5 – Degrés de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  et  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  en fonction de  $t$  calculés dans deux ROI distants de  $r \approx 0.26$  mm et pour un retard  $\tau = 1000$  sec dans le cas d'une expérience avec une phase lamellaire de surfactants.

En référence aux travaux de Lacevic présentés au paragraphe 4.2 [34, 35], une façon de quantifier la corrélation spatiale de la dynamique locale est d'utiliser la fonction de corrélation à 4 points  $g_4(\vec{r}, \Delta t)$  ou plus simplement  $C_r(\vec{r}, \Delta t)$  qui est aussi une fonction de corrélation spatiale variant entre 0 et 1. Cette dernière quantité correspond à un coefficient de régression linéaire particulièrement adapté pour comparer deux  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  issus de deux ROI espacés de  $\vec{r}$ . Nous l'appellerons  $C_{r, c_I}(\vec{r}, \tau)$  et la définissons de la manière suivante :

$$C_{r, c_I}(\vec{r}, \tau) = \left\langle \frac{[c_I(t, \tau, \vec{r}^j) - \overline{c_I(t, \tau, \vec{r}^j)}][c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r}) - \overline{c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})}]}{\sqrt{\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j)\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j + \vec{r})}} \right\rangle_{\vec{r}^j} \quad (4.6)$$

$\overline{\dots}$  est une moyenne temporelle,  $\langle \dots \rangle_{\vec{r}^j}$  est une moyenne sur tous les choix possibles de paire de ROI séparés d'une distance  $\vec{r}$ ,  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j)$  et  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  sont respectivement les variances de  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  et de  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  calculées dans deux ROI distants de  $\vec{r}$ .

<sup>5</sup>Il est important de noter que si la TRC est appliquée dans toute l'image speckle, les  $c_I$  correspondent à ceux habituellement calculés et donnent une information sur la dynamique globale du système.

La soustraction de la moyenne temporelle des  $c_I$  au numérateur et la normalisation de l'équation (4.6) permettent de s'affranchir de la valeur absolue des  $c_I$  et de l'amplitude des fluctuations et donc de prendre en compte seulement la forme des  $c_I$ . En outre,

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow 0} C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) = 1 \quad (4.7) ; \quad \lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) = 0 \quad (4.8)$$

Nous avons également fait l'hypothèse que les  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau)$  sont isotropes. Donc pour des raisons de symétrie, nous avons moyenné cette quantité sur tous les  $\vec{r}$  de même norme et d'orientations différentes. Nous avons ainsi obtenu :

$$C_{r,c_I}(r, \tau) = \langle C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) \rangle_r \quad (4.9)$$

Nous avons aussi moyenné les  $C_{r,c_I}$  issus des  $r$  tel que  $(n - 1/2)r_{\min} \leq r \leq (n + 1/2)r_{\min}$  ( $n$  est un nombre entier et  $r_{\min}$  est la plus petite dimension du ROI) de sorte à limiter les points sur les courbes. Toutefois, il est important de noter qu'aux grandes valeurs de  $r$  les moyennes s'effectuent sur peu de  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  ce qui conduit à des incertitudes non négligables.

### Résumé :

Pour étudier la dynamique de systèmes mous avec une résolution spatiotemporelle, nous avons développé un dispositif de diffusion de la lumière multispeckle en mode "image". En sélectionnant un angle de diffusion spécifique ( $\theta = 90^\circ$ ) et un échantillon faiblement diffusant, une région de l'image speckle (ROI) peut être associée à une région du volume diffusant.

En appliquant la méthode TRC [19] dans plusieurs ROI, nous avons pu obtenir la dynamique locale du système grâce aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}^l)$ . Nous avons également défini le coefficient de régression linéaire,  $C_{r,c_I}(r, \tau)$ , des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^l)$  locaux tel que  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) = 1$  si la dynamique est parfaitement corrélée et  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) = 0$  si la dynamique n'est absolument pas corrélée. Ce coefficient permet en particulier de déterminer une échelle de longueur où les réarrangements sont spatialement corrélés.

### 4.3.3 Dynamique non corrélée spatialement : cas d'une suspension diluée de particules browniennes

Dans un premier temps, il a été nécessaire de tester cette technique de diffusion de la lumière multispeckle résolue spatialement mais aussi la méthode de traitement des images et des  $c_I$ . Nous avons alors commencé par étudier un système connu, à savoir une suspension diluée de particules browniennes dont la dynamique n'est pas corrélée spatialement.

Comme dans le chapitre 2, les particules sont des sphères de polystyrène de rayon  $a = 265$  nm, suspendues dans un mélange d'eau et de glycérol ( $w_{H_2O}/w_{glycerol} = 9.3 \cdot 10^{-3}$  en poids). La température de l'échantillon est de  $15$  °C et la durée de l'expérience de 18000 sec.

#### 4.3.3.1 Mesures résolues spatialement des degrés de corrélacion d'intensité

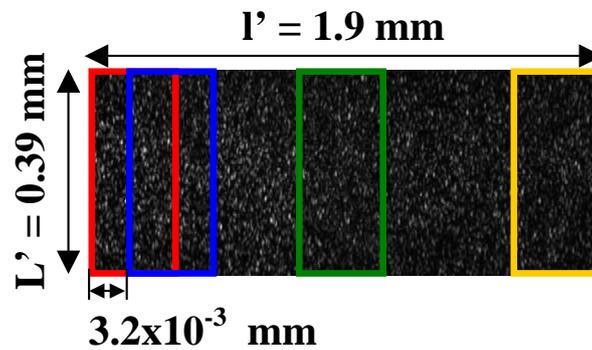


FIG. 4.6 – Image speckle [ $l' = 1.9$  mm (horizontal)  $\times$   $L' = 0.39$  mm (vertical)] issue du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à grands angles résolue spatialement obtenue lors d'une expérience avec des particules browniennes. Représentation de quelques ROI, de longueur  $L$  identique à celle de l'image  $L'$ , ce qui permet seulement des décalages horizontaux. Le décalage entre 2 ROI consécutifs est de  $3.2 \times 10^{-3}$  mm.

Pour cette expérience, le grandissement est d'environ 2.8 (horizontal)  $\times$  2.3 (vertical) ce qui permet de déduire la cote des images speckles dans le référentiel du volume diffusant qui est de  $l' = 1.9$  mm (horizontal)  $\times$   $L' = 0.39$  mm (vertical) (voir figure 4.6).

Dans le but de connaître l'influence de la taille du ROI sur les  $C_{r,c_I}(r, \tau)$ , deux familles différentes de ROI (exprimées toujours dans le référentiel du volume diffusant) ont été considérées. Les ROI de la première catégorie (ROI<sub>1</sub>) mesurent  $l = 0.032$  mm (horizontal)  $\times$   $L = 0.39$  mm (vertical) et ceux de la deuxième catégorie (ROI<sub>2</sub>) mesurent  $l = 0.32$  mm (horizontal)  $\times$   $L = 0.39$  mm (vertical). Dans les deux cas, les ROI ont la même hauteur que l'image speckle ( $L' = L$ ). De ce fait, seuls des décalages horizontaux sont permis. Les ROI sont localisés dans toute l'image speckle. Le premier ROI est situé à l'extrémité gauche de l'image et les autres sont définis en imposant un espacement horizontal entre deux ROI consécutifs de  $3.2 \times 10^{-3}$  mm afin que certains d'entre eux se chevauchent.

Nous avons tout d'abord calculé les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  dans tous les ROI disponibles. La figure 4.7 présente deux degrés de corrélation "locaux",  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  et  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  pour un retard  $\tau = 0.5$  sec et sur une plage de 100 sec, estimés dans deux ROI<sub>1</sub> distincts, c'est-à-dire lorsque  $r \approx 0.064$  mm. L'allure générale est identique à celle des  $c_I(t, \tau)$  de la figure 2.5 obtenus lors d'une expérience de diffusion de la lumière multispeckle en champ lointain et pour  $\theta = 90^\circ$ .

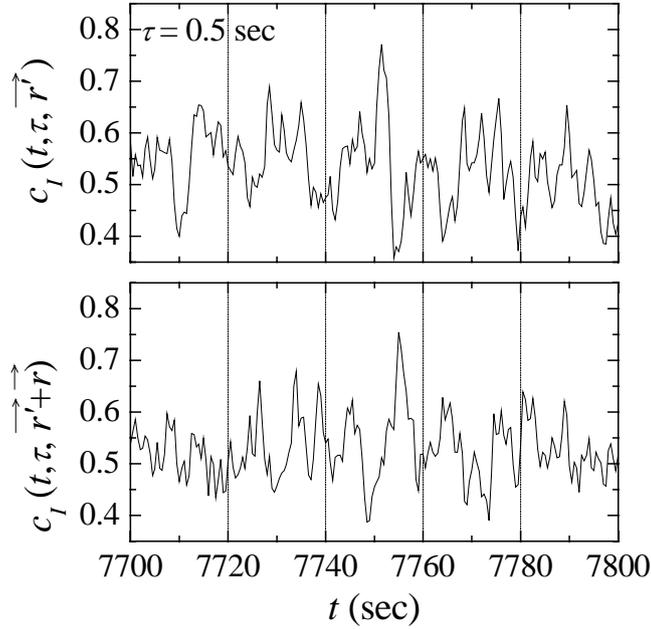


FIG. 4.7 – Degrés de corrélation d'intensité,  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  (panneau supérieur) et  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j + \vec{r})$  (panneau inférieur) en fonction de  $t$  et pour  $\tau = 0.5$  sec, calculés dans deux ROI<sub>1</sub> [ $l = 0.032$  mm (horizontal)  $\times$   $L = 0.39$  mm (vertical)] distants de  $r \approx 0.064$  mm et obtenus lors d'une expérience STRC avec une suspension diluée de particules browniennes.

Les degrés de corrélation d'intensité possèdent de petites fluctuations temporelles symétriques autour de leur valeur moyenne qui sont attribuées au bruit statistique dû au nombre limité de pixels de la caméra CCD (voir chapitre 2). L'une des principales propriétés du bruit est son caractère aléatoire qui ici est mis en évidence par l'apparition de pics à des temps différents des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  issus des 2 ROI<sub>1</sub> comparés. La dynamique locale instantanée, mesurée par les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$ , est donc différente suivant le ROI considéré et ceci va être vérifié à l'aide du calcul de  $C_{r,c_I}(r, \tau)$ .

#### 4.3.3.2 Corrélation spatiale de la dynamique

Nous avons utilisé successivement les expressions (4.6) et (4.9) pour calculer sur toute la durée de l'expérience (10800 sec) et à  $\tau = 0.5$  sec, la corrélation spatiale des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  des ROI<sub>1</sub> et des ROI<sub>2</sub>. La figure 4.8 montre les  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  obtenus les ROI<sub>2</sub>.

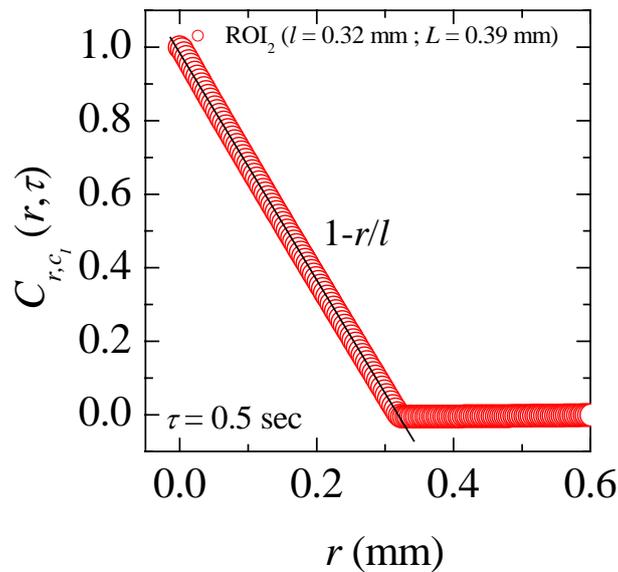


FIG. 4.8 –  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  en fonction de  $r$  pour  $\tau=0.5$  sec, calculés à partir des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  des ROI<sub>2</sub> dans le cas des particules browniennes. Si  $0 \text{ mm} \leq r \leq 0.32 \text{ mm}$ , les ROI<sub>2</sub> se recouvrent partiellement et  $C_{r,c_I}(r, \tau) \simeq 1-r/l$ ; si  $r > 0.32 \text{ mm}$ ,  $C_{r,c_I}(r, \tau) \simeq 0$ .

Deux tendances se dégagent : si  $0 \text{ mm} \leq r \leq 0.32 \text{ mm}$ ,  $C_{r,c_I}(r, \tau) \simeq 1 - r/l$  et si  $r > 0.32 \text{ mm}$ ,  $C_{r,c_I}(r, \tau) \simeq 0$ . Lorsque les deux ROI<sub>2</sub> comparés se chevauchent, soit pour des distances  $r$  plus petites que la largeur  $l$  (0.32 mm) des ROI<sub>2</sub>, les pixels en commun induisent une contribution parfaitement corrélée égale à 1 et les autres une contribution absolument non corrélée et donc nulle. C'est pourquoi,  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  est proportionnel à la fraction de recouvrement des deux ROI<sub>2</sub> considérés.

En revanche, à partir du moment où les ROI<sub>2</sub> sont clairement distincts, c'est-à-dire pour  $r > l$ , la propriété aléatoire du bruit caractérisée par des fluctuations des  $c_I$  indépendantes dans le temps mais aussi dans l'espace, entraîne  $C_{r,c_I}(r, \tau) \simeq 0$ .

Dans le but de comparer les résultats issus des ROI<sub>1</sub> et ROI<sub>2</sub>, nous avons divisé  $r$  par  $l$  ce qui conduit à la quantité  $C_{r,c_I}(r/l, \tau)$  (voir figure 4.9).

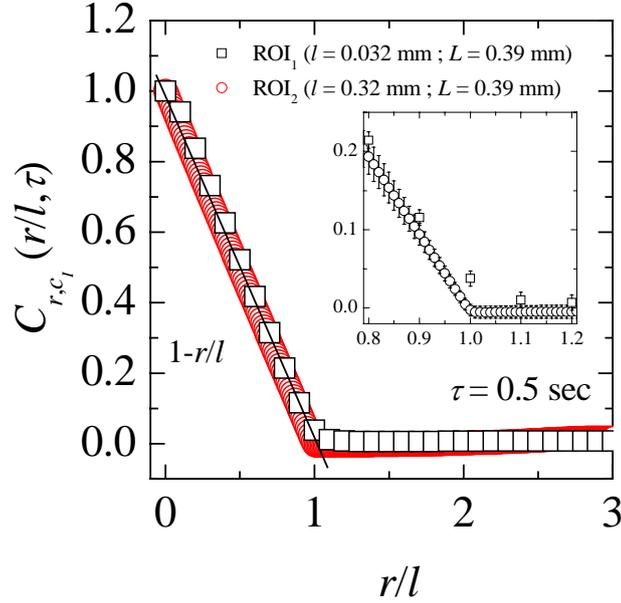


FIG. 4.9 –  $C_{r,c_I}(r/l, \tau)$  en fonction de  $r/l$  pour  $\tau=0.5$  sec, calculés à partir des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  des ROI<sub>1</sub> (carrés) et des des ROI<sub>2</sub> (cercles) dans le cas des particules browniennes. Si  $r/l \leq 1$ ,  $C_{r,c_I}(r/l, \tau) \simeq 1 - r/l$  et si  $r/l > 1$ ,  $C_{r,c_I}(r/l, \tau) \simeq 0$ . Encart : mêmes données représentées dans l'intervalle  $0.8 \leq r/l \leq 1.2$ .

Quelles que soient les dimensions des ROI, nous retrouvons les deux comportements mentionnés précédemment (si  $r/l \leq 1$ ,  $C_{r,c_I}(r/l, \tau) \simeq 1 - r/l$  et si  $r/l > 1$ ,  $C_{r,c_I}(r/l, \tau) \rightarrow 0$ ).

Observons plus attentivement la région autour de  $r/l = 1$  (encart de la figure 4.9), c'est-à-dire lorsque les deux ROI comparés sont juxtaposés. Les speckles, de taille environ égale à 5 pixels et situés dans la zone où les ROI sont joints, engendrent une corrélation partielle des valeurs d'intensité et donc des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  calculés dans les deux ROI. Cette contribution est encore plus importante si le ROI est de faible dimension car les pixels à la frontière des 2 ROI, qui sont fortement corrélés, représentent une fraction d'autant plus grande que le nombre total de pixels utilisés pour calculer les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^i)$  est petit. C'est pourquoi  $C_{r,c_I}(r/l = 1, \tau)$  est légèrement supérieur à 0 et reste plus élevé dans le cas des ROI<sub>1</sub>.

En conséquence, il est impératif d'imposer un espacement entre deux ROI voisins d'au moins 5 pixels afin d'éviter une corrélation spatiale provoquée uniquement par le chevauchement d'un speckle dans ces deux zones. Cette condition a été prise en compte lors de l'étude de la dynamique du gel lamellaire et du gel fractal présentée dans la suite.

**Résumé :**

L'étude de la suspension diluée de particules browniennes par STRC a permis de montrer que les fluctuations temporelles du bruit statistique sont spatialement non corrélées.

### 4.3.4 Dynamique corréllée spatialement : cas d'un gel lamellaire

Nous avons décidé d'étudier par STRC un gel de vésicules multilamellaires qui possède d'importantes fluctuations dans la dynamique, caractéristiques communes à de nombreux matériaux vitreux encombrés (voir partie introductive de ce chapitre). Nous voulons comprendre en effet, l'origine de ces hétérogénéités, à savoir si ces dernières proviennent de mouvements locaux ou étendus des vésicules.

#### 4.3.4.1 Le système

La phase lamellaire est constituée de bicouches composées d'un mélange de chlorure de cetylpyridinium (CpCl) et d'octanol (Oct) (de fraction massique  $m_{\text{CpCl}}/m_{\text{Oct}}=0.95$ ), dilué dans de la saumure ( $[\text{NaCl}]=0.2 \text{ M}$ ) à une fraction massique de 16% [80]. La périodicité smectique des lamelles, mesurée en diffusion neutronique et en rayons X, est de 13 nm [81, 82]. Ces bicouches sont décorées par un copolymère amphiphile, le F68 [(EO)<sub>76</sub> – (PO)<sub>29</sub> – (EO)<sub>76</sub>, où EO est l'oxyde d'éthylène et PO est l'oxyde de propylène] conduisant à la formation d'un gel de vésicules multilamellaires empilées [81, 82, 83]. La figure 4.10 est une image obtenue en microscopie optique de ce gel mis en contact avec du solvant. A l'interface gel/solvant, des vésicules se détachent ce qui permet de mettre en évidence une distribution en taille des vésicules relativement étroite (diamètre  $\approx 5.0 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ) [80].

Les expériences de diffusion de la lumière sont réalisées avec des échantillons ayant subi une trempe de 4 à 20 °C. L'âge 0 est choisi lorsque l'intensité diffusée se stabilise, c'est-à-dire à partir du moment où la température ne varie plus.

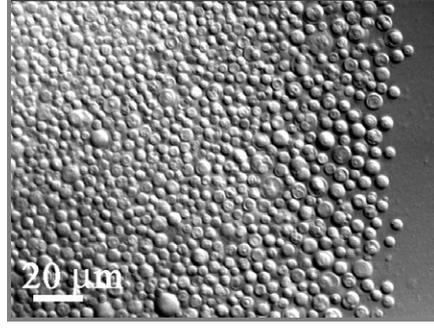


FIG. 4.10 – Image, obtenue en microscopie optique, du gel lamellaire (à gauche) en contact avec du solvant (à droite) montrant une distribution en taille des vésicules relativement étroite (diamètre  $\approx 5.0 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ) à l'interface gel/solvant. D'après la référence [80].

#### 4.3.4.2 Mesures résolues spatialement des degrés de corrélation d'intensité

L'originalité de cette technique, décrite au paragraphe 4.3.1, est l'utilisation d'une lentille qui fait l'image du volume diffusant sur la caméra CCD. Cet élément optique induit, lors de l'expérience avec le gel lamellaire, un grandissement (déterminé à l'aide de la grille de référence figure 4.3 a) d'environ  $2.67$  (horizontal)  $\times$   $2.18$  (vertical). La taille des images speckles dans le référentiel du volume diffusant est alors de  $L' = 1.84 \text{ mm} \times l' = 0.52 \text{ mm}$ . Les mesures sont effectuées à  $20^\circ\text{C}$  et sur une période de  $84700 \text{ sec}$ .

Nous avons utilisé la méthode explicitée au paragraphe 4.3.2 pour traiter les images. Ces dernières sont divisées en sous régions, les ROI, comme le montre la figure 4.4. Ainsi des décalages  $\vec{r}'$  à la fois horizontaux et verticaux sont possibles. Deux dimensions de ROI, définis également dans le référentiel du volume diffusant, ont été choisies : les ROI<sub>1</sub> de taille  $0.13 \text{ mm} \times 0.13 \text{ mm}$  et les ROI<sub>2</sub> de taille  $0.26 \text{ mm} \times 0.26 \text{ mm}$ . Pour chaque ROI, nous avons calculé les  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$ . La figure 4.11 correspond aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  pour quelques retards  $\tau$  (1000, 5000, 10000 et 20000 sec) obtenus dans un ROI<sub>2</sub> et sur toute la plage de l'expérience ( $T_{\text{exp}} = 184700 \text{ sec}$ ). Ces degrés de corrélation très fluctuants présentent de nombreuses chutes ponctuelles ce qui est en adéquation avec les valeurs élevées des  $\sigma_{c_I}^2$  présentées figure 4.1 c) et calculées sans résolution spatiale. De plus, les valeurs de  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  à un retard  $\tau$  fixé augmentent au cours du temps, surtout au début de l'expérience, en raison du ralentissement de la dynamique (vieillessement).

Cette tendance à la croissance, commune aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  calculés pour tous les ROI, induit de la corrélation lors du calcul de  $C_{r, c_I}(r, \tau)$  qui est alors surestimé. Pour corriger cette contribution due au vieillissement, nous avons successivement retranché aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  des ajustements linéaires des  $c_I(t, \tau)$  calculés sur toute l'image speckle et ajouté les valeurs moyennes des  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  des ROI; en effet, nous supposons que le vieillissement est homogène dans tout le volume diffusant. Nous avons effectué cette opération sur la période temporelle de 40000 sec, délimitée par deux lignes verticales sur la figure 4.11 a). Nous avons présenté les résultats sur la figure 4.11 b) qui permettent d'approuver cette procédure puisque les  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  fluctuent désormais autour de leur valeur moyenne. C'est donc à partir de ces degrés de corrélation que les  $C_{r, c_I}(r, \tau)$  ont été déduits.

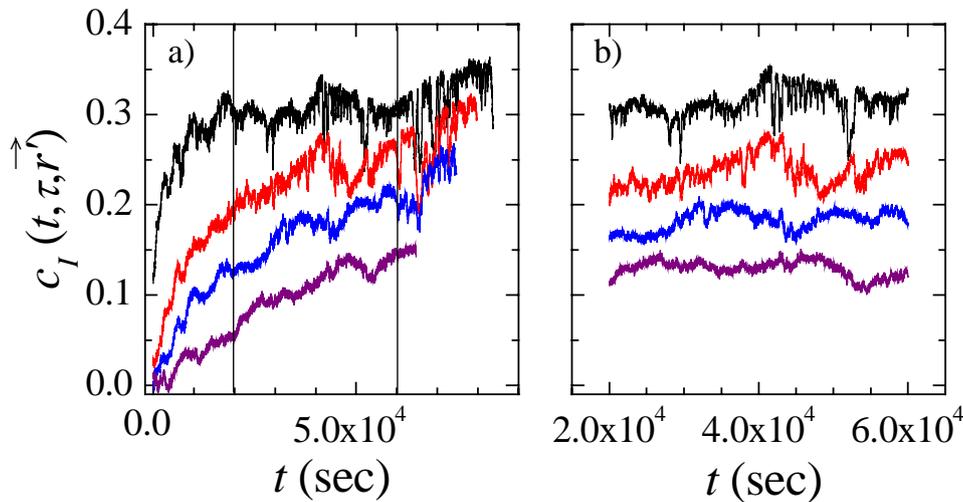


FIG. 4.11 – a) Degrés de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  en fonction de  $t$  calculés dans un ROI<sub>2</sub> (dimensions : 0.26 mm × 0.26 mm) sur toute la plage de l'expérience ( $T_{exp} = 84700$  sec) dans le cas du gel lamellaire. De haut en bas  $\tau = 1000, 5000, 10000$  et 20000 sec. b) Degrés de corrélation d'intensité obtenus après avoir supprimé la tendance linéaire des  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  a) dans l'intervalle  $20000 \text{ sec} \leq t \leq 60000 \text{ sec}$ ; ces derniers ont été utilisés dans le calcul des  $C_{r, c_I}(r, \tau)$ .

#### 4.3.4.3 Corrélation spatiale de la dynamique

A partir des équations (4.6) et (4.9), les  $C_{r, c_I}(r, \tau)$  ont été calculés pour un retard  $\tau$  de 1000 sec et deux tailles de ROI. La figure 4.12 est une représentation des  $C_{r, c_I}(r, \tau)$ , symbolisés par des carrés dans le cas des ROI<sub>1</sub> et par des cercles dans le cas des ROI<sub>2</sub>, en fonction de  $r$ , compris entre 0 et 1.7 mm.

Quelles que soient les dimensions des ROI, ces quantités sont à l'origine égales à 1, valeur imposée dans la relation (4.9), puis chutent brutalement à partir de  $r > 0$  pour atteindre, aux incertitudes expérimentales près, un plateau qui s'étend sur toute la plage  $r \neq 0$  disponible. Nous définissons la hauteur de ce plateau comme la valeur moyenne des  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  en excluant le point  $r = 0$  mm. Elle est égale à  $0.20 \pm 0.03$  si nous considérons les ROI<sub>1</sub> et à  $0.46 \pm 0.06$  s'il s'agit des ROI<sub>2</sub>. Ces deux résultats ont été obtenus à partir des mêmes images speckles, la seule différence étant le nombre de pixels,  $N$ , avec lesquels les  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  sont calculés. Cette différence n'est donc pas physique mais provient de la façon dont sont calculés les  $C_{r,c_I}(r, \tau)$ .

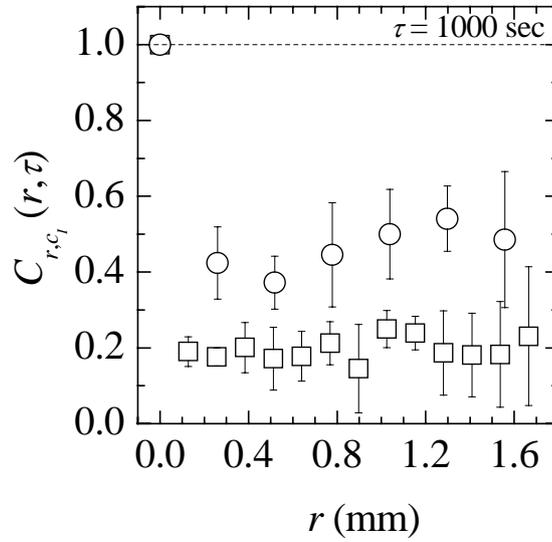


FIG. 4.12 –  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  en fonction de  $r$  et pour  $\tau=1000$  sec, calculés à partir des  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  déduits dans les ROI<sub>1</sub> ( $0.13$  mm  $\times$   $0.13$  mm) et les ROI<sub>2</sub> ( $0.26$  mm  $\times$   $0.26$  mm) sur la plage  $20000$  sec  $< t < 60000$  sec. Les carrés sont associés aux ROI<sub>1</sub> et les cercles aux ROI<sub>2</sub>. La ligne horizontale en pointillés de valeur égale à 1 correspond à la corrélation spatiale de la dynamique du gel sans la contribution du bruit statistique.

Afin de comprendre la dépendance des  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  avec  $N$  et notamment la raison pour laquelle la corrélation spatiale est plus faible lorsque  $N$  est plus petit (ROI<sub>1</sub>), nous avons pris en compte le fait que les  $c_I(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$  contiennent du bruit statistique. D'après les résultats du chapitre 3, les fluctuations des  $c_I(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$ , dans le cas d'une dynamique temporellement hétérogène, sont la somme des fluctuations de l'échantillon,  $g_2(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$ , et de celles du bruit,  $n(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$ , et ces dernières sont indépendantes entre elles [ $c_I(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r})) = g_2(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r})) - 1 + n(t, \tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$  et  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}'(+\vec{r})) = \sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}'(+\vec{r})) + \sigma_n^2(\tau, \vec{r}'(+\vec{r}))$ ].

Comme nous le montrerons rigoureusement dans le paragraphe suivant, le bruit n'a aucune influence sur le numérateur de l'expression (4.9). En revanche, le dénominateur peut être écrit sous la forme  $\sqrt{[\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I) + \sigma_n^2(\tau, \vec{r}^I)][\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r}) + \sigma_n^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r})]}$ . Il va donc augmenter avec  $\sigma_n^2(\tau, \vec{r}^I)$  qui est inversement proportionnel à  $N$ . C'est pourquoi,  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  diminue à mesure que la taille du ROI devient petite (voir graphique 4.12).

D'une manière générale, les  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  sont sous-estimés à cause du bruit statistique. Il est donc impératif d'effectuer une correction de l'expression (4.6) pour supprimer la partie bruit et obtenir uniquement la corrélation spatiale de la dynamique intrinsèque de l'échantillon que nous appellerons  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ .

### 4.3.5 Correction du bruit statistique dans la corrélation spatiale des $c_I$

Nous voulons déterminer le coefficient de régression linéaire de la dynamique locale de l'échantillon,  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ , qui par analogie à l'expression (4.6), s'écrit :

$$C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau) = \frac{\overline{[g_2(t, \tau, \vec{r}^I) - 1 - \overline{g_2(t, \tau, \vec{r}^I) - 1}]} \overline{[g_2(t, \tau, \vec{r}^I + \vec{r}) - 1 - \overline{g_2(t, \tau, \vec{r}^I + \vec{r}) - 1}]}}{\sqrt{\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I) \sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r})}} \quad (4.10)$$

et exprimer cette quantité à partir de  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  déjà connu.

Pour ce faire, nous avons décomposé séparément le numérateur ( $\text{num}_{C_{r,c_I}}$ ) et le dénominateur ( $\text{den}_{C_{r,c_I}}$ ) de  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  [équation (4.6)] en réécrivant  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r}))$  et  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^I(+\vec{r}))$  de la façon suivante :

$$c_I(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) = g_2(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) - 1 + n(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) \quad (4.11)$$

$n(t, \tau, \vec{r}^I)$  et  $n(t, \tau, \vec{r}^I + \vec{r})$  sont les mesures du bruit statistique dans deux ROI séparés d'une distance  $\vec{r}$ ;  $g_2(t, \tau, \vec{r}^I) - 1$  et  $g_2(t, \tau, \vec{r}^I + \vec{r}) - 1$  sont les fonctions de corrélation d'intensité à deux temps moyennées sur les pixels dans deux ROI distants de  $\vec{r}$  qui seraient obtenues en l'absence de bruit.

$$\sigma_{c_I}^2(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) = \sigma_n^2(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) + \sigma_{g_2}^2(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r})) \quad (4.12)$$

$\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^I)$ ,  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r})$ ,  $\sigma_n^2(\tau, \vec{r}^I)$ ,  $\sigma_n^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r})$ ,  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I)$ ,  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^I + \vec{r})$  sont les variances de  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r}))$ , de  $n(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r}))$  et de  $g_2(t, \tau, \vec{r}^I(+\vec{r}))$  calculées dans deux ROI séparés de  $\vec{r}$ .

Nous avons également pris en compte certaines propriétés du bruit, en particulier son caractère aléatoire dans le temps et dans l'espace (paragraphe 4.3.3) et son indépendance vis-à-vis du système étudié. Ainsi,

$$\overline{n(t, \tau, \vec{r}^i) n(t, \tau, \vec{r}^i + \vec{r})} = \overline{n(t, \tau, \vec{r}^i)} \overline{n(t, \tau, \vec{r}^i + \vec{r})} = 0 \quad (4.13)$$

et

$$\left[ \overline{g_2(t, \tau, \vec{r}^i(+\vec{r}))} - 1 \right] \overline{n(t, \tau, \vec{r}^i(+\vec{r}))} = \left[ \overline{g_2(t, \tau, \vec{r}^i(+\vec{r}))} - 1 \right] \overline{n(t, \tau, \vec{r}^i(+\vec{r}))} = 0 \quad (4.14)$$

Au final,  $\text{num}_{C_{r,c_I}} = \text{num}_{C_{r,g_2}}$ ,  $\text{den}_{C_{r,c_I}} = \text{den}_{C_{r,g_2}} \times \text{den}_{C_{r,c_I}} / \text{den}_{C_{r,g_2}}$  ( $\text{num}_{C_{r,g_2}}$  et  $\text{den}_{C_{r,g_2}}$  sont respectivement le numérateur et le dénominateur de  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$ ) et donc :

$$C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau) = C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) \times \left\langle \frac{\sqrt{\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i) \sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i + \vec{r})}}{\sqrt{\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i) \sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i + \vec{r})}} \right\rangle_{\vec{r}^i} \quad (4.15)$$

Toujours pour des raisons d'isotropie, les  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$  sont moyennés sur tous les  $\vec{r}^i$  d'orientations différentes et de même norme et les  $r$  sont regroupés tel que  $(n - 1/2)r_{\min} \leq r \leq (n + 1/2)r_{\min}$  ( $n$  est un nombre entier et  $r_{\min}$  est la plus petite dimension du ROI). D'où  $C_{r,g_2}(r, \tau) = \langle C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau) \rangle_r$ .

Dans l'équation (4.15), les paramètres connus sont  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau)$ ,  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i)$  et  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i + \vec{r})$ . Il reste à déterminer  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i)$  et  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i + \vec{r})$  pour déduire  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$ .<sup>6</sup> Un moyen d'estimer ces variances serait d'utiliser la méthode décrite au paragraphe 2.2.4.1. Il faudrait alors calculer  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i)$  pour plusieurs  $N$ , obtenus en subdivisant chaque ROI en sous-régions (SubROI) de plus en plus petites et ensuite extrapoler  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^i)$  à  $N \rightarrow \infty$  qui correspond à  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i)$ .

Dans le cas particulier du gel lamellaire, les ROI contiennent au maximum 1000 pixels. Par conséquent  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^i)$  ne peut être déterminé avec ce schéma, efficace si le nombre de speckles est supérieur à environ 5000. Donc  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$  ne peut être trouvé à partir de la relation (4.15). Toutefois, le fait que les  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  soient constants si  $r$  est strictement supérieur à 0 mm, suggère une forte corrélation spatiale de la dynamique du gel à longue portée sur (voir figure 4.12). Ainsi, d'après la valeur exacte  $C_{r,c_I}(r, \tau) = 1$  à  $r = 0$  mm, nous pouvons supposer  $C_{r,g_2}(r, \tau) = 1 \forall r$  (résultat matérialisé par la ligne en pointillés sur la figure 4.12).

<sup>6</sup>Dans la suite, pour plus de lisibilité, nous ne considérerons plus le vecteur  $\vec{r}$  dans les expressions des  $c_I$ ,  $g_2$ ,  $\sigma_{c_I}^2$  et  $\sigma_{g_2}^2$  car il correspond à un espacement entre deux ROI repérés par le vecteur  $\vec{r}^i$ .

Cette hypothèse peut être vérifiée. Si nous admettons que les variances des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  et des  $g_2(t, \tau, \vec{r}^j)$  sont identiques dans tous les ROI alors d'après l'équation (4.15) :

$$C_{r,c_I}(r, \tau) = 1 \times \frac{\sigma_{g_2}^2(\tau)}{\sigma_{c_I}^2(\tau)} \quad (4.16)$$

$\sigma_{g_2}^2(\tau)$  et  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  sont respectivement les valeurs moyennes des variances des  $g_2(t, \tau, \vec{r}^j)$  et des  $c_I(t, \tau, \vec{r}^j)$  estimées dans les ROI.

En appliquant cette dernière relation aux ROI<sub>1</sub> et ROI<sub>2</sub>, les  $\sigma_{g_2}^2(\tau)$  et donc les  $\sigma_n^2(\tau) = \sigma_{c_I}^2(\tau) - \sigma_{g_2}^2(\tau) \sim 1/N$  (aussi identiques dans tous les ROI) sont déterminés puisque les  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau)$  et les  $\sigma_{c_I}^2(\tau)$  sont dans les deux cas connus.

En définissant le rapport  $R$  tel que,

$$R = \frac{\sigma_{n,ROI_1}^2(\tau)}{\sigma_{n,ROI_2}^2(\tau)} = \frac{N_{ROI_2}}{N_{ROI_1}} = \frac{\sigma_{c_I,ROI_1}^2(\tau) [1 - C_{r,c_I,ROI_1}(r, \tau)]}{\sigma_{c_I,ROI_2}^2(\tau) [1 - C_{r,c_I,ROI_2}(r, \tau)]}, \quad (4.17)$$

nous obtenons  $R = 3.86 \pm 1.69$ , ce qui correspond aux erreurs près à  $N_{ROI_2}/N_{ROI_1} \approx 4.12$ .

Par conséquent la valeur 1 associée aux  $C_{r,g_2}(r, \tau)$  est correcte. L'origine physique de cette corrélation spatiale à longue portée de la dynamique est probablement le caractère fortement élastique du gel. En effet, des expériences de rhéologie sur ce même gel ont montré que le module élastique  $G'$  est dix fois plus élevé que le module de perte  $G''$  [80]. Ainsi, tout mouvement local des vésicules doit se propager élastiquement dans l'ensemble du volume diffusant, confortant d'autant plus l'attribution de 1 à  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ .

### Résumé :

L'étude du gel lamellaire par STRC a permis de montrer que sa dynamique est fortement corrélée sur des distances de plus d'un mm en raison de l'élasticité du gel qui engendre la propagation des réarrangements dans tout le volume diffusant. Nous avons également pu mettre en évidence la contribution du bruit statistique dans le coefficient de régression linéaire,  $C_{r,c_I}(r, \tau)$  tel que :

$$C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau) = C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau) \times \left\langle \frac{\sqrt{\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^j) \sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}^j + \vec{r}^j)}}{\sqrt{\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j) \sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}^j + \vec{r}^j)}} \right\rangle_{\vec{r}^j},$$

$C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$  est le coefficient de régression linéaire de la dynamique locale de l'échantillon.

Ces résultats, qui ont mis en évidence une forte corrélation spatiale de la dynamique du gel lamellaire à très longue portée, nous ont incités à vouloir sonder des distances encore plus grandes mais aussi à contrôler les interactions au sein du système pour pouvoir éventuellement observer une diminution de  $C_{r,g_2}(r, \tau)$  avec  $r$ . Des expériences précédentes de DWS sur un gel colloïdal de particules de polystyrène, dont l'aggrégation est induite par l'ajout d'un sel, ont révélé une dynamique globale intermittente [42, 77]. Nous avons donc décidé d'étudier ce gel par STRC dans l'espoir de pouvoir éventuellement maîtriser la portée des corrélations spatiales de la dynamique en variant la fraction volumique. Comme la lumière diffusée par le gel est fortement piquée aux petits angles, nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière résolues spatialement à petits angles. Pour ce faire, nous avons modifié le dispositif de diffusion de la lumière multispeckle de la référence [17] (dont une version analogue sera présentée au chapitre 5) qui sera détaillé dans le prochain paragraphe. Nous avons également élargi le faisceau laser de manière à tester des volumes plus grands ce qui permet d'augmenter la distance maximale pour laquelle la corrélation spatiale peut être calculée.

## 4.4 Diffusion de la lumière à petits angles résolue spatialement

### 4.4.1 Description du dispositif

Le dispositif expérimental, présenté figure 4.13, est une adaptation du schéma classique d'un instrument de diffusion de la lumière multispeckle à petits angles tel que celui décrit au chapitre 5 ou en référence [17]. Un faisceau issu d'un laser polarisé He :Ne, de longueur d'onde 633 nm, est tout d'abord récolté par une fibre optique monomode. En sortie, son diamètre est d'environ 1 mm. Le faisceau est tout d'abord dirigé vers une première lentille  $L_1$ , de distance focale  $f_1 = 30$  mm, puis vers une deuxième lentille  $L_2$ , de distance focale  $f_2 = 160$  mm, positionnée de sorte à faire coïncider son foyer objet  $F_2$  avec le foyer image  $F_1'$  de la lentille  $L_1$ , ce qui permet d'obtenir à la sortie de la lentille  $L_2$  un faisceau de rayons parallèles plus large d'un facteur  $16/3 \approx 5.3$  par rapport à sa dimension initiale à la sortie de la fibre. Afin de contrôler la température lors des expériences, la cellule contenant l'échantillon, de forme rectangulaire et d'épaisseur 0.2 mm, est placée dans une enceinte thermostatée remplie d'eau. La lumière incidente et celle diffusée par le système sont ensuite collectées par une troisième lentille  $L_3$ , de distance focale  $f_3 = 40$  mm, qui va faire l'image du volume diffusant sur le capteur d'une caméra CCD.

Un masque percé d'un anneau cirulaire et situé dans le plan focal image de la lentille  $L_3$  va stopper d'une part le faisceau direct et sélectionner d'autre part des vecteurs de diffusion  $\vec{q}$  de même amplitude (estimée approximativement à  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'orientations azimutales différentes. Ainsi l'image speckle du volume diffusant (voir figure 4.14), formée sur la caméra CCD positionnée à  $2f'_3$  de la lentille  $L_3$ , est obtenue à partir de la lumière diffusée à un angle spécifique. A cause du profil gaussien du faisceau qui éclaire l'échantillon, l'intensité moyenne dans l'image est non-uniforme et diminue de manière importante du centre vers le bord de l'image. C'est pourquoi, nous avons optimisé les mesures en choisissant plusieurs anneaux centrés autour de l'axe optique, comme le montre la figure 4.14, dans lesquels différents temps d'exposition sont utilisés. La CCD est une caméra Pulnix Progressive Scan contenant  $1285 \times 1029$  pixels, de taille unitaire  $6.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$ . Sa vitesse maximale est de 10 images par seconde acquises à l'aide d'une carte Matrox Meteor 2 Digital et ensuite transférées en temps réel à un PC Intel(R)Xeon cadensé à 2.8 GHz.

Grâce à la résolution spatiale, chaque sous-région de l'image speckle (carrés rouges sur la figure 4.14) correspond à une sous-région spécifique dans le volume diffusant. En conséquence une démarche, analogue à celle détaillée dans les parties 4.3.1, 4.3.2 et 4.3.5, est adoptée dans le traitement des images et des données. La détermination préalable du grandissement de la lentille  $L_3$  se fait avec la même grille que celle présentée figure 4.3, cette fois-ci imprimée sur une feuille transparente pour une observation en transmission. La grille est également immergée dans une cellule remplie d'eau pour se rapprocher au mieux de l'indice de réfraction du système étudié et l'ensemble est placé dans l'enceinte thermostatée destinée à recevoir l'échantillon. Comme les parois de la cellule sont plates, il n'existe pas de distorsion de l'image de la grille. C'est pourquoi le grandissement horizontal et vertical de l'ordre de 0.86 est identique.

Le dispositif 4.13 nous a permis de suivre avec une résolution spatiotemporelle la dynamique du gel colloïdal fractal. Nous présentons maintenant les résultats obtenus par STRC.

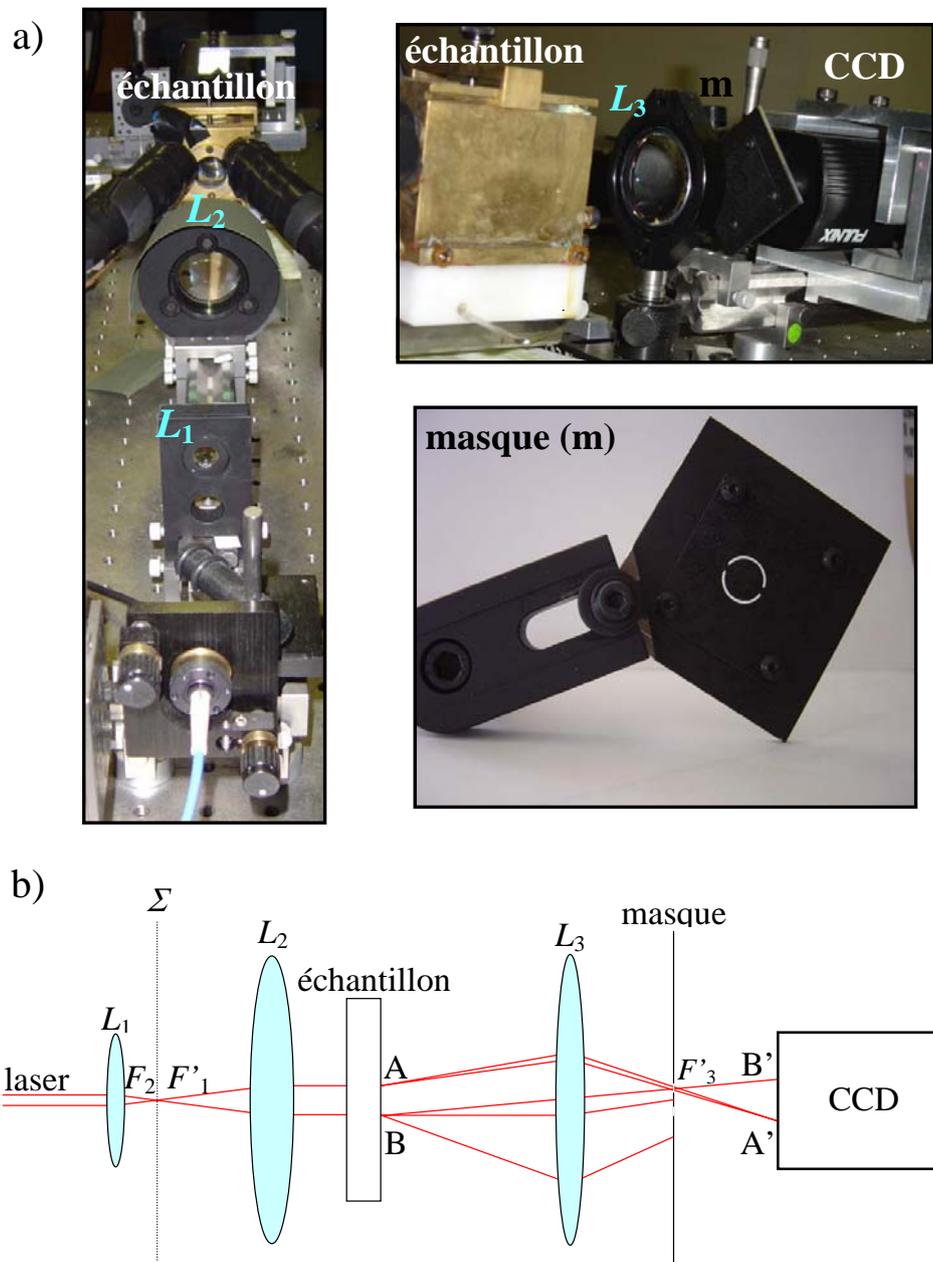


FIG. 4.13 – a) Photo du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle résolu spatialement pour un vecteur de diffusion  $q \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ . b) Schéma du dispositif mettant en évidence le chemin du faisceau diffusé. Les lentilles  $L_1$  et  $L_2$  conduisent à l'élargissement du faisceau laser et la lentille  $L_3$  permet de faire l'image du volume diffusant sur la caméra CCD. La sélection de  $\vec{q}$  est obtenue à l'aide d'un masque placé au foyer image  $f'_3$  de la lentille  $L_3$ .

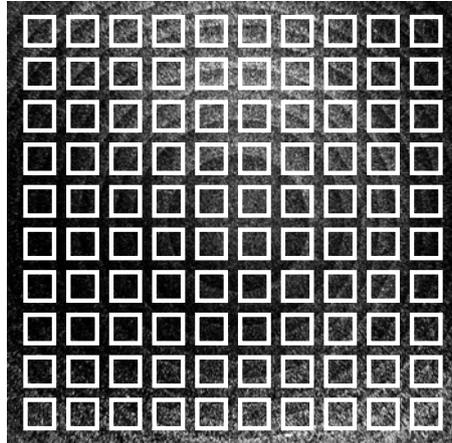


FIG. 4.14 – Image speckle, issue du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à petits angles résolu spatialement, obtenue lors d’une expérience avec un gel fractal colloïdal. La non-uniformité de l’intensité moyenne discutée dans le texte a nécessité l’emploi de différents temps d’exposition répartis sur des anneaux centrés autour de l’axe optique. La résolution spatiale permet d’associer chaque sous-région du volume diffusant à une sous-région du détecteur de la caméra CCD. De ce fait, l’image est subdivisée en différentes régions d’intérêt (ROI) de même taille dans lesquelles sont calculés les  $c_I(t, \tau, \vec{r}^I)$ .

## 4.4.2 Dynamique corrélée spatialement : cas d’un gel fractal colloïdal

### 4.4.2.1 Le système

Le gel colloïdal résulte d’une Agrégation de Clusters Limitée par Diffusion (en anglais, Diffusion Limited Cluster Aggregation, DLCA ) à partir de particules de polystyrène de diamètre  $d = 20$  nm et de fraction volumique  $\varphi = 6 \times 10^{-4}$ . Ces dernières sont suspendues dans un mélange de H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O de même masse volumique que celle des particules (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O = 45/55 en volume) pour empêcher l’effondrement du réseau dû à la gravité [84]. Du sel, le MgCl<sub>2</sub>, de concentration finale 10 mM, est ajouté pour écranter les charges superficielles des particules qui sont responsables d’une interaction répulsive et ainsi induire l’agrégation des particules grâce aux forces attractives de Van der Waals.

De précédentes expériences de diffusion statique de la lumière ont mis en évidence la formation rapide de clusters dont la taille, de l'ordre de la dizaine de microns, est relativement monodisperse [77, 84]. Les agrégats, de morphologie fractale, ont une dimension fractale,  $d_f$ , aux alentours de 1.9 [77, 84, 85, 86, 87]. Leur croissance mène, environ deux heures après avoir déstabilisé les particules, à un empilement compact d'agrégats fractals. C'est à ce stade que l'âge  $t_w=0$  du gel est défini [88]. Ce gel qui évolue lentement au cours du temps devient de plus en plus compact et d'importantes inhomogénéités se forment comme le montre la photo (figure 4.15).

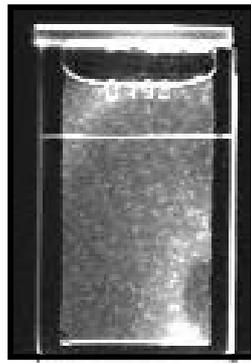


FIG. 4.15 – Photo d'un gel fractal âgé de 23 jours et contenu dans une cellule de dimensions  $20 \times 40 \times 2 \text{ mm}^3$ . A ce stade, les inhomogénéités sur de grandes échelles de longueur sont clairement visibles.

La dynamique globale temporelle de ce gel (sans résolution spatiale), à un vecteur de diffusion  $q = 10000 \text{ cm}^{-1}$ , présente d'importantes fluctuations comme le montre la figure 4.16. Un tel comportement suggère l'existence de réarrangements qui surviennent ponctuellement dans le temps [42, 76, 77]. Pour élucider la nature et l'étendue de ces événements, nous nous sommes intéressés à la corrélation spatiale de la dynamique locale de ce gel colloïdal en réalisant, avec le montage présenté au paragraphe 4.4, une expérience de diffusion de la lumière multispeckle résolue spatialement. Nous avons considéré le cas d'un gel âgé de deux heures puis de quatre jours. Nous avons également considéré le cas d'un gel, vingt minutes après avoir cassé (avec une pipette) son réseau formé depuis 12 jours.

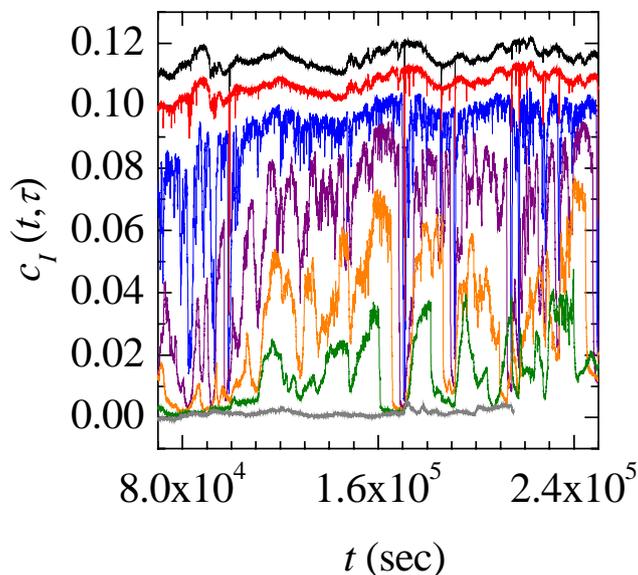


FIG. 4.16 – Degrés de corrélation d'intensité  $c_I(t, \tau)$  en fonction de  $t$ , dans le cas d'un gel colloïdal âgé de  $t_w \approx 2$  heures et obtenus lors d'une expérience de diffusion de la lumière à  $q=10000 \text{ cm}^{-1}$  et sans résolution spatiale. De haut en bas,  $\tau=10, 40, 500, 2000, 5000, 10000, 50000 \text{ sec}$ .

#### 4.4.2.2 Nouveau type de traitement des images et correction du bruit statistique dans la corrélation spatiale des $c_I$

Les ROI mesurent  $96 \times 96$  pixels (soit dans le référentiel du volume diffusant  $l = L \simeq 0.74 \text{ mm}$  puisque le grandissement est de l'ordre de 0.86). Ils sont répartis dans toute l'image, de dimensions  $1026 \times 1026$  pixels (ou  $l' = L' \simeq 7.95 \text{ mm}$  dans le référentiel du volume diffusant) en laissant comme discuté au paragraphe 4.3.3.2 un espacement de cinq pixels entre chacun d'eux de manière à éviter le chevauchement des speckles dans deux ROI voisins. Nous utilisons l'équation (4.15) pour calculer  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$  à partir de  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau)$  [équation (4.6)],  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  et  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}, \tau)$ . Les  $c_I(\vec{r}, t, \tau)$  sont directement issus de la méthode TRC [19] appliquée dans les ROI. Après avoir enlevé les tendances linéaires aux  $c_I(\vec{r}, t, \tau)$ , de la même façon qu'au paragraphe 4.3.4.2, les  $C_{r,c_I}(\vec{r}, \tau)$  et les  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  sont déduits. Les  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}, \tau)$  peuvent résulter du schéma d'extrapolation à  $N \rightarrow \infty$  appliqué dans chaque ROI et décrit au chapitre 2 dans le cas où les variances sont obtenues sans résolution spatiale.

Considérons un seul ROI pour expliquer cette méthode dans le cadre des expériences résolues spatialement. Le but est de calculer  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  pour plusieurs valeurs de  $N$  obtenus en subdivisant le ROI en plusieurs sous-régions (SubROI) de différentes tailles puis d'effectuer un ajustement linéaire des  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  en fonction de  $1/N$  dont l'ordonnée à l'origine donne les  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  du ROI. Une telle procédure est valable si les SubROI contiennent l'information globale du ROI. Or pour des expériences résolues spatialement, les SubROI peuvent correspondre à des régions distinctes du volume diffusant. Un moyen de supprimer cette distinction est de mélanger judicieusement les pixels au sein d'un ROI pour que les SubROI soient représentatifs de tout le ROI. Prenons un exemple concret pour expliquer la façon dont sont mélangés les pixels dans le ROI. Les SubROI les plus petits envisageables, mesurent  $6 \times 96$  pixels si nous en considérons 16. Comme la dimension horizontale d'un ROI (96 pixels) est un multiple de 16, il devient naturel de sélectionner 1 pixel sur 16 dans le ROI pour constituer l'un des 16 SubROI. Ainsi, les pixels d'un SubROI correspondent à 6 lignes verticales du ROI qui sont espacées de 16 pixels (voir dessin 4.17). Nous pouvons ensuite utiliser le schéma d'extrapolation à  $N \rightarrow \infty$  défini au chapitre 2 puisque chaque SubROI est représentatif de tout le ROI. Dans chacun des 16 SubROI, les  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  sont calculés puis sont moyennés de sorte à avoir une valeur de  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  au plus petit  $N$ . Ces SubROI sont ensuite regroupés par 2 et la valeur moyenne des  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}, \tau)$  est déduite pour un  $N$  deux fois plus grand. Cette procédure est répétée jusqu'à un  $N$  équivalent à celui du ROI.

A partir de ce cas particulier, nous avons montré que cette méthode d'extrapolation dans le cas d'une résolution spatiale est applicable sous certaines conditions :

- Le nombre de SubROI doit être un multiple de 2.
- La dimension horizontale du ROI doit être un multiple du nombre de SubROI pour pouvoir mélanger “modulo le nombre de SubROI” les pixels du ROI et obtenir alors la taille du SubROI souhaitée.

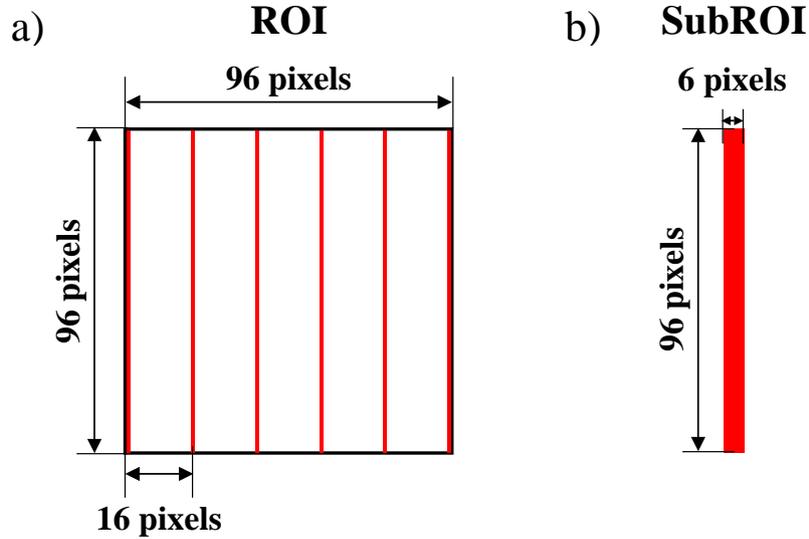


FIG. 4.17 – a) Mélange des pixels “modulo 16” au sein d’un ROI dont les dimensions ( $96 \times 96$  pixels) sont un multiple de 16 conduisant à 16 SubROI formés chacun de 6 lignes verticales d’un ROI espacées de 16 pixels. b) SubROI de taille,  $6 \times 96$  pixels, issu du mélange des pixels “modulo 16” dans le ROI.

La figure 4.18 a) est une représentation de  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}^I, \tau)$  en fonction de  $1/N$  pour différentes valeurs de  $\tau$  (10, 500 et 80000 sec) calculés dans un ROI. Quel que soit  $\tau$ , les données ne peuvent être ajustées par une droite comme mentionné précédemment. Ceci est dû au nombre limité de pixels dans les SubROI comme déjà observé au chapitre 2 (voir figure 2.8 et discussion relative). En particulier, le nombre  $N_{\text{eff}}$  de pixels qui donne une contribution statistiquement indépendante au calcul de  $c_I(\vec{r}^I, t, \tau)$  s’écarte de plus en plus de  $N$  quand  $N \rightarrow 0$  à cause des effets de bord. Une manière de corriger les  $N$  est de considérer  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}^I, \tau)$  au plus grand  $\tau$ . A ce retard, qui est presque toujours bien supérieur au temps caractéristique de la fonction d’autocorrélation d’intensité globale  $g_2(\tau) - 1$ , on s’attend, par analogie avec les résultats obtenus avec les mousses (voir figure 3.6 du chapitre 3), à ce que les fluctuations de la dynamique du gel disparaissent et donc que  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}^I, \tau) = 0$ . Si à ce  $\tau$  nous supposons la valeur  $\sigma_{c_I}^2$  au  $N$  maximum (soit au plus petit  $1/N$ ) exacte, alors nous pouvons tracer une droite en imposant une ordonnée à l’origine nulle qui passe par ce point. Les autres points  $\sigma_{c_I}^2(1/N)$  devraient appartenir à cette droite si ce n’est pour l’écart entre  $N$  et  $N_{\text{eff}}$ . Nous définissons  $N_{\text{eff}}$  de manière à ce que tous les points  $\sigma_{c_I}^2(1/N_{\text{eff}})$  appartiennent à cette droite. Les valeurs  $N_{\text{eff}}$  ainsi obtenues sont ensuite utilisées pour tous les retards  $\tau$ .

La figure 4.18 b) montre les mêmes  $\sigma_{c_I}^2$  qu'en a) mais tracés en fonction de  $1/N_{\text{eff}}$ . Désormais un ajustement linéaire sur  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}', \tau)$  à tous les  $\tau$  peut être appliqué (en pesant les données par l'inverse de  $\sigma_{c_I}$ ) et donc les  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)$  d'un ROI peut être déduit. Cette correction des  $N$  s'est avérée pour certains ROI peu efficace engendrant des erreurs dans la détermination de  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)$  issu de l'ajustement linéaire, peu adapté dans ces conditions. Néanmoins, cette méthode a permis d'estimer de façon générale la contribution du bruit statistique et donc de corriger les fonctions de corrélation spatiale de la dynamique.

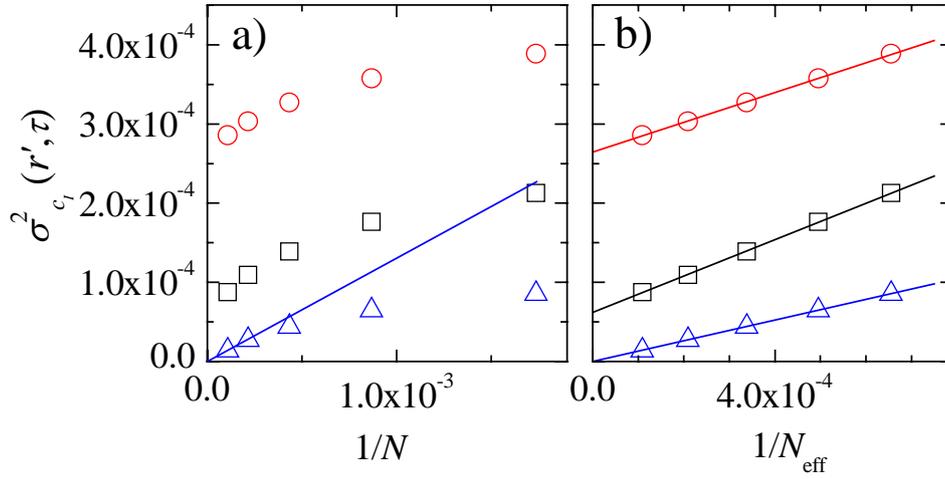


FIG. 4.18 – a)  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}', \tau)$  en fonction de  $1/N$  pour  $\tau=500, 10$  et  $80000$  sec (de haut en bas) dans le cas du gel âgé de deux heures. La corrélation des pixels adjacents entraîne une mauvaise estimation du nombre de pixels statistiquement indépendants et donc les données ne peuvent pas être ajustées par une droite. En considérant  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)=0$  pour  $\tau=80000$  sec et  $\sigma_{c_I}^2(\vec{r}', \tau)$  exact à  $1/N$  minimum, un ajustement linéaire (matérialisé par une ligne sur le graphique) en ce point avec une ordonnée à l'origine imposée à 0 permet grâce à la valeur de la pente de calculer  $N_{\text{eff}}$ , le nombre de pixels statistiquement indépendants. b) Mêmes données qu'en a) mais représentées en fonction de  $1/N_{\text{eff}}$  ce qui permet d'appliquer un ajustement linéaire (lignes) sur l'ensemble des points dont l'ordonnée à l'origine correspond à  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)$  dans un ROI.

Toutes les quantités requises pour calculer  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$  sont désormais connues. Par ailleurs, avant de présenter les résultats, deux remarques doivent être mentionnées.

La première remarque concerne le dénominateur de l'équation (4.15)  $[\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}')\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}' + \vec{r})/\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}')\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}' + \vec{r})]^{1/2}$ . Celui-ci doit être strictement supérieur à 0. Or, aux petits et grands retards  $\tau$ , les  $g_2(\vec{r}', t, \tau) - 1$  fluctuent très peu. Si  $\tau \ll \tau_s$ , le système est plus ou moins figé et lorsque  $\tau \gg \tau_s$ , il s'est renouvelé un grand nombre de fois. Donc les  $g_2(\vec{r}', t, \tau) - 1$  seront à ces extréma consécutifs, soit élevés, soit faibles mais ils resteront plus ou moins constants au cours du temps. De ce fait, à ces  $\tau$ , les  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)$  sont proches de 0 et peuvent être négatifs, compte tenue de l'incertitude non négligeable induite par les corrections successives pour obtenir ces quantités. Ainsi, seule la corrélation spatiale de la dynamique à des retards  $\tau$  intermédiaires est envisageable.

La deuxième remarque concerne l'hypothèse d'isotropie que nous avons faite sur les  $C_{r,g_2}(\vec{r}, \tau)$ . Or aux vecteurs  $\vec{r}$  élevés cette hypothèse n'est pas vérifiée car seuls les ROI aux quatre extrémités de l'image speckle sont disponibles. Par conséquent, les valeurs trouvées à grande distance ne sont pas présentées.

#### 4.4.2.3 Corrélacion spatiale de la dynamique

Nous avons suivi la méthode détaillée dans le paragraphe précédent pour calculer la corrélation spatiale de la dynamique  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ . Nous avons tout d'abord mélangé les pixels "modulo 16" dans chaque ROI ce qui a permis de déduire les  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  dans tous les ROI et SubROI. Pour éviter une surestimation des  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ , nous avons ensuite sélectionné une plage temporelle où les degrés de corrélation d'intensité dans les ROI n'augmentent pas significativement et retranché la tendance linéaire aux  $c_I(t, \tau, \vec{r}')$  des ROI et SubROI avec les paramètres des ajustements linéaires issus des  $c_I(t, \tau)$  obtenus dans toute l'image speckle et sur le même intervalle. Puis nous avons calculé les variances  $\sigma_{c_I}^2(\tau, \vec{r}')$  dans tous les ROI mais aussi dans tous les subROI pour déduire, à l'aide du schéma d'extrapolation appliqué aux  $N_{\text{eff}}$ , les  $\sigma_{g_2}^2(\tau, \vec{r}')$  des ROI. En utilisant successivement les équations (4.6) et (4.15), nous avons alors calculé la corrélation spatiale de la dynamique du gel,  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ . Cette quantité a été mesurée pour trois âges  $t_w$  différents du gel :

- La première série a été réalisée à  $t_w = 116192$  sec (soit pour un gel âgé d'un peu plus d'un jour) sur une plage de 60000 sec. La partie finale de la fonction d'autocorrélacion d'intensité globale,  $g_2(\tau) - 1$ , qui correspond à la dynamique lente, est ajustée avec une exponentielle étirée pour laquelle le temps caractéristique  $\tau_f$  est égal à 5020 sec et l'exposant  $p$  est égal 0.92.
- Pour la deuxième série,  $t_w = 345759$  sec (c'est-à-dire quatre jours après que le gel se soit formé) et l'intervalle choisi est de 754000 sec. La dynamique moyenne est caractérisée par  $\tau_f = 6270$  sec et  $p = 0.99$ .

- Enfin, la troisième et dernière série, a été obtenue environ 20 min après avoir cassé avec une pipette le réseau alors âgé de  $t_w = 974144$  sec (soit approximativement douze jours). Les données ont été traitées sur une période de 1525 sec.  $\tau_f$  est égal à 290 sec et un  $p$  est égal à 0.95.

a. Gel âgé de deux heures et gel âgé de quatre jours

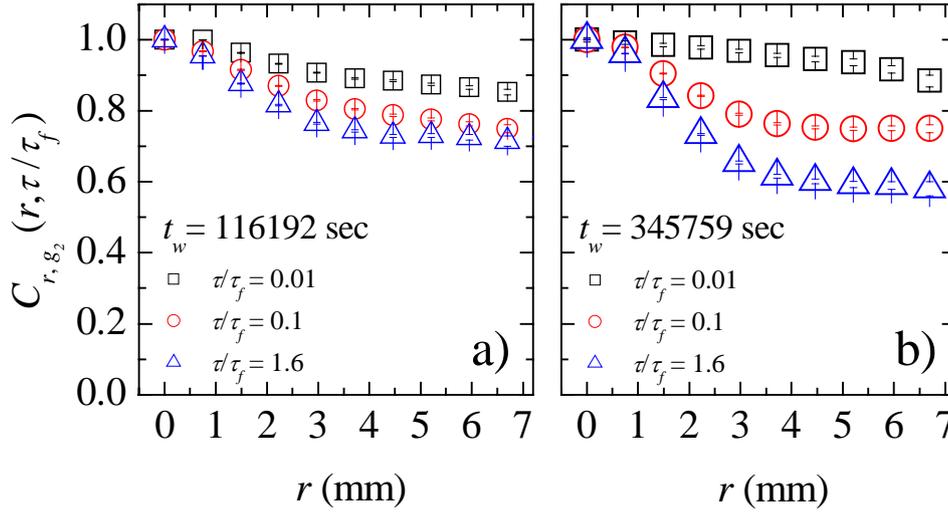


FIG. 4.19 – a)  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  en fonction de  $r$  pour  $\tau/\tau_f=0.01, 0.1$  et  $1.6$  dans le cas du gel colloïdal fractal âgé de  $t_w = 116192$  sec (soit environ 1 jour). b)  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  en fonction de  $r$  et pour  $\tau/\tau_f=0.01, 0.1$  et  $1.6$ , obtenus avec le même gel mais âgé de  $t_w = 345759$  sec (c'est-à-dire environ 4 jours). Quels que soient  $t_w$  et  $\tau/\tau_f$ , la dynamique du gel est fortement corrélée à très longues distances.

D'après le graphique 4.19 a), les quantités  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  pour le gel âgé de  $t_w = 116192$  sec (soit environ 1 jour) sont très élevées (entre 0.85 et 0.75) même si elles diminuent sensiblement avec le rapport  $\tau/\tau_f$ . La dynamique de ce système est donc fortement corrélée à très longue distance en raison du caractère très élastique de ce matériau qui provoque une propagation des réarrangements dans tout le volume diffusant [42, 89]. En effet, des expériences de rhéologie [89], effectuées sur ce système viscoélastique, ont montré que le module élastique  $G'$ , dont l'amplitude est indépendante de la fréquence  $w$ , est d'un ordre de grandeur supérieur au module de perte  $G''$ . Ceci est cohérent avec la formation d'une structure solide qui se traduit dans notre cas par des valeurs élevées de  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$ .

Le module de perte,  $G''$ , est aussi indépendant de la fréquence, excepté aux très faibles fréquences (aux alentours de  $10^{-4}$  rads $^{-1}$ ) où une petite augmentation indique le début d'un comportement plutôt "fluide" dû à la dynamique de réarrangement très lente qui se fait dans le gel. La légère diminution de  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  avec  $\tau/\tau_f$  peut résulter de cet effet. Il est intéressant de noter que des résultats numériques, obtenus à partir d'un modèle en 3D appelé "one-spin-facilitated Frederickson-Andersen model", ont mis en évidence une augmentation de la corrélation spatiale pour  $\tau < \tau_f$  et une diminution de la corrélation spatiale pour  $\tau > \tau_f$  [40]. Ces comportements présentent des analogies avec les nôtres, du moins pour  $\tau > \tau_f$ .

A présent, si nous considérons  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  à  $t_w = 345759$  sec (voir figure 4.19 b), c'est-à-dire quand le gel est formé depuis 4 jours, cette quantité est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le cas du gel âgé de 2 heures. Donc, la corrélation spatiale de la dynamique est toujours importante et elle ne semble pas dépendre fortement de l'âge de l'échantillon. D'ailleurs, le faible écart des temps caractéristiques  $\tau_f$  ( $\approx 1247$  sec), des fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_2(\tau) - 1$  entre les séries 1 et 2, est en adéquation avec cette dernière remarque. Néanmoins, les calculs de  $g_2(\tau) - 1$  et de  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  ont été effectués sur une très courte période (de l'ordre du temps caractéristique). Par conséquent, l'erreur commise sur ces paramètres est non négligeable et donc aucune conclusion définitive concernant l'évolution de la corrélation spatiale de la dynamique au cours du temps ne peut être clairement établie. Par contre, les valeurs élevées de  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  ne peuvent être réfutées puisqu'elles sont évaluées à  $\pm 0.1$  près. Il en résulte que l'élasticité de ce système joue un rôle majeur dans la corrélation spatiale de la dynamique à longue portée. Pour comprendre un peu mieux l'impact de cette propriété sur  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$ , nous avons mélangé énergiquement avec une pipette l'échantillon de manière à couper certains liens et nous avons mesuré vingt minutes après  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$ .

### b. Gel "cassé"

Si nous comparons les  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  (figure 4.20) avant (triangles à  $t_w = 116192$  sec ou hexagones à  $t_w = 345759$  sec) et après agitation (étoiles à  $t_w = 974144$  sec), nous constatons que ceux associés au gel "cassé" sont légèrement inférieurs malgré l'incertitude importante sur les mesures. Le mélange de l'échantillon doit certainement engendrer la rupture des liaisons faibles, c'est-à-dire celles entre clusters, mais il ne semble pas suffisant pour détruire les liaisons fortes interparticules.

Nous supposons alors que les clusters ne sont plus interconnectés mais qu'ils sont plutôt empilés de façon compacte (des expériences de rhéologie et de diffusion statique de la lumière seraient nécessaires pour valider cette hypothèse). Cela entraîne une légère perte de l'élasticité du matériau qui se traduit par une sensible diminution de  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$ . En conclusion, le comportement solide du gel est réellement à l'origine de la forte corrélation spatiale de la dynamique à longue portée. Les hétérogénéités de la dynamique temporelle du gel colloïdal impliquent donc des réarrangements ponctuels qui se propagent sur de grandes distances.

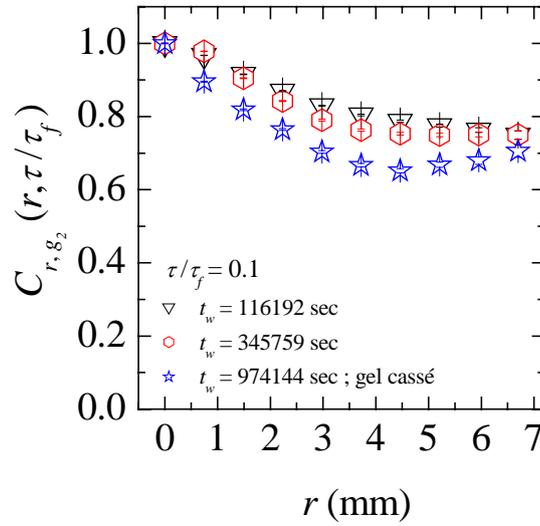


FIG. 4.20 -  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  en fonction de  $r$  et pour  $\tau/\tau_f=0.1$  dans le cas du gel colloïdal fractal âgé de  $t_w=116192$  sec (triangles),  $t_w=345759$  sec (hexagones) et de  $t_w=974144$  sec correspondant au gel cassé (étoiles). Dans tous les cas les  $C_{r,g_2}(r, \tau/\tau_f)$  sont élevés prouvant la forte élasticité du gel conférée par les liaisons fortes et rigides entre les particules colloïdales.

Dans le chapitre 5, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la dépendance de ces réarrangements avec l'échelle de longueur sondée en utilisant un dispositif de diffusion de la lumière multispeckle qui permet de mesurer la dynamique à plusieurs  $q$  simultanément avec une résolution temporelle [17]. Dans ce cas, la taille du volume diffusant est d'environ 1 mm ce qui correspond à des valeurs de  $C_{r,g_2}(r, \tau)$  proches de 1 (figure 4.19). Par conséquent, tout réarrangement aura un effet dans tout le volume diffusant. Ce résultat très important nous a permis de développer un modèle, présenté au chapitre 5, qui explique l'influence de l'échelle sondée sur les hétérogénéités de la dynamique.

**Résumé :**

La dynamique du gel colloïdal fractal a été mesurée avec une résolution spatiotemporelle grâce à un dispositif original de diffusion de la lumière multispeckle résolu spatialement et à un vecteur de diffusion  $q = 10000 \text{ cm}^{-1}$ . Le calcul des corrélations spatiales de la dynamique,  $C_{r,g_2}(r, \tau)$ , a impliqué le mélange des pixels dans les ROI pour pouvoir déterminer les  $\sigma_{g_2}^2(\vec{r}', \tau)$  des ROI avec le schéma d'extrapolation de  $\sigma_{c_l}^2(\vec{r}', \tau)$  à  $N_{\text{eff}} \rightarrow \infty$  ( $N_{\text{eff}}$  est le nombre de pixels statistiquement indépendants dans un ROI). Comme pour le gel lamellaire, la dynamique est corrélée sur toute la longueur sondée et elle ne semble pas évoluer avec l'âge de l'échantillon ; la raison étant l'importante élasticité du réseau qui contribue à la propagation des réarrangements dans tout le volume diffusant.



## Chapitre 5

# Dynamique hétérogène dans un gel colloïdal : dépendance en $q$ et modélisation

## Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>133</b>
<b>5.2</b>	<b>Dispositif de diffusion de la lumière multispeckle pour les mesures à moyens angles</b>	<b>133</b>
<b>5.3</b>	<b>Dépendance en <math>q</math> de la dynamique moyenne du gel fractal</b>	<b>135</b>
5.3.1	Fonction d'autocorrélation d'intensité	135
5.3.2	Temps caractéristique et exposant d'étirement	139
<b>5.4</b>	<b>Dépendance en <math>q</math> des hétérogénéités dynamiques du gel</b>	<b>143</b>
5.4.1	Les degrés de corrélation d'intensité $c_I(q, t, \tau)$	143
5.4.2	Variance du degré de corrélation d'intensité	144
<b>5.5</b>	<b>Modèle</b>	<b>150</b>
5.5.1	Principe	150
5.5.2	Résultats du modèle	156
5.5.3	Comparaison modèle-expériences	160

---

## 5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la dynamique d'un gel colloïdal fractal avec une résolution spatiotemporelle et montré que cette dernière, très hétérogène, est fortement corrélée sur des distances de l'ordre du millimètre. Dans le chapitre 5, nous étudierons la dépendance en  $q$  de la dynamique moyenne et de ses fluctuations temporelles dans le but d'atteindre une compréhension la plus complète possible de la relaxation lente de ce gel. Pour ce faire, nous avons utilisé un nouveau dispositif de diffusion de la lumière multispeckle résolu à la fois en temps et en  $q$ . Après avoir décrit cette technique, nous présenterons tout d'abord les résultats concernant la dynamique moyenne obtenus à partir de l'analyse de la forme de la fonction d'autocorrélation d'intensité,  $g_2(q, \tau) - 1$ , puis les résultats se rapportant aux fluctuations temporelles de la dynamique caractérisées en particulier par la variance maximale,  $\chi(q, \tau)$ , des degrés temporels de corrélation  $c_I(q, t, \tau)$ . Enfin, dans une dernière partie nous proposerons un modèle simple de dynamique intermittente qui est en bon accord avec le comportement des  $g_2(q, \tau) - 1$  et des  $\chi(q, \tau)$  mesurés expérimentalement.

## 5.2 Dispositif de diffusion de la lumière multispeckle pour les mesures à moyens angles

Le dispositif expérimental, présenté figure 5.1, est une version modifiée de celle à très petits angles décrite en référence [17]. La source de lumière est un laser He :Ne de longueur d'onde 633 nm. Le faisceau laser est couplé à une fibre optique monomode qui maintient sa polarisation. A la sortie de la fibre, il est collimaté (sa largeur est d'environ 1 mm) puis il illumine la cellule de forme rectangulaire et d'épaisseur 2 mm. La collecte de la lumière diffusée est basée sur le principe d'une lunette astronomique "inversée" (voir figure 5.1 b). La lumière diffusée et la lumière transmise sont tout d'abord interceptées par la lentille  $L_1$  de distance focale  $f_1 = 20$  mm. Dans le plan focal image  $\Sigma$  de la lentille  $L_1$ , un petit miroir est placé à un angle de  $45^\circ$  par rapport au faisceau incident pour stopper le faisceau transmis. Le foyer objet  $F_2$  de la lentille  $L_2$  (de distance focale  $f_2 = 55$  mm) coïncide avec le foyer image  $F'_1$  de la lentille  $L_1$ . Dans cette configuration, la lumière entrant sur  $L_1$  avec un angle  $\theta_1$  sort de  $L_2$  avec un angle démultiplié  $\theta_2$  donné par la relation  $\theta_2 = \arctan(f_1/f_2) \approx f_1/f_2$  dans la limite où  $\theta_2 \ll 1$ .

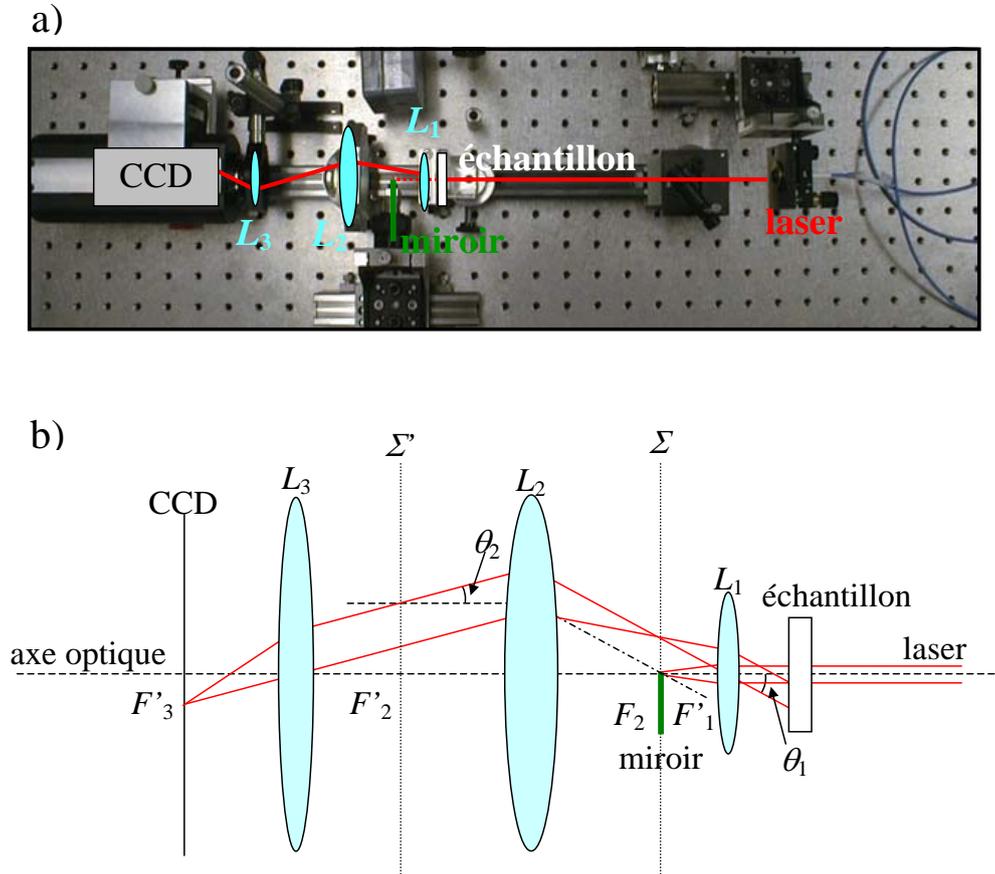


FIG. 5.1 – a) Photo du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à moyens angles ( $1.6^\circ \leq \theta \leq 19^\circ$  ou  $4000 \text{ cm}^{-1} \leq q \leq 55000 \text{ cm}^{-1}$ ). b) Schéma du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à moyens angles mettant en évidence le chemin du faisceau diffusé. En a) et b) la lumière se propage de droite à gauche.

Le capteur CCD, placé dans le plan focal de la lentille  $L_3$  (de distance focale  $f_3 = 30 \text{ mm}$ ), permet une mesure de la distribution d'intensité diffusée à l'infinie (champ lointain). Dans ces conditions, chaque pixel de la CCD correspond à un vecteur de diffusion  $\vec{q}$  différent. Les vecteurs de diffusion de même amplitude  $q = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta/2$  (où  $\theta$  est l'angle de diffusion et  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le milieu) mais d'orientations azimutales différentes sont situés sur un anneau de pixels centré autour de l'axe optique (voir figure 5.2). Plus d'une décade de vecteurs de diffusion sont simultanément accessibles :  $4000 \text{ cm}^{-1} \leq q \leq 55000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant, soit à  $1.6^\circ \leq \theta \leq 19^\circ$ , soit à  $1.2 \mu\text{m} \leq l \leq 14.5 \mu\text{m}$ , où  $l = 2\pi/q$  est l'échelle spatiale caractéristique sondée. L'angle minimum est limité par la taille du miroir qui bloque le faisceau transmis et l'intervalle angulaire est dicté par la taille du détecteur.

La CCD est une caméra Pulnix Progressive Scan dont le détecteur contient  $1285 \times 1029$  pixels, chaque pixel ayant une dimension de  $6.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$ . Les images digitalisées sont acquises par un processeur Matrox Meteor 2 Digital et transférées en temps réel à un PC Intel(R)Xeon cadensé à 2.8 GHz. La vitesse maximale de la caméra est de 10 images par seconde.

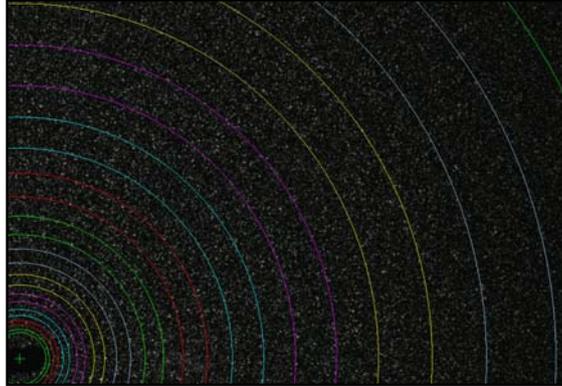


FIG. 5.2 – Image speckle obtenue avec le dispositif à moyens angles. Les vecteurs de diffusion de même amplitude mais d'orientations azimutales différentes sont situés sur un cercle de pixels centré autour de l'axe optique représenté par un signe “+” à l'extrémité inférieure gauche de l'image.

Ce dispositif a été utilisé pour étudier la dépendance en  $q$  de la dynamique moyenne du gel colloïdal ainsi que de ses fluctuations temporelles, toutes deux évaluées sur une période courte devant l'âge  $t_w$  de l'échantillon, de manière à minimiser le phénomène de vieillissement.

## 5.3 Dépendance en $q$ de la dynamique moyenne du gel fractal

### 5.3.1 Fonction d'autocorrélation d'intensité

Les fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_2(q, \tau) - 1$ , caractérisant la dynamique moyenne, ont été obtenues pour un gel fractal âgé de 3 jours (voir figure 5.3). Elles sont obtenues à partir des moyennes temporelles des  $c_I(q, t, \tau)$  sur un intervalle de temps  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$ ; les  $c_I(q, t, \tau)$  étant calculés sur les différents anneaux centrés autour de l'axe optique qui correspondent à des vecteurs de diffusion  $q$  de même amplitude mais d'orientations azimutales différentes.

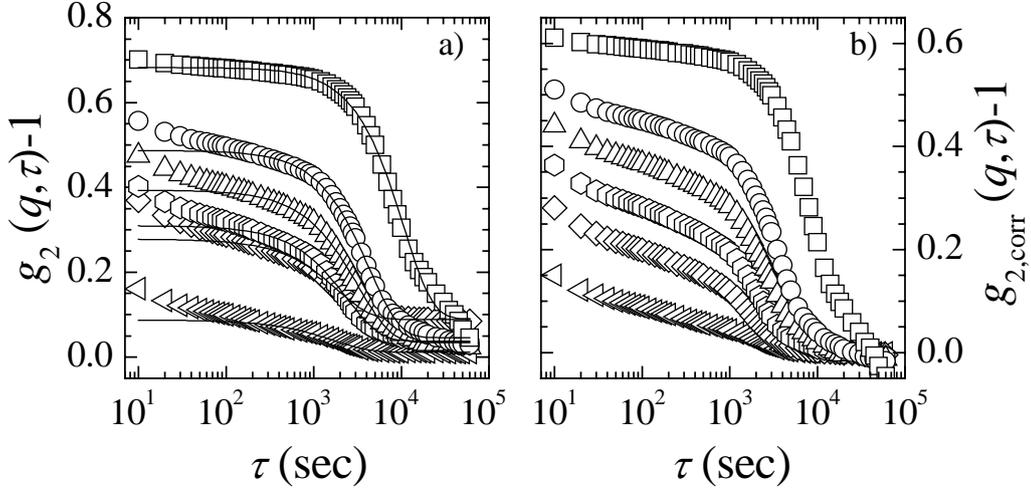


FIG. 5.3 – a) Fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_2(q, \tau) - 1$  calculées sur un intervalle de temps  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$  pour des valeurs de  $q$  égales à  $7355, 16004, 20656, 26506, 37771$  et  $52177 \text{ cm}^{-1}$  (de haut en bas) dans le cas d'un gel fractal âgé de 3 jours. b) Fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_{2,corr}(q, \tau) - 1$  calculées sur le même intervalle de temps et pour les mêmes valeurs de  $q$  mais corrigées de la lumière parasite aux faibles  $q$  et de l'intensité non uniforme aux  $q$  intermédiaires. Ainsi,  $g_{2,corr}(q, \tau \rightarrow \infty) - 1 \rightarrow 0$ .

Ces fonctions d'autocorrélation possèdent deux décroissances, l'une aux temps courts, l'autre aux temps longs.

La première décroissance, de quelques pourcents aux vecteurs  $q$  les plus petits, est liée aux modes vibrationnels thermiquement activés des branches du gel, vibrations qui sont suramorties à cause du solvant [90]. Cependant, la vitesse d'acquisition limitée de la caméra CCD rend cette première décroissance partiellement observable. Des expériences similaires sur des gels à des concentrations plus élevées (de l'ordre  $10^{-3}$ ) et à de plus petits vecteurs  $q$  ( $4.1 \mu\text{m}^{-1} \leq q \leq 22.3 \mu\text{m}^{-1}$ ) ont néanmoins montré que le taux de la décroissance initiale était proportionnel à  $q^{-2}$  [90].

S'ensuit un plateau légèrement incliné qui s'étend sur plus d'une décade à faibles  $q$  et dont la hauteur diminue avec  $q$ . En effet, les petites valeurs de  $q$  sondées ici correspondent à des échelles de longueurs grandes par rapport aux mouvements thermiquement activés des branches du gel. Donc la lumière diffusée est peu décorrélée et la hauteur du plateau reste conséquente. En revanche, aux vecteurs  $q$  plus élevés, l'échelle sondée est comparable à l'amplitude des mouvements dus à l'agitation thermique ce qui conduit à une hauteur du plateau peu importante.

Enfin à des temps très longs, malgré le comportement “solide” du gel [89], les fonctions d’autocorrélation présentent une décroissance finale (la deuxième) conduisant à la décorrélation complète de la lumière diffusée (voir figure 5.3), comme observé précédemment à plus petits  $q$  [77]. Elles peuvent être ajustées par une fonction exponentielle décroissante “comprimée” telle que :

$$g_2(q, \tau) - 1 = A(q) \exp\{-[\tau/\tau_f(q)]^{p(q)}\} \quad \text{avec } p(q) \gtrsim 1 \quad (5.1)$$

Les fonctions d’ajustement sont représentées par des lignes sur la figure 5.3 a).  $A(q)$  et  $\tau_f(q)$  sont l’amplitude et le temps caractéristique de la relaxation finale et  $p(q)$  est l’exposant d’étirement.

De manière générale, la décroissance en deux étapes de  $g_2(q, \tau) - 1$  est une caractéristique commune des systèmes à l’approche de la transition vitreuse. Expérimentalement, elle a été observée dans les matériaux “mous” désordonnés comme les suspensions colloïdales [91, 92, 93] et les micelles concentrées [94]. Elle est aussi typique de la matière condensée “dure” : par exemple, elle a été vérifiée expérimentalement et numériquement dans les verres de spin [95] et numériquement dans les liquides surfondus avec un potentiel de type Lennard-Jones [34, 35, 96]. Toutefois, des valeurs d’exposant d’étirement supérieures ou égales à 1 n’ont jamais été obtenues pour ces derniers systèmes alors qu’elles ont été mesurées dans le cas de plusieurs matériaux mous encombrés [76]. C’est pourquoi, nous reviendrons par la suite sur la dépendance en  $q$  de  $p$ .

Plusieurs remarques concernant la ligne de base et la hauteur du plateau des  $g_2(q, \tau) - 1$  doivent être au préalable mentionnées. Tout d’abord les  $g_2(q, \tau) - 1$ , présentés figure 5.3 a), ne tendent pas vers 0 aux temps longs. La lumière parasite, due à la diffusion des composants optiques (lentilles et parois de la cellule), induit une contribution finie et constante quel que soit le retard  $\tau$ . En particulier à petits  $q$ , elle est inévitable et non négligeable car son intensité peut être du même ordre de grandeur que celle diffusée par l’échantillon. De ce fait, les valeurs de la fonction d’autocorrélation d’intensité pour  $\tau \rightarrow \infty$  restent finies. A grands  $q$ , la plage importante des orientations azimutales de  $q$  conduit à des valeurs d’intensité moyenne mesurées pour les différents pixels de l’anneau qui ne sont pas uniformes, à cause de la variation non négligeable du facteur de dipôle  $\sin^2 \psi$  introduit au chapitre 1 (voir équation (1.6) et la note<sup>1</sup> s’y rapportant ainsi que la figure 1.2).

Dans la référence [25] nous avons montré que l'illumination non uniforme sur le détecteur entraîne une forte augmentation de la ligne de base des fonctions d'auto-corrélation d'intensité et un changement de leur ordonnée à l'origine. Toutefois, leur temps caractéristique n'est pas affecté par cet effet.

La correction la plus adaptée pour que la ligne de base des fonctions d'auto-corrélation tende vers 0 sans que le temps caractéristique soit modifié a été d'ajuster dans un premier temps la décroissance finale des fonctions d'autocorrélation par :

$$g_2(q, \tau) - 1 = A(q) \exp\{-[\tau/\tau_f(q)]^{p(q)}\} + B(q), \quad (5.2)$$

où  $B(q)$  est la valeur finie de la ligne de base et d'appliquer dans un deuxième temps la relation :

$$g_{2,corr}(q, \tau) - 1 = g_2(q, \tau) - 1 - B(q), \quad (5.3)$$

où  $g_{2,corr}(q, \tau) - 1$  est la fonction de corrélation corrigée pour l'illumination non uniforme sur le détecteur et la lumière parasite (voir figure 5.3 b).

En ce qui concerne la hauteur du plateau des fonctions d'autocorrélation  $h_{g_2}(q)$ , A. H. Krall et D. A. Weitz [90] ont prouvé que pour un gel :

$$h_{g_2}(q) = \beta \exp(-q^2 \delta_p^2/3) \quad (5.4)$$

Dans cette expression  $\beta$  est le facteur de cohérence introduit au chapitre 1 et  $\delta_p$  est l'excursion maximale d'une particule dans le réseau due à l'excitation thermique des modes élastiques du gel. La figure 5.4 est une représentation en échelle semi-logarithmique de la hauteur du plateau de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $h_{g_2}(q)$ , obtenue à partir de l'ajustement défini dans l'équation (5.2) [ $h_{g_2}(q) = A(q)$ ], en fonction de  $q^2$ . Dans ce cas, les données peuvent être ajustées par une droite (ligne sur la figure 5.4) dont la pente correspond à  $\delta_p^2/3$ . Nous avons trouvé  $\delta_p = 490 \pm 147$  nm. Les trois premiers points n'ont pas été pris en compte en raison du bruit important induit par un nombre trop petit de pixels (au plus 5875 pixels) pour calculer les  $c_I(q, t, \tau)$  mais aussi par la lumière parasite à petits  $q$ .

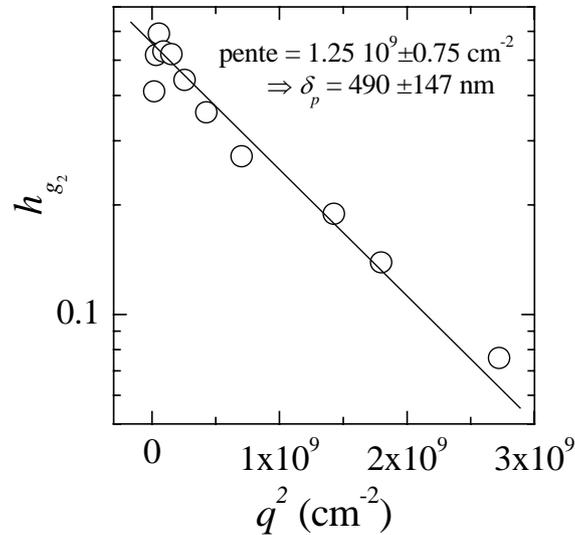


FIG. 5.4 – Représentation semi-logarithmique de la hauteur du plateau de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $h_{g_2}$  en fonction de  $q^2$ . Hormis les trois premiers points qui ne sont pas fiables, comme discuté dans le texte, les données peuvent être ajustées par une droite (ligne) dont la pente permet de déduire  $\delta_p = 490 \pm 147$  nm, l'excursion maximale d'une particule dans le réseau due à l'excitation thermique des modes élastiques du gel.

A présent nous allons étudier la dépendance en  $q$  du temps caractéristique final  $\tau_f$  et de l'exposant  $p$ .

### 5.3.2 Temps caractéristique et exposant d'étirement

La figure 5.5 montre le temps caractéristique  $\tau_f$  de la relaxation finale des  $g_2(q, \tau) - 1$  (présentés figure 5.3 a) en fonction de  $q$ . La dépendance de  $\tau_f$  en  $q^{-1}$  exclut tout mouvement diffusif mais suggère plutôt un mécanisme de dérive ou balistique interprété dans le passé comme étant dû à l'action de contraintes internes [76, 80, 97]. Ainsi, sur des échelles de longueur de l'ordre de  $2\pi/q$ , c'est-à-dire entre  $1.2 \mu\text{m}$  et  $14.5 \mu\text{m}$  dans notre expérience, le déplacement des diffuseurs augmente linéairement avec le temps; à ne pas confondre avec le mouvement balistique des systèmes colloïdaux à des temps très courts et sur des échelles de longueurs très petites [98]. Un tel comportement, quoique assez surprenant, a également été obtenu pour des émulsions concentrées, des polycristaux micellaires, des phases lamellaires [76, 80], des verres colloïdaux de Laponite [48, 99] et des verres de polymère [49].

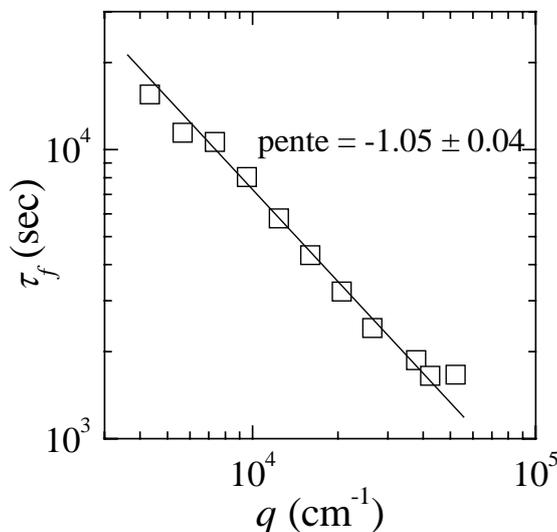


FIG. 5.5 – Dépendance en  $q$  du temps de relaxation caractéristique de la décroissance finale,  $\tau_f$ , des  $g_2(q, \tau) - 1$  présentés figure 5.3. La ligne est un ajustement en loi de puissance conduisant à un exposant  $-1.05 \pm 0.04$  qui infirme la nature diffusivo de la dynamique lente du gel colloïdal et qui suggère plutôt un mécanisme de dérive ou encore balistique.

Il est important de remarquer que dans ce cas la valeur de  $\tau_f$  à  $q = 10000 \text{ cm}^{-1}$  (de l'ordre de 8000 sec) est supérieure à celle trouvée par STRC à ce même vecteur de diffusion (de l'ordre de 6000 sec). Il faut néanmoins observer qu'en champ lointain, la dynamique d'un système est mesurée à partir des mouvements relatifs des particules alors qu'en résolution spatiale elle découle des mouvements absolus. En conséquence, l'écart entre les  $\tau_f$  peut provenir du type différent des déplacements sondés dans ces deux expériences.

En ce qui concerne le  $p$  (figure 5.6) de la relaxation finale des  $g_2(q, \tau) - 1$ , cet exposant (symboles “vides”) est proche de 1.5 aux faibles  $q$  puis diminue avec  $q$  tout en restant supérieur à 1. Des expériences antérieures sur le même gel (symbole “pleins”) mais à des vecteurs  $q$  plus petits ( $249 \text{ cm}^{-1} < q < 6745 \text{ cm}^{-1}$ ) ont montré que  $p \sim 1.5$  quel que soit  $q$  [77]. En conclusion,  $p$  sature à 1.5 à très faibles  $q$  puis décroît progressivement vers  $p = 1$  dès que  $q \gtrsim 6000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur seuil de 1.5 a également été mesurée pour d'autres systèmes de la matière molle (émulsions concentrées, polycristaux micellaires, phases lamellaires [76, 80] et verres de Laponite [48, 99]).

Elle semble donc être une caractéristique assez générale des systèmes vitreux de la matière molle. Elle est associée à une distribution des déplacements des particules large avec des “queues” en loi de puissance (voir démonstration en annexes) et peut être expliquée comme étant dû à la relaxation des contraintes internes [76, 80, 97].

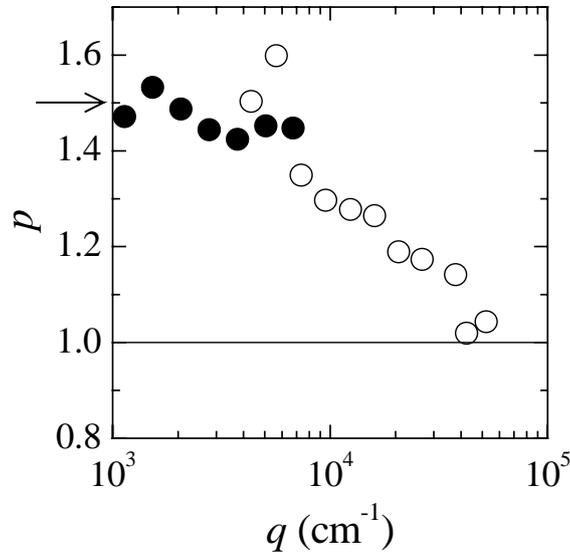


FIG. 5.6 – Dépendance en  $q$  de l'exposant de  $p$  de la décroissance finale des  $g_2(q, \tau) - 1$  présentés figure 5.3. Cet exposant sature aux faibles valeurs de  $q$  autour de 1.5, comme indiqué par des expériences précédentes sur les mêmes gels mais à plus faibles  $q$  (symboles “pleins”), puis diminue avec  $q$  tout en restant toujours supérieur à 1.

Si nous considérons  $p$  à  $q = 10000 \text{ cm}^{-1}$ , cette quantité est de l'ordre de 1.3 et en STRC elle est aux alentours de 0.95. L'observation faite pour justifier la différence des  $\tau_f$  entre les deux types d'expérience est encore valable dans ce cas.

Un modèle développé par J. -P. Bouchaud et E. Pitard a permis de mettre en évidence la dépendance en  $q^{-1}$  de  $\tau_f$  et la valeur 1.5 pour l'exposant d'étirement  $p$  [97]. Il repose sur la formation progressive et à taux constant de micro-effondrements locaux et irréversibles qui se produisent dans la structure de manière aléatoire dans le temps et dans l'espace.

Chaque micro-effondrement, induit par des forces dipolaires, prend naissance sur une échelle de temps  $\theta$ . L'intensité du dipôle  $P(t)$  est alors supposée être linéaire dans le temps, tel un mouvement "ballistique", puis saturer à une valeur seuil  $P_0$  dès que le processus est complet. En résolvant analytiquement l'équation de Langevin, le champ des déplacements  $u(\vec{r})$  à un point  $\vec{r}$  est déterminé ce qui permet de déduire ensuite l'expression du facteur de structure dynamique  $S(q, \tau)$ . Pour des valeurs particulières de  $\theta$ , le logarithme du facteur de structure est proportionnel à  $(q\tau)^{3/2}$ , comme dans nos expériences. L'exposant  $3/2$ , expliqué en annexes, est relié à la décroissance en  $u^{-5/2}$  de la distribution locale des déplacements. En conséquence, la forme atypique de  $g_2(q, \tau)$  peut provenir d'évènements stochastiques dans le temps et dans l'espace.

La dynamique moyenne des gels colloïdaux à faible fraction volumique a également été étudiée par E. Del Gado et W. Kob qui ont effectué des simulations de dynamique moléculaire [100]. En particulier, aux faibles et hautes températures,  $\tau_f$  est aussi inversement proportionnel à  $q$  et  $p = 1.5$  si  $q$  est grand, c'est-à-dire pour des distances inter-particules. Dans ces régimes, le mouvement des branches ou des clusters est donc ballistique et la valeur de  $p$  est associée aux différents temps de relaxation des fonctions de diffusion intermédiaires locales.

Nos résultats expérimentaux ont conduit à des fonctions d'autocorrélation d'intensité "comprimées" ( $p > 1$ ) et à un mécanisme "ballistique". Dans le chapitre 4, nous avons également montré que la dynamique de ce gel est intermittente à cause d'évènements aléatoires [97] et qu'elle est spatialement corrélée. Ces deux ingrédients fondamentaux nous ont permis de développer un nouveau modèle, basé sur une série de réarrangements aléatoires et proposé en fin de chapitre, qui explique la dynamique moyenne mais aussi ses fluctuations temporelles. C'est pourquoi dans la suite nous allons compléter l'étude expérimentale en étudiant la dépendance en  $q$  des fluctuations temporelles de la dynamique, obtenues grâce aux degrés temporels de corrélation d'intensité issus de la TRC [19].

**Résumé :**

Les fonctions d'autocorrélation d'intensité du gel colloïdal âgé de trois jours présentent deux décroissances (l'une aux temps courts, l'autre aux temps longs) reliées par un plateau intermédiaire.

- La première décroissance est due aux modes vibrationnels thermiquement activés du gel.
- La deuxième décroissance est ajustée avec une exponentielle comprimée.  $\tau_f \sim q^{-1}$  ce qui suggère des mouvements de dérive;  $p = 1.5$  aux faibles  $q$  puis diminue mais reste supérieur à 1. Cette valeur seuil est associée à une large distribution des déplacements des particules.
- Le plateau intermédiaire est défini par sa hauteur qui varie en  $\exp(-q^2 \delta_p^2 / 3)$ ;  $\delta_p$  est l'excursion maximale d'une particule dans le réseau due à l'excitation thermique des modes élastiques du gel et ce paramètre est égal à  $490 \pm 147$  nm dans nos expériences.

## 5.4 Dépendance en $q$ des hétérogénéités dynamiques du gel

### 5.4.1 Les degrés de corrélation d'intensité $c_I(q, t, \tau)$

Dans la configuration du dispositif de diffusion de la lumière multispeckle à moyens angles présenté au paragraphe 5.2, les vecteurs de diffusion  $\vec{q}$  de même amplitude mais d'orientations azimutales différentes correspondent sur la caméra CCD à des anneaux de pixels centrés sur l'axe optique. Ainsi, pour chaque  $q$ , les  $c_I(q, t, \tau)$  résultent d'une moyenne azimutale sur un anneau de pixels des fonctions de corrélation d'intensité. Ils ont été calculés pour  $4000 \text{ cm}^{-1} \leq q \leq 55000 \text{ cm}^{-1}$  sur un intervalle de temps  $t_w$  compris entre 280000 sec et 300000 sec. Cet intervalle temporel est identique à celui utilisé pour déterminer les fonctions  $g_2(q, \tau) - 1$  montrées figure 5.3. En effet, nous rappelons que les  $g_2(q, \tau) - 1$  résultent de la moyenne temporelle des  $c_I(q, t, \tau)$ . Comme les  $c_I(q, t, \tau)$  ont un comportement analogue quel que soit  $q$ , seuls ceux à  $q = 20656 \text{ cm}^{-1}$  sont présentés (figure 5.7 a).

Sur cette plage de temps, les  $c_I(q, t, \tau)$  fluctuent énormément aux  $\tau$  moyens et en particulier autour du temps caractéristique de la décroissance finale égal dans ce cas à  $\tau_f = 3230$  sec. Ce comportement confirme le caractère hétérogène de la dynamique des gels déjà mis en évidence au chapitre 4.

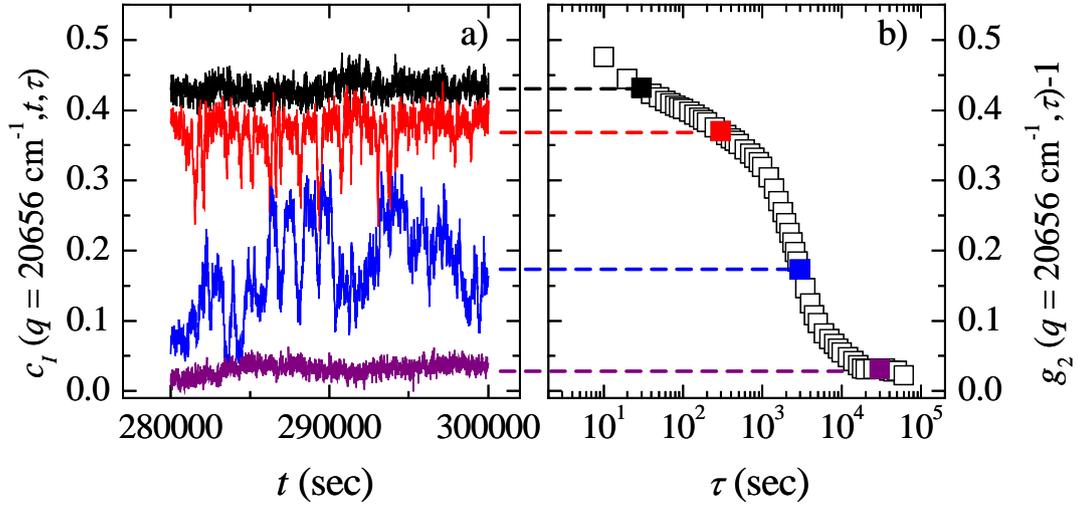


FIG. 5.7 – a) Degrés de corrélation d’intensité  $c_I(q, t, \tau)$  calculés sur la plage  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$  et pour  $q=20656 \text{ cm}^{-1}$ . De haut en bas  $\tau = 30, 300, 3000$  et  $30000 \text{ sec}$ . b) Fonction d’autocorrélation d’intensité  $g_2(q, \tau) - 1$  pour  $q=20656 \text{ cm}^{-1}$ . Les symboles “pleins” correspondent à la moyenne temporelle des  $c_I(q, t, \tau)$  de a) et les symboles “vides” sont des points expérimentaux additionnels pour lesquels les  $c_I(q, t, \tau)$  ne sont pas montrés en a).

#### 5.4.2 Variance du degré de corrélation d’intensité

Pour quantifier les fluctuations temporelles de la dynamique, nous avons calculé la variance des  $c_I(q, t, \tau)$  “bruts”  $[\sigma_{c_I}^2(q, \tau)]$  et des  $c_I(q, t, \tau)$  auxquels nous avons successivement retranché les tendances linéaires des  $c_I(q, t, \tau)$  et ajouté les valeurs moyennes des  $c_I(q, t, \tau)$   $[\sigma_{c_I, \text{NLF}}^2(q, \tau)]$ . Cette rectification ne change donc pas la valeur moyenne des  $c_I(q, t, \tau)$ , c’est-à-dire les  $g_2(q, \tau) - 1$ , mais a un impact important sur les valeurs des variances. En effet, la variance d’une grandeur correspond à l’amplitude de ses fluctuations par rapport à sa valeur moyenne. De ce fait, elle est d’autant plus élevée que la tendance linéaire est marquée.

Le graphique 5.8 montre  $\sigma_{c_I}^2(q, \tau)$  et  $\sigma_{c_I, \text{NLF}}^2(q, \tau)$  en fonction de  $\tau$  pour  $q = 7355, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$ . D’une manière générale,  $\sigma_{c_I, \text{NLF}}^2(q, \tau)$  est inférieur à  $\sigma_{c_I}^2(q, \tau)$ . Pour rester cohérent avec les résultats obtenus par STRC sur ce même gel (paragraphe 4.4.2.2), la contribution due au vieillissement n’a pas non plus été prise en compte et donc seuls les  $\sigma_{c_I, \text{NLF}}^2(q, \tau)$  ont fait l’objet de l’étude.

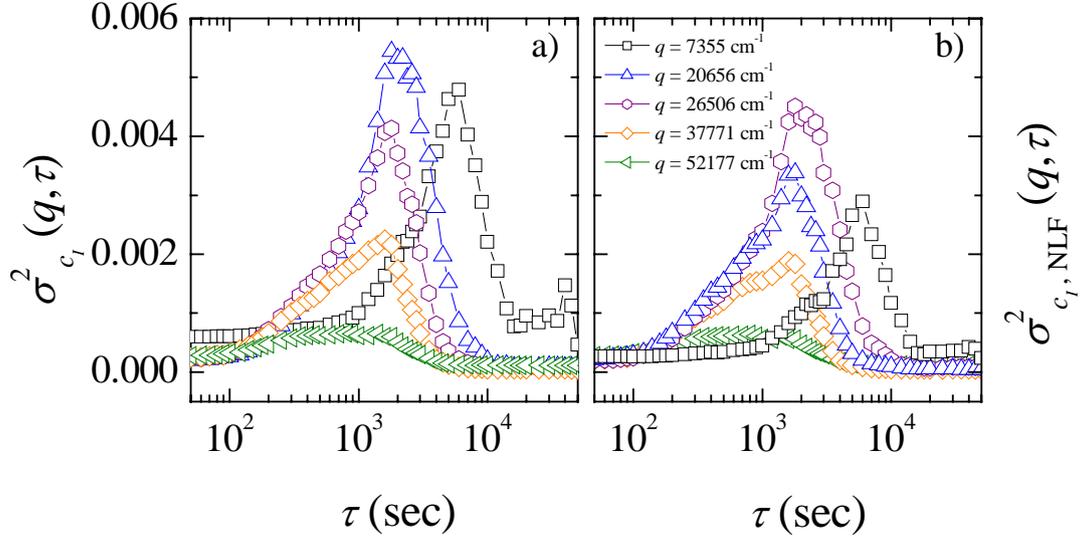


FIG. 5.8 – a) Variances des  $c_I(q, t, \tau)$ ,  $\sigma_{c_I}^2(q, \tau)$ , calculées sur l'intervalle  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$ , en fonction de  $\tau$  pour  $q=7355, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$ . b) Variances des  $c_I(q, t, \tau)$  exempts de leur tendance linéaire,  $\sigma_{c_I, NLF}^2(q, \tau)$ , en fonction de  $\tau$  pour les mêmes  $q$  et calculées sur le même intervalle de temps.

Un autre type de correction doit également être effectué : celui du bruit statistique, de manière à obtenir exclusivement la variance relative aux fluctuations intrinsèques du gel,  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$ . La méthode décrite au paragraphe 3.3.1 du chapitre 3 n'a pu être directement utilisée car la plage de temps choisie ( $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$ ) est trop petite par rapport au temps caractéristiques  $\tau_f$  et le nombre de pixels n'est pas assez important en particulier aux vecteurs  $q$  les plus petits. L'analyse de la contribution du bruit au chapitre 2 et notamment les mesures sur les mousses ont mis en évidence une décroissance exponentielle de la variance du bruit  $\sigma_n^2(\tau)$  dont le temps caractéristique est celui de  $g_2(q\tau) - 1$  et où aux retards  $\tau \ll \tau_f$  et  $\tau \gg \tau_f$ ,  $\sigma_{c_I}^2(\tau) \approx \sigma_n^2(\tau)$ .

Par analogie,  $\sigma_n^2(q, \tau)$  peut donc être estimé de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_n^2(q, \tau) = y_0(q) + C(q) \exp[-\tau/\tau_f(q)] \\ C(q) = \sigma_{c_I}^2(q, \tau \rightarrow 0) - \sigma_{c_I}^2(q, \tau \rightarrow \infty) \quad ; \quad y_0(q) = \sigma_{c_I}^2(q, \tau \rightarrow \infty) \end{array} \right. \quad (5.5)$$

Une fois  $\sigma_n^2(q, \tau)$  évalué, nous calculons comme d'habitude la variance intrinsèque de la dynamique du gel  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  à l'aide de la relation :

$$\sigma_{g_2}^2(q, \tau) = \sigma_{c_I}^2(q, \tau) - \sigma_n^2(q, \tau) \quad (5.6)$$

Ce type de correction a été appliqué pour tous les  $q$  disponibles. La figure 5.9 présente les variances de  $c_{I,NLF}$ ,  $n$  et  $g_2$  à  $q = 20656 \text{ cm}^{-1}$ .

L'erreur commise sur la détermination de  $\sigma_n^2(q, \tau)$  (de l'ordre de 5 à 10%) reste négligeable car le niveau du bruit est peu important en rapport des fluctuations considérables des  $c_I(q, t, \tau)$ . Ceci est d'autant plus vrai pour des retards autour de  $\tau_f$ , où  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  est au moins d'un ordre de grandeur supérieur à  $\sigma_n^2(q, \tau)$ . Par conséquent, les  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  montrés figure 5.10 a), peuvent être associés aux fluctuations intrinsèques du gel. A n'importe quel  $q$ ,  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  est fortement "piqué" autour du temps caractéristique de la relaxation finale  $\tau_f$  comme dans le cas des mousses [32], d'un système granulaire [78], d'une pâte colloïdale [26] et dans de nombreux travaux de simulation (par exemple, [34, 35, 40]).

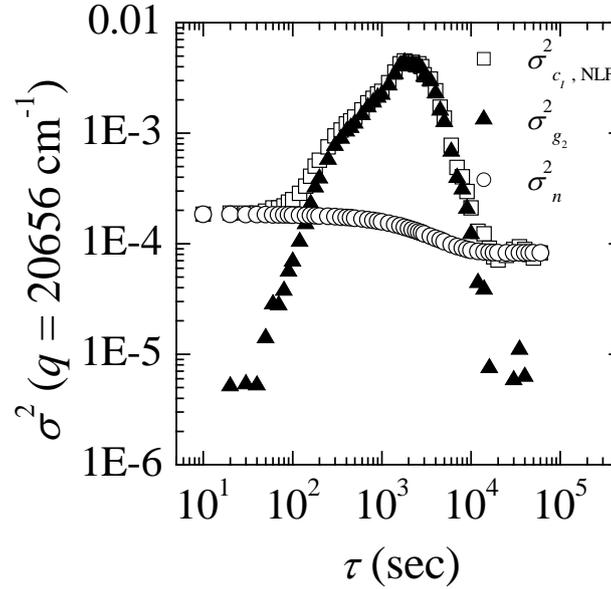


FIG. 5.9 – Variances du gel colloïdal calculées sur l'intervalle  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$  en fonction de  $\tau$  pour  $q=20656 \text{ cm}^{-1}$ . Carrés : variance des données brutes,  $\sigma_{c_I, NLF}^2(q, \tau)$ ; cercles : variance du bruit statistique,  $\sigma_n^2(q, \tau)$ ; triangles : variance des fluctuations du gel,  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$ .

Désormais, nous voulons comprendre la dépendance des fluctuations de la dynamique lente avec l'échelle sondée. L'amplitude des fluctuations est limitée par la valeur à petit  $\tau$  de la hauteur du plateau  $h_{g_2}(q)$ , paramètre qui diminue exponentiellement avec  $q^2$  comme le montre le graphique 5.4.

Donc pour comparer les  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  calculés aux différents  $q$ , il est nécessaire de normaliser  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  par rapport au carré de la hauteur du plateau  $h_{g_2}(q)$ . Cette nouvelle quantité normalisée, appelée  $\chi(q, \tau)$  en référence à la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  étudiée dans les simulations des systèmes vitreux [32, 34, 35, 41, 39, 40], est définie ainsi :

$$\chi(q, \tau) = \sigma_{g_2}^2(q, \tau) / h_{g_2}^2(q) \quad (5.7)$$

Après correction, les  $\chi(q, \tau)$  présentent également un pic autour du temps caractéristique final,  $\tau_f$ , dont la hauteur augmente avec  $q$  (voir la figure 5.10 b). Un moyen naturel de quantifier par un seul paramètre la dépendance en  $q$  des fluctuations de la dynamique est de considérer le maximum de  $\chi(q, \tau)$ ,  $\chi^*(q)$ , où la contribution du bruit statistique est très faible par rapport à celle du gel (voir la figure 5.9) ( $\chi^*$  a d'ailleurs déjà été étudié dans les simulations de la dynamique de systèmes vitreux [41, 39, 40]). Pour ce faire, nous avons tracé  $\chi^*$  en fonction de  $q$  (voir la figure 5.11).

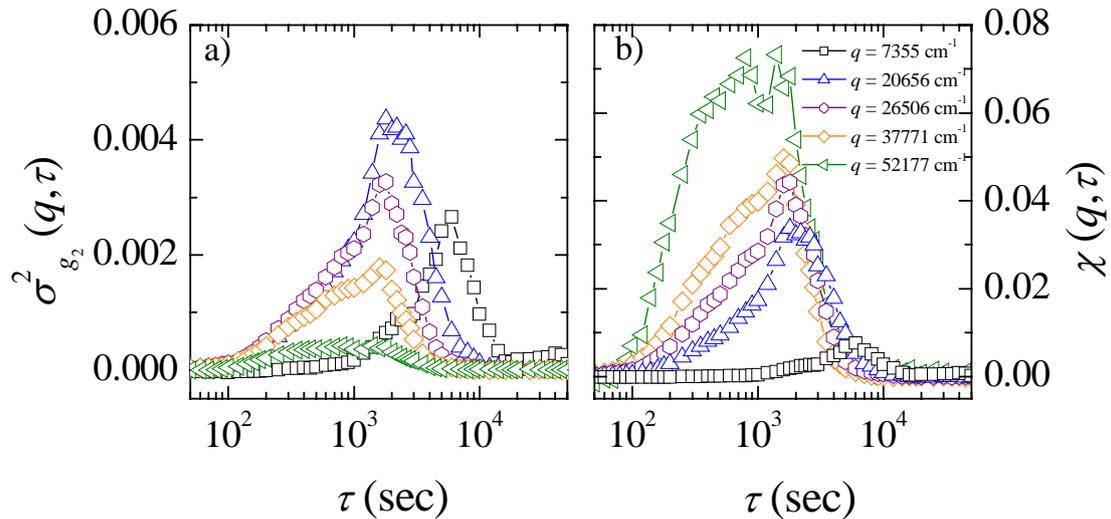


FIG. 5.10 – a) Variances de la dynamique du gel,  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$ , calculées sur l'intervalle  $280000 \text{ sec} \leq t_w \leq 300000 \text{ sec}$  en fonction de  $\tau$  pour  $q=7355, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$ . b)  $\chi(q, \tau) = \sigma_{g_2}^2(q, \tau) / h_{g_2}^2(q)$  en fonction de  $\tau$  pour les mêmes  $q$ .

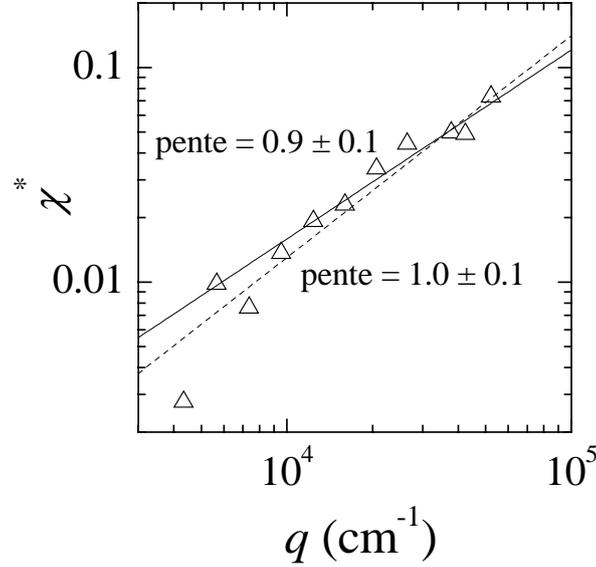


FIG. 5.11 – Représentation en échelle logarithmique de  $\chi^*$  en fonction de  $q$ . La ligne solide est un ajustement en loi de puissance conduisant à un exposant égal à  $0.9 \pm 0.1$  si les trois premiers points sont exclus de l’ajustement et la ligne en pointillés est un ajustement en loi de puissance conduisant à un exposant égal à  $1.0 \pm 0.1$  si tous les points sont considérés.

$\chi^*$  augmente avec  $q$  et sa tendance peut être associée à une loi de puissance conduisant soit à un exposant de  $0.9 \pm 0.1$  si les trois premiers points sont exclus de l’ajustement pour des raisons de bruit causé par le nombre limité de pixels et la lumière parasite, soit à un exposant de  $1.0 \pm 0.1$  si toutes les données sont prises en compte.

D’après les résultats obtenus au chapitre 4 sur ce gel colloïdal, nous avons mis en avant le caractère très hétérogène de la dynamique temporelle causée par des réarrangements discrets, corrélés sur de longues distances et qui se produisent aléatoirement dans le temps. A partir de ces considérations, il est possible de donner un simple argument de loi d’échelle pour expliquer la relation de proportionnalité entre  $\chi^*$  et  $q$ . Au paragraphe 5.3.2, nous avons montré que :

$$\tau_f \sim q^{-1} \quad (5.8)$$

Pendant ce temps caractéristique  $\tau_f$ , il se produit en moyenne  $\langle r \rangle$  réarrangements, avec  $\tau_f \sim \langle r \rangle$ . Il en résulte :

$$\langle r \rangle \sim q^{-1} \quad (5.9)$$

En considérant un processus aléatoire pour ces réarrangements et en associant toute fluctuation de  $r$  à celle de  $g_2(\tau) - 1$ , le Théorème de la Limite Centrale conduit à :

$$\chi^* \sim \sigma_r^2 / \langle r \rangle^2 \sim 1 / \langle r \rangle \quad (5.10)$$

car la variance de  $r$ ,  $\sigma_r^2$ , est de l'ordre de  $\langle r \rangle$ . Ainsi d'après les relations (5.9) et (5.10),

$$\chi^* \sim q \quad (5.11)$$

Ce raisonnement qualitatif montre que les fluctuations de la dynamique augmentent avec l'échelle sondée. Néanmoins, nous voulons adopter une approche plus quantitative pour comprendre plus précisément la dynamique lente et hétérogène qui régit ce gel et en particulier la forme "comprimée" de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $g_2(q, \tau) - 1$ . C'est pourquoi, nous avons développé un modèle fondé sur l'hypothèse que la dynamique lente du gel est due à une série de réarrangements discrets, indépendants, aléatoires dans le temps et de longue portée spatiale. A partir du modèle nous avons pu déterminer numériquement  $\tau_f(q)$ ,  $p(q)$  et les valeurs absolues de  $\sigma_{g_2}^2(q, \tau)$  (et non pas uniquement la loi d'échelle de sa variation en  $q$ ) ce qui nous a permis de les comparer aux données expérimentales.

**Résumé :**

La dynamique du gel colloïdal âgé de trois jours est très hétérogène temporellement. Un moyen de quantifier ses fluctuations est de calculer la variance  $\chi$  (obtenue en effectuant différentes corrections successives : suppression de la tendance linéaire des  $c_I$ , due au ralentissement de la dynamique avec l'âge, suppression de la contribution du bruit dans la variance des  $c_I$  et normalisation de la variance corrigée du bruit par le carré de la hauteur du plateau de la fonction d'autocorrélation d'intensité).

Quel que soit  $q$ , les  $\chi$  présentent un maximum  $\chi^*$  autour du temps caractéristique  $\tau_f$  de la dynamique moyenne dont la valeur est proportionnelle à  $q$ . Un simple argument de loi d'échelle, basé sur la succession de réarrangements aléatoires dans le temps, peut expliquer ce comportement.

## 5.5 Modèle

Durian et al. ont établi, à partir de quantités moyennées dans le temps, un modèle sur la dynamique intermittente des mousses due à des réarrangements discrets qui se produisent aléatoirement dans le temps et dans l'espace [12]. Ce même type d'évènement constitue également l'un des ingrédients principaux dans le modèle de la dynamique moyenne d'un milieu élastique proposé par J. -P. Bouchaud et E. Pitard [97]. Des expériences de TRC en régime de diffusion multiple ont aussi mis en évidence le caractère intermittent de la dynamique temporelle de gels similaires à ceux étudiés ici mais plus concentrés [19, 42]. L'originalité de notre travail a alors été de formuler un modèle très simple qui puisse rendre compte de façon quantitative à la fois de la dynamique moyenne et des fluctuations de la dynamique avec l'accent sur la dépendance en  $q$  de ces quantités.

### 5.5.1 Principe

Dans le modèle, nous supposons que l'évolution de la configuration du gel est causée par une série de réarrangements aléatoires et indépendants au cours du temps. Chaque réarrangement modifie la configuration du gel dans une région plus grande que le volume sondé dans les expériences décrites dans ce chapitre (d'après les résultats obtenus par STRC sur le gel colloïdal au chapitre 4). Les fluctuations de la dynamique sont alors dues aux fluctuations statistiques du nombre  $r(t, \tau)$  de réarrangements qui se produisent pendant un intervalle  $\tau$  donné.

#### 5.5.1.1 Expression du degré de corrélation d'intensité

La méthode TRC [19], explicitée au paragraphe 2.2.1, permet de calculer le degré de corrélation,  $c_I(t, \tau)$ , entre deux images speckles enregistrées aux temps  $t$  et  $t + \tau$ , c'est-à-dire lorsque  $r(t, \tau)$  évènements se sont produits pendant ce laps de temps  $\tau$ . En supposant  $c_I(t, \tau)$  exempt de la contribution statistique du bruit, cette quantité peut s'écrire sous la forme :

$$c_I(t, \tau) = \alpha[r(t, \tau)], \quad (5.12)$$

où  $\alpha[r(t, \tau)]$ <sup>7</sup> est une fonction qui quantifie la corrélation restante après  $r(t, \tau)$ <sup>8</sup> évènements apparus entre  $t$  et  $t + \tau$ . Ainsi, la dynamique moyenne et ses fluctuations sont complètement spécifiées si les expressions de  $\alpha_r$  et de la statistique de  $r$  sont données.

---

<sup>7</sup>Pour ne pas alourdir les expressions suivantes,  $\alpha[r(t, \tau)]$  a été simplifié par  $\alpha_r$ .

<sup>8</sup>Pour la même raison que la note 6,  $r(t, \tau)$  a été simplifié par  $r$ .

### 5.5.1.2 Expression de la fonction d'autocorrélation d'intensité

Comme  $g_2(\tau) - 1$  est la moyenne temporelle de  $c_I(t, \tau)$ , nous avons :

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t, \tau) \rangle_t = \sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) \alpha_r \quad (5.13)$$

$P_r(\tau)$  est la loi qui explicite la statistique des réarrangements. Plus précisément,  $P_r(\tau)$  est la probabilité que  $r$  réarrangements se produisent pendant l'intervalle de temps  $[t, t + \tau]$ , satisfaisant les conditions de normalisation  $\sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) = 1$ .

Les conditions aux limites pour  $\alpha_r$  sont :

- $\alpha_r = 1$  si  $r = 0$ . En effet si  $\tau \rightarrow 0$ ,  $P_0(\tau) \rightarrow 1$  et  $P_r(\tau) \rightarrow 0$  pour  $r > 0$  (pas de réarrangements pendant le temps  $\tau$ ), d'où  $g_2(\tau \rightarrow 0) - 1 \rightarrow 1$ .
- $\alpha_r \rightarrow 0$  si  $r \rightarrow \infty$ . Si  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $P_r(\tau)$  est centré autour de valeurs de  $r$  très grandes, d'où  $g_2(\tau \rightarrow \infty) - 1 \rightarrow 0$ .

Ces valeurs extrémales déduites de la relation (5.13) sont celles de  $g_2(\tau) - 1$  obtenues, au facteur de cohérence près, en diffusion de la lumière.

Pour avoir une expression quantitative de  $g_2(\tau) - 1$ , il faut spécifier  $\alpha_r$  et  $P_r(\tau)$  dans l'équation (5.13). Considérons tout d'abord  $P_r(\tau)$ . Si nous admettons que les évènements sont aléatoires, indépendants dans le temps et faiblement probables alors  $P_r(\tau)$  peut être approximée par une loi de Poisson [25] qui s'écrit :

$$P_r(\tau) = \exp[-(\tau\gamma)] \frac{(\tau\gamma)^r}{r!}, \quad (5.14)$$

où  $\gamma$  est le taux moyen de réarrangement. Nous remarquons que  $\gamma^{-1}$  constitue l'échelle de temps naturelle dans le modèle : il représente le temps moyen entre évènements.

La figure suivante est une représentation en bâtonnets de la loi de Poisson pour différentes valeurs de  $\tau\gamma$ . De manière générale, la distribution est centrée autour de  $r = \tau\gamma$  qui correspond à la valeur moyenne. Elle est asymétrique avec une "queue" à droite pour  $\tau\gamma$  faible et elle approche une gaussienne pour  $\tau\gamma \gg 1$ . À noter également qu'elle s'élargit avec  $\tau\gamma$  puisque la variance de la distribution vaut en effet  $\tau\gamma$ .

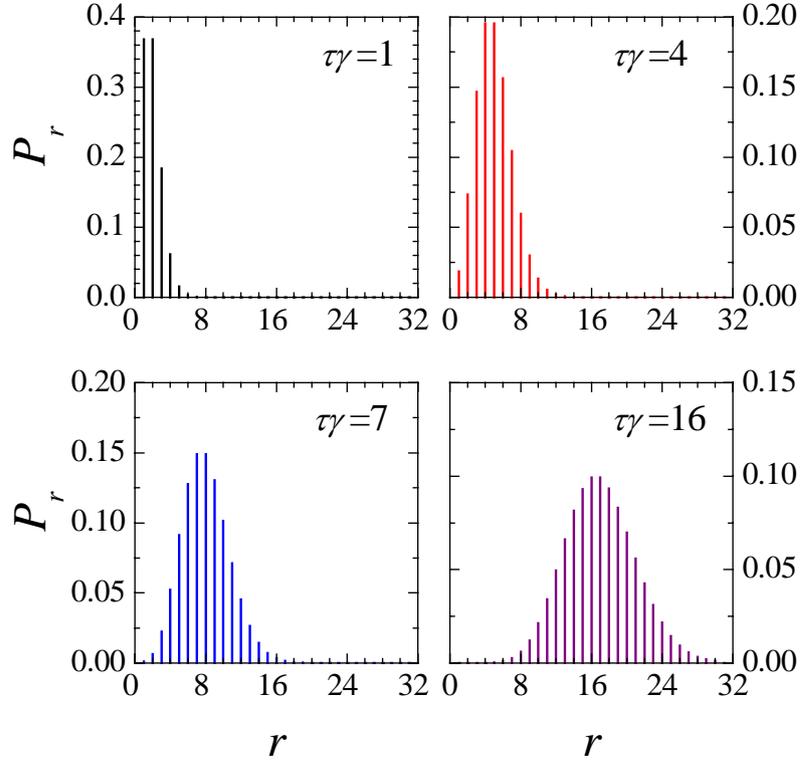


FIG. 5.12 – Représentation en bâtonnets de la loi de Poisson pour  $\tau\gamma=1, 4, 7, 16$ .

A présent, étudions le coefficient  $\alpha_r$  de la relation (5.13) qui évalue la corrélation résiduelle après  $r$  réarrangements occasionnés pendant le temps  $\tau$ . Ce facteur est donc relié au changement de phase des photons diffusés après  $r$  évènements. Pour plus de clarté dans le raisonnement, approfondissons tout d'abord le cas où un seul réarrangement intervient. En référence au paragraphe 1.2.3 du chapitre 1,

$$\alpha_1 = \langle \exp\{-i\vec{q} \cdot [\vec{R}(0) - \vec{R}(1)]\} \rangle, \quad (5.15)$$

où  $\langle \dots \rangle$  est une moyenne d'ensemble,  $\vec{R}(0)$  et  $\vec{R}(1)$  sont les vecteurs position d'un diffuseur avant et après le réarrangement.

L'expression 5.15 peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha_1 = \int d\Delta\vec{R} P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R}) \exp\left[-i\vec{q} \cdot \Delta\vec{R}\right] \quad \text{avec } \Delta\vec{R} = \vec{R}(0) - \vec{R}(1) \quad (5.16)$$

$\Delta\vec{R}$  est le déplacement des particules après un évènement et  $P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$  est la distribution de probabilité des déplacements des particules après un évènement. Cette équation montre que  $\alpha_1$  est la transformée de Fourier de  $P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$ .

L'hypothèse la plus simple pour la forme de  $P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$  est une loi gaussienne ce qui entraînerait, en référence au paragraphe 1.3.1.2 du chapitre 1 et à l'ouvrage [1],  $\alpha_1 = \exp[-(q\delta)^2]$ , où  $\delta$  est la valeur typique du déplacement des particules après un évènement. Pour être plus généraux et sur la base d'arguments physiques détaillés en annexes, nous admettons que  $P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$  est une loi de Levy [101]. La distribution de Levy est caractérisée par une forme de "cloche" asymétrique avec une "queue" en loi de puissance pour les grands  $\Delta\vec{R}$ . Dans cette hypothèse,  $\alpha_1$  peut s'écrire :

$$\alpha_1 = \exp[-(q\delta)^\beta] \quad (5.17)$$

$1 < \beta < 2$  est un coefficient relié à la forme de  $P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$  et  $\beta = 2$  correspond à une distribution gaussienne. Dans le cas présent, nous avons aussi considéré  $\beta < 2$ . Nous remarquons enfin que  $\delta$  constitue l'échelle spatiale naturelle de notre modèle : il représente l'ordre de grandeur du déplacement relatif des particules lors d'un évènement.

La figure 5.13 est une représentation en échelle semi-logarithmique de  $\alpha_1$  en fonction de  $q\delta$  pour  $\beta = 1, 1.5, 2$ .  $\alpha_1$  est une fonction décroissante de  $q\delta$  comprise entre 0 et 1. Cette décroissance, centrée sur  $q\delta = 1$ , est d'autant plus raide que  $\beta$  augmente.

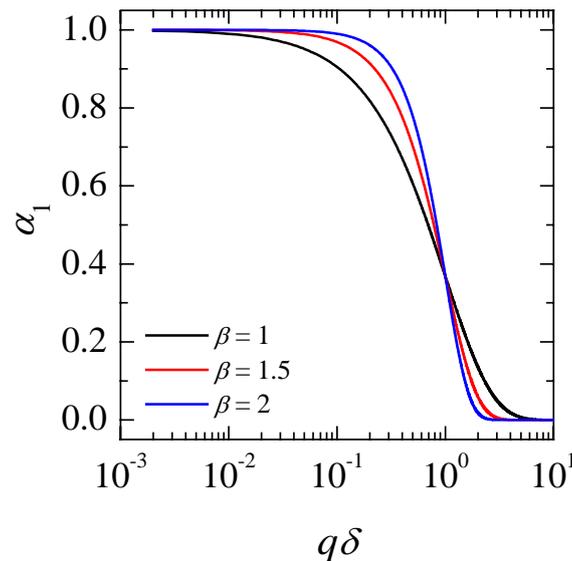


FIG. 5.13 –  $\alpha_1$  en fonction de  $q\delta$  pour  $\beta=1, 1.5, 2$  en échelle semi-logarithmique.

Connaissant désormais le comportement de  $\alpha$  pour un évènement, considérons maintenant l'hypothèse où  $r$  évènements interviennent. A cause du mécanisme de dérive décelé au paragraphe 5.3.2, le déplacement des particules doit être  $r$  fois celui pour un évènement, c'est-à-dire  $r\delta$ . Donc d'après la relation (5.17),

$$\alpha_r = \exp[-(qr\delta)^\beta] \quad (5.18)$$

Nous avons calculé  $\alpha_r$  pour des valeurs de  $r$  comprises entre 0 et 20 et pour  $\beta = 1.5$ . Comme le montre la figure 5.14, si  $r \neq 0$   $\alpha_r$  est une exponentielle décroissante "comprimée" (puisque  $\beta$  est supérieur à 1) dont le taux de décroissance est  $r$ . Ainsi, à  $q\delta$  fixé,  $\alpha_r$  est d'autant plus petit que  $r$  augmente, comportement attendu puisque la décorrélation de l'intensité diffusée s'accroît avec le déplacement des particules. Evidemment, la corrélation reste intacte si aucun réarrangement ne survient et donc  $\alpha_0 = 1$ .

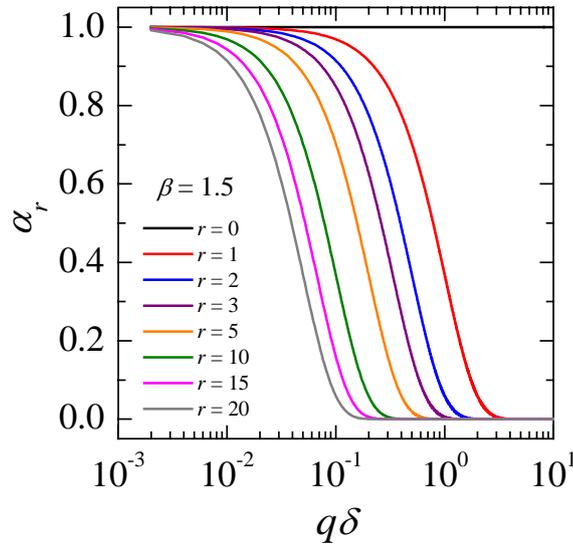


FIG. 5.14 –  $\alpha_r$  en fonction de  $q\delta$  pour  $r=0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20$  et  $\beta=1.5$  en échelle semi-logarithmique.

Les expressions de  $P_r(\tau)$  [équation (5.14)] et de  $\alpha_r$  [équation (5.18)] désormais déterminées,  $g_2(\tau) - 1$  de l'équation (5.13) devient :

$$g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1 = \sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) \alpha_r = \exp[-(\tau\gamma)] \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(\tau\gamma)^r}{r!} \exp[-(rq\delta)^\beta] \quad (5.19)$$

### 5.5.1.3 Expression de la variance du degré de corrélation d'intensité

La variance du degré de corrélation est égale à :

$$\sigma_{c_I}^2(q\delta, \tau\gamma) = \chi(q\delta, \tau\gamma) = \langle [c_I(t, \tau) - \langle c_I(t, \tau) \rangle_t]^2 \rangle_t = \langle \{\alpha_r - [g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1]\}^2 \rangle_t \quad (5.20)$$

Soit :

$$\chi(q\delta, \tau\gamma) = \sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) \{\alpha_r - [g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1]\}^2 \quad (5.21)$$

$P_r(\tau)$  et  $\alpha_r$  sont donnés par les équations (5.14) et (5.18).

#### Résumé :

Nous avons développé un modèle simple pour expliquer à la fois la dynamique moyenne et les fluctuations temporelles de la dynamique observées dans le gel colloïdal. Nous avons supposé que ce type de dynamique est régi par une série de réarrangements peu probables, corrélés spatialement et se produisant aléatoirement dans le temps. A partir de ces hypothèses, nous avons pu montrer que :

$$c_I(t, \tau) = \alpha_r, \quad g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1 = \sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) \alpha_r \quad \text{et}$$

$$\chi(q\delta, \tau\gamma) = \sum_{r=0}^{\infty} P_r(\tau) \{\alpha_r - [g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1]\}^2$$

- $P_r$  est la probabilité que  $r$  réarrangements se produisent pendant l'intervalle de temps  $[t, t + \tau]$ . Elle est donnée par la loi de Poisson  $P_r(\tau) = \exp[-(\tau\gamma)] (\tau\gamma)^r / r!$ , où  $\gamma$  est le taux moyen de réarrangement.
- $\alpha_r$  est une fonction qui quantifie la corrélation restante après  $r$  évènements apparus entre  $t$  et  $t + \tau$ . Elle est définie de la façon suivante :  $\alpha_r = \exp[-(qr\delta)^\beta]$ ;  $\delta$  est la longueur typique du déplacement relatif des particules après un évènement (d'où  $\delta r$  est la longueur du déplacement après  $r$  évènements en supposant le mouvement des particules balistique) et  $\beta$  est un coefficient relié à la forme de la distribution des déplacements des particules correspondant à une loi de Lévy.

## 5.5.2 Résultats du modèle

Nous avons évalué numériquement les expressions de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  [équation (5.19)] et de  $\sigma_{c_t}^2(q\delta, \tau\gamma) = \chi(q\delta, \tau\gamma)$  [équation (5.21)] et étudié leur comportement en considérant trois valeurs de  $\beta = 1, 1.5$  et  $2$ .

### 5.5.2.1 La fonction d'autocorrélation d'intensité

Quel que soit  $\beta$ , les  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$ , calculés selon l'équation (5.19) pour différents  $q\delta$  (0.24, 0.53, 0.68, 0.87, 1.25, 1.72), possèdent une seule décroissance et peuvent être ajustés par une fonction exponentielle,  $\exp[-(\tau/\tau_f)^p]$ , avec  $p \geq 1$  qui dépend de  $\beta$  et de  $q\delta$ . Dans le cas où  $\beta = 1.5$  et  $0.24 \leq q\delta \leq 1.72$  (voir figure 5.15), les  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  sont ajustés par une fonction exponentielle "comprimée", comme pour les données expérimentales. L'écart entre l'ajustement et le modèle est en effet bien inférieur à l'incertitude typique des données expérimentales, notamment dans la plage des valeurs de  $g_2 - 1$  accessibles expérimentalement ( $g_2 - 1 \gtrsim 10^{-4} \div 10^{-3}$ ).

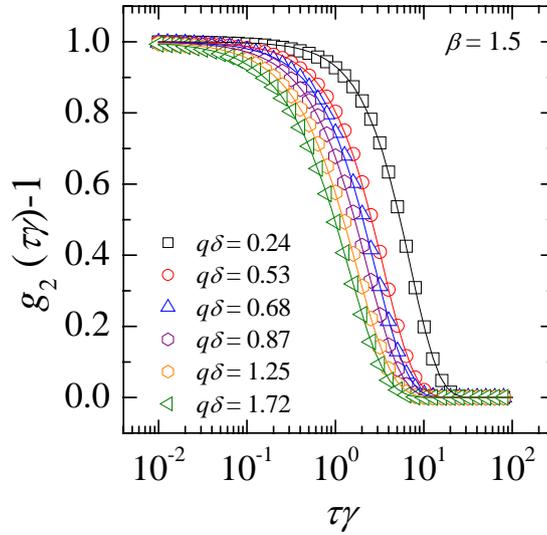


FIG. 5.15 –  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  calculés à partir de l'équation (5.19) en fonction de  $\tau\gamma$  pour  $q\delta = 0.24, 0.53, 0.68, 0.87, 1.25, 1.72$  et  $\beta = 1.5$ . Les données ont été ajustées par une exponentielle décroissante "comprimée",  $\exp[-(\tau/\tau_f)^p]$  où  $p > 1$ .

Nous allons analyser successivement l'évolution du temps caractéristique  $\tau_f$  et de l'exposant d'étirement  $p$  en fonction de  $q\delta$  pour les trois  $\beta$  (voir figure 5.16).

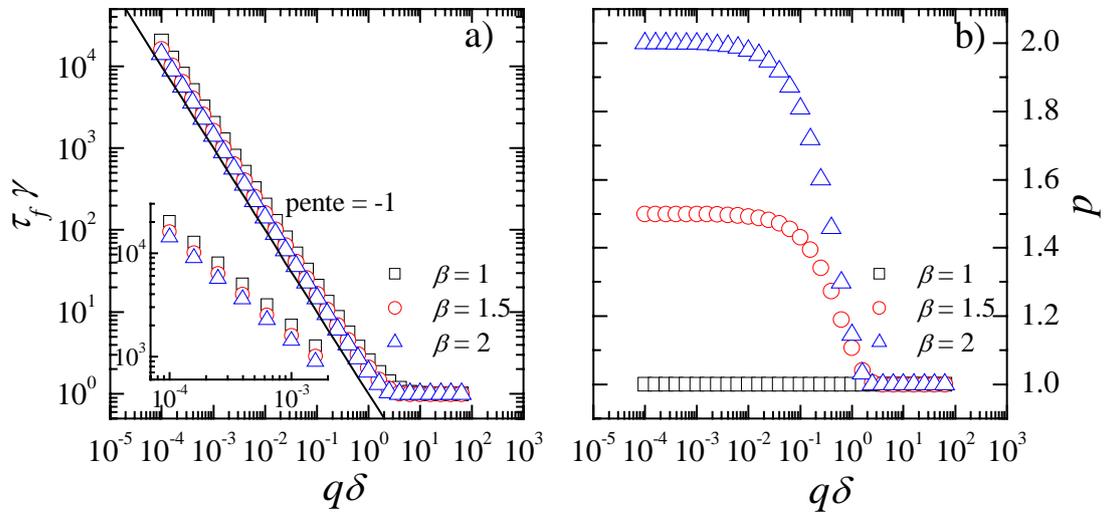


FIG. 5.16 – a)  $\tau_f \gamma$ , issu de l'ajustement exponentiel comprimé  $\exp[-(\tau/\tau_f)^p]$  de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$ , en fonction de  $q\delta$  dans le cas où  $\beta=1, 1.5, 2$ ; Encart : zoom de  $\tau_f \gamma$  pour  $q\delta \ll 1$ . b)  $p$  en fonction de  $q\delta$  déterminé à partir du même ajustement qu'en a) dans le cas où  $\beta=1, 1.5, 2$ .

Dans tous les cas, les  $\tau_f$  décroissent en loi de puissance avec un exposant -1 jusqu'à  $q\delta = 1$  pour devenir ensuite constants et égaux à 1 (voir figure 5.16 a).

L'exposant -1, retrouvé à  $q\delta < 1$  et caractéristique d'un mouvement de dérive, résulte de la dépendance en  $r$  du paramètre  $\alpha_r$  [équation (5.18)] où nous avons défini le déplacement des particules dû à  $r$  événements égal à  $r$  fois celui d'un seul événement. Toujours dans cette même gamme et pour  $q\delta$  fixé,  $\tau_f \gamma$  est plus petit lorsque  $\beta$  augmente (voir encart de la figure 5.16 a). Ceci provient de la dépendance en  $q\delta$  du paramètre  $\alpha_r$ . En effet, le graphique 5.13 montre, dans le cas particulier  $r = 1$ , que  $\alpha_1$  s'atténue plus fortement lorsque  $\beta$  est élevé. En conséquence, la décroissance de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  s'effectue plus tôt dans le temps et donc le temps caractéristique,  $\tau_f$ , est plus petit. Si  $q\delta \gg 1$ , les  $\alpha_r$  tendent très rapidement vers 0 pour  $r \neq 0$  (voir figure 5.14); de ce fait, un seul réarrangement suffit à décorréler complètement la lumière diffusée. Physiquement, le seul temps qui entre en jeu est alors  $\gamma^{-1}$ , le temps moyen entre deux réarrangements. En effet, comme le seul terme non nul est  $\alpha_0 = 1$ , alors d'après l'expression (5.19),  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1 = \exp[-(\tau\gamma)]$ . Cette expression, indépendante de  $q$ , explique pourquoi  $\tau_f \gamma$  n'évolue pas et reste égal à 1 puisque  $\tau_f = \gamma^{-1}$  (voir figure 5.16 a).

A présent considérons l'exposant  $p$  (figure 5.16 b). Pour  $\beta = 1.5$  et  $2$ ,  $p$  tend vers  $\beta$  si  $q\delta \ll 1$  puis diminue légèrement sur 3 décades pour chuter brutalement dans l'intervalle  $10^{-1} \lesssim q\delta \lesssim 1$  et atteindre un palier de  $1$  à partir de  $q\delta \gtrsim 1$ . En revanche, pour  $\beta = 1$ ,  $p$  est égal à  $\beta$  quel que soit  $q\delta$ .

Concernant  $\beta = 1.5$  ou  $2$  et  $q\delta \ll 1$ , la tendance de  $\alpha_r$  sur la figure 5.14 prouve qu'il faut physiquement beaucoup de réarrangements de sorte à induire une perte de corrélation conséquente. Ainsi, la distribution en temps pour que ce nombre élevé de réarrangements survienne est étroite car les fluctuations statistiques dues au caractère aléatoire dans le temps des événements sont "lissées" pour un très grand nombre d'événements. Par conséquent, le temps caractéristique de la décroissance de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  est bien défini et donc la fonction d'autocorrélation d'intensité est "comprimée". C'est pourquoi,  $p$  est supérieur à  $1$ . Les résultats numériques suggèrent que pour  $\delta q \rightarrow 0$ , l'expression (5.19) de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  devienne rigoureusement égale une exponentielle comprimée avec  $p = \beta$ , même si à l'heure actuelle nous ne sommes pas parvenus à démontrer formellement cette égalité. Enfin, d'après la remarque faite précédemment dans le cas où  $q\delta > 1$ ,  $g_2(q\delta, \tau) - 1$  est une simple exponentielle décroissante indépendante de  $q\delta$ . En l'occurrence, sur cette plage,  $p = 1$  pour toute valeur de  $\beta$ .

Pour  $\beta = 1$ , l'équation (5.19) donne  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1 = \exp\{-\tau\gamma[1 - \exp(-q\delta)]\}$  ce qui correspond à une simple exponentielle décroissante. Donc  $p = \beta = 1 \forall q\delta$ .

### 5.5.2.2 La variance du degré de corrélation d'intensité

A partir des résultats numériques des  $c_I(t, \tau)$ , la variance des  $c_I$ ,  $\chi(\tau)$  est déduite [équation (5.21)] pour quelques  $q\delta$  (0.24, 0.53, 0.68, 0.87, 1.25, 1.72). Comme le montre la figure 5.17 a) pour le cas  $\beta = 1.5$ , elle est fortement "piquée" autour du temps caractéristique et cette forme est aussi vérifiée aux autres valeurs de  $\beta$  (données non présentées). En effet, les fluctuations de la dynamique ont un impact très important sur la portion la plus raide de  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$ , soit autour du temps caractéristique  $\tau_f$ .

La hauteur du pic de la variance,  $\chi^*$ , est reportée sur les figures 5.17 b) et c).  $\chi^*$  augmente proportionnellement avec  $q\delta$  pour stagner à  $0.25$  à compter de  $q\delta = 1$  (voir figure 5.17 b). Pour expliquer la dépendance de  $\chi^*$  avec  $q\delta$  lorsque  $q\delta \ll 1$ , l'interprétation proposée en fin de partie 5.4.2 est toujours valable, à savoir que les fluctuations de la dynamique estimées par l'intermédiaire de  $\chi$  sont d'autant plus importantes que le nombre moyen d'événements  $\langle r \rangle$  est faible, ce dernier étant inversement proportionnel à  $\tau_f\gamma$  si  $(\tau_f\gamma)^{-1} \ll 1$  (voir figure 5.17 c).

Comme nous l'avons déjà observé pour  $\tau_f$  et  $p$ , la dynamique moyenne est indépendante de  $q$  dans le régime  $q\delta \gtrsim 1$  où seul compte le temps d'attente entre évènements. Ceci s'applique aussi aux fluctuations :  $\chi^*$  reste constant dans ces conditions et sa valeur est dictée par la largeur de la distribution des temps d'attente entre évènements.

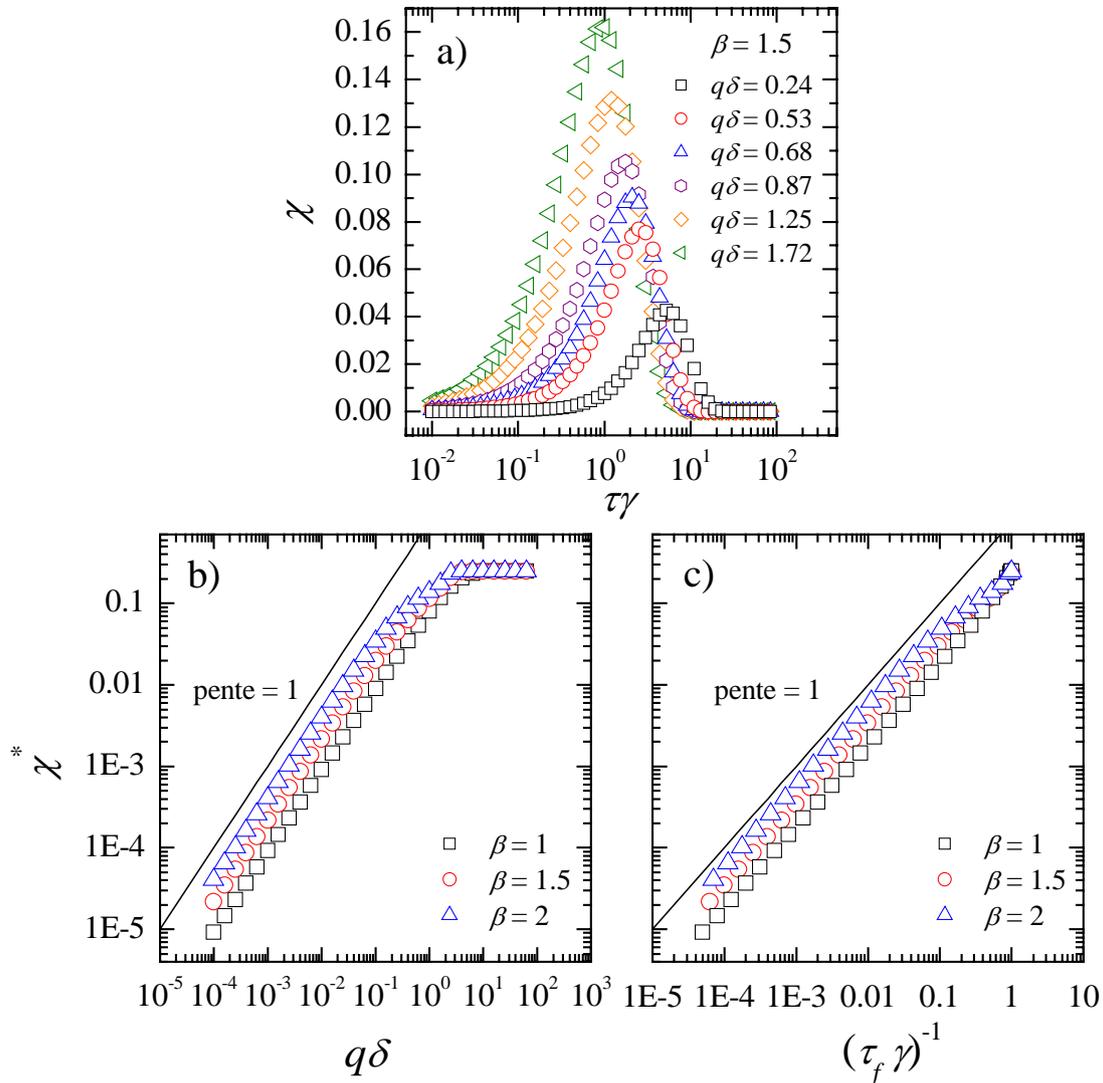


FIG. 5.17 – a)  $\chi(q\delta, \tau\gamma) = \sigma_{c_t}^2$  calculés d'après l'équation (5.21) en fonction de  $\tau\gamma$  pour  $q\delta=0.24, 0.53, 0.68, 0.87, 1.25, 1.72$  et  $\beta=1.5$ . b)  $\chi^*$ , la hauteur du pic de  $\chi$ , en fonction de  $q\delta$  pour  $\beta=1, 1.5, 2$ . c) Mêmes données qu'en b) mais en fonction de  $(\tau_f \gamma)^{-1}$ .

**Résumé :**

Les résultats du modèle sur la dynamique hétérogène sont :

- des fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  qui peuvent être ajustées par une exponentielle  $\exp[-(\tau/\tau_f)^p]$ .
  - $\forall \beta, \tau_f \sim q^{-1}$  si  $q\delta < 1$  (conforme à un mouvement balistique des particules) et  $\tau_f = \gamma^{-1}$  si  $q\delta \gg 1$  (régime où seul compte le temps d'attente entre événements).
  - Pour  $\beta = 1, p = \beta \forall q\delta$ . Pour  $\beta = 1.5$  ou  $2$ , si  $\delta q \rightarrow 0$   $p = \beta$ , si  $q\delta \gg 1$   $p = 1$ .
- Un maximum de  $\chi$  ( $\chi^*$ ) autour du temps caractéristique  $\tau_f$ .  $\chi^*$  est proportionnel à  $q$  lorsque  $q\delta \ll 1$  et  $\chi^*$  reste constant (valeur dictée par la largeur de la distribution des temps d'attente entre événements) lorsque  $q\delta \gtrsim 1$ .

### 5.5.3 Comparaison modèle-expériences

Les quantités  $g_2 - 1$ ,  $\tau_f$ ,  $p$ ,  $\chi$  et  $\chi^*$ , calculées avec le modèle, ont aussi été obtenues expérimentalement en diffusion de la lumière multispeckle résolue en  $q$  (paragraphe 5.3 et 5.4). Par conséquent, nous allons comparer les résultats issus de ces deux sources et vérifier si les hypothèses du modèle sont valables dans le cas du gel fractal colloïdal.

#### 5.5.3.1 La fonction d'autocorrélation d'intensité

Ne connaissant pas d'une part la valeur  $\beta$  du modèle la plus adaptée à l'expérience et d'autre part les valeurs de  $\delta$  et de  $\gamma$  dans le cas des expériences, nous avons commencé par analyser en premier lieu  $p$  et  $\tau_f$  issus de l'ajustement exponentiel comprimé de  $g_2 - 1$  qui ont permis de déduire le  $\beta$  optimal,  $\delta$  et  $\gamma$  et donc de faire le parallèle entre les  $g_2(q\delta, \tau\gamma) - 1$  du modèle et les  $g_2(q, \tau) - 1$  des expériences.

Le graphique 5.6 met en évidence, pour les expériences, la saturation de  $p$  aux alentours de 1.5 dans la limite des petits  $q$ . Cette valeur, pouvant être justifiée par une large distribution des déplacements des particules selon une loi de Lévy (voir annexes), est retrouvée dans le modèle lorsque  $\beta = 1.5$ . Donc, seul ce cas du modèle a fait l'objet de la comparaison.

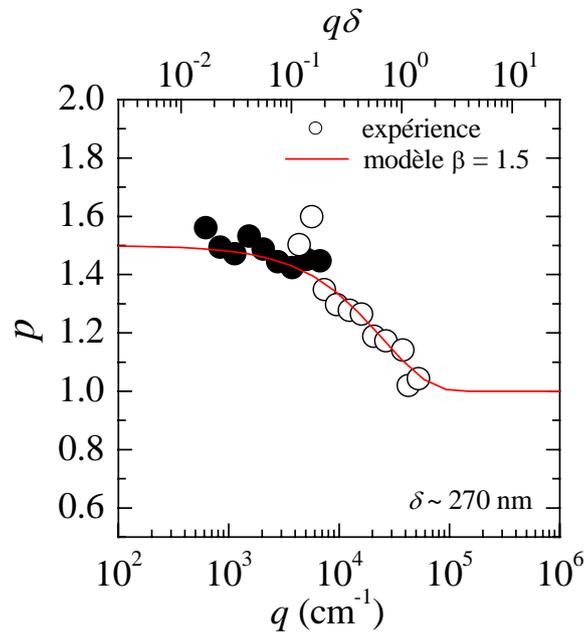


FIG. 5.18 –  $p$  résultant de l’ajustement exponentiel comprimé des  $g_2-1$  en fonction de  $q\delta$  et pour  $\beta=1.5$  dans le cas du modèle et en fonction de  $q$  dans le cas des expériences; la ligne représente les résultats numériques, les symboles “vides” sont les données du gel fractal obtenues pendant la thèse et les symboles “pleins” sont les données concernant le même gel mais obtenues précédemment à plus petits angles [77]. La superposition des  $p$  expérimentaux et numériques est possible si  $\delta$ , la longueur typique du déplacement des particules après un évènement, est d’environ  $270 \pm 200$  nm et si  $\beta=1.5$ .

Nous avons ajusté  $\delta$ , le déplacement typique des particules après un évènement, de manière à superposer les données numériques et expérimentales de  $p$ , condition satisfaite si  $\delta$  est d’environ  $270 \pm 200$  nm (voir graphique 5.18). Nous remarquons que cette quantité est du même ordre de grandeur que l’excursion maximale d’une particule dans le réseau due à l’excitation thermique des modes élastiques du gel ( $490 \pm 147$  nm) déduite lors de l’étude de la hauteur du plateau,  $h_{g_2}$ , de la fonction d’autocorrélation d’intensité pour plusieurs  $q^2$  (voir graphique 5.4). Cette concordance permet de proposer une image physique plus précise des réarrangements. En effet, il est probable que les liaisons du réseau du gel, sous l’action des fluctuations thermiques, vont s’associer ou bien se rompre ce qui entraîne des déplacements des particules après un réarrangement dont l’amplitude est pratiquement la même que celle des mouvements thermiquement activés des branches.

Nous noterons également que par rapport au modèle nous n'avons pas pu accéder expérimentalement à des  $q$  plus grands que  $\delta^{-1}$  car la hauteur du plateau aurait été quasiment nulle (voir graphique 5.4) et donc aucune information n'aurait pu être obtenue pour la relaxation finale de  $g_2 - 1$ .

Connaissant désormais la valeur de  $\delta$  et donc ayant fixé les unités de longueur dans le modèle, nous avons comparé les temps caractéristiques de la relaxation finale de  $g_2 - 1$  du modèle et des expériences afin de déduire la valeur de l'échelle temporelle naturelle du modèle  $\gamma^{-1}$  qui correspond au temps moyen entre deux réarrangements.

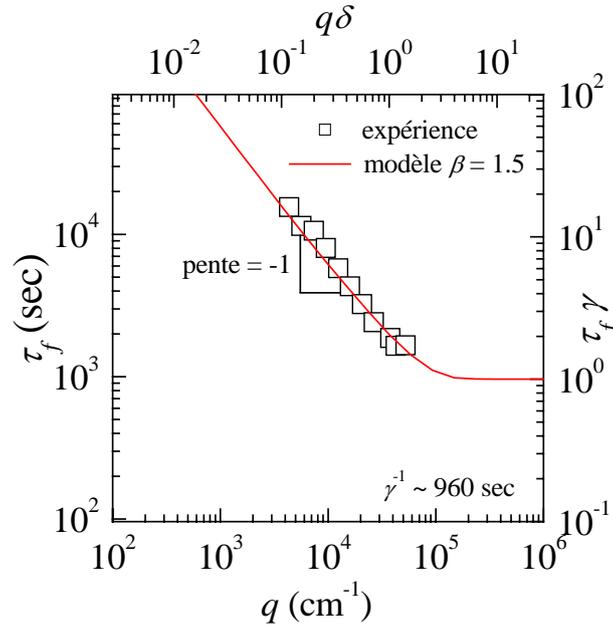


FIG. 5.19 –  $\tau_f$  résultant de l'ajustement exponentiel comprimé des  $g_2 - 1$  en fonction de  $q\delta$  dans le cas du modèle avec  $\beta = 1.5$  (ligne) et en fonction de  $q$  dans le cas des expériences (symboles). Les données obtenues selon ces deux procédures se recouvrent si  $\gamma^{-1} = 960 \pm 350$  sec. La dépendance en  $q^{-1}$  du temps de relaxation est toujours vérifiée, résultat attendu (si  $q\delta < 1$ ) puisque nous considérons le déplacement des particules pour  $r$  événements égal à  $r$  fois celui pour un événement. La valeur  $\delta = 270$  nm utilisée dans le modèle est celle déduite sur la figure 5.18.

La figure 5.19 montre que le modèle (ligne) et les expériences (symboles) se recouvrent bien quand  $\gamma^{-1}$  est environ égal à  $960 \pm 350$  sec. La dépendance en  $q^{-1}$  du temps caractéristique, trouvée dans le cadre expérimental et imposée dans le modèle, en supposant le déplacement des particules pour  $r$  événements égal à  $r$  fois celui pour un événement, garantit la variation de  $\tau_f$  en  $q^{-1}$ .

En outre, le choix de  $\delta$  fait précédemment est cohérent avec l'allure de  $\tau_f$  des expériences, au sens qu'un choix différent aurait pu déplacer le régime  $\tau_f \approx \gamma^{-1}$  dans la plage de  $q$  sondée par les expériences ce qui n'est manifestement pas le cas.

Les valeurs numériques de  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma^{-1}$  à présent établies, nous avons confronté les fonctions d'autocorrélation d'intensité issues du modèle et des expériences (figure 5.20).

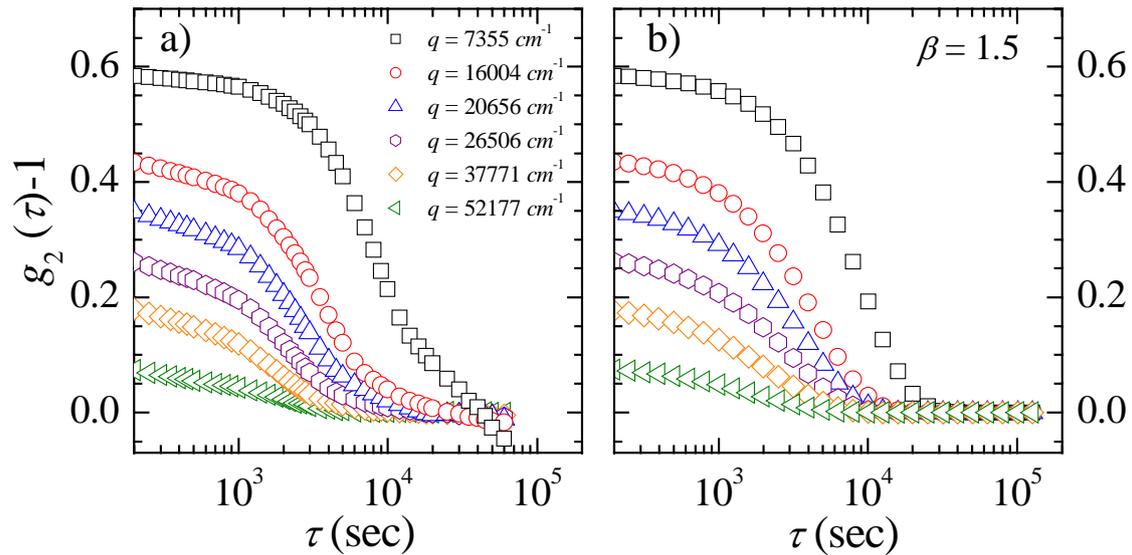


FIG. 5.20 – a)  $g_2(q, \tau) - 1$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $q = 7355, 16004, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des expériences. b)  $g_2(q, \tau) - 1$  pour  $\beta = 1.5$  en fonction de  $\tau$  et pour les mêmes valeurs de  $q$  dans le cas du modèle.

Pour faciliter la comparaison, nous avons normalisé les  $g_2 - 1$  du modèle par la hauteur du plateau des  $g_2 - 1$  des expériences. En effet, dans le cas des expériences, le facteur de cohérence ( $< 1$ ), lié au rapport entre la taille d'un pixel et d'un speckle, et la présence d'une première décorrélation rapide mais partielle de la lumière causée par les modes thermiquement activés du réseau du gel (partie non montrée), induisent aux  $\tau$  les plus faibles, des  $g_2 - 1$  bien inférieurs à 1. En revanche, dans le modèle (figure 5.20 b), le facteur de cohérence est choisi égal à 1 et seule la dynamique lente a été considérée. Cela implique que les courbes diffèrent d'un facteur multiplicatif même si elles sont caractérisées par un temps caractéristique et un exposant d'étirement sensiblement égaux (voir figures 5.18 et 5.19).

Nous noterons également que les fonctions d'autocorrélation d'intensité du modèle (figure 5.20 b) sont beaucoup plus "lisses" que celles résultant des expériences (figure 5.20 a) car ces dernières sont affectées par les incertitudes expérimentales dues notamment à la moyenne de la dynamique sur une plage temporelle limitée.

### 5.5.3.2 La variance du degré de corrélation d'intensité

Comme nous avons fixé tous les paramètres du modèle ( $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma^{-1}$ ), nous pouvons directement comparer les  $\chi$  du modèle et des expériences (figure 5.21).

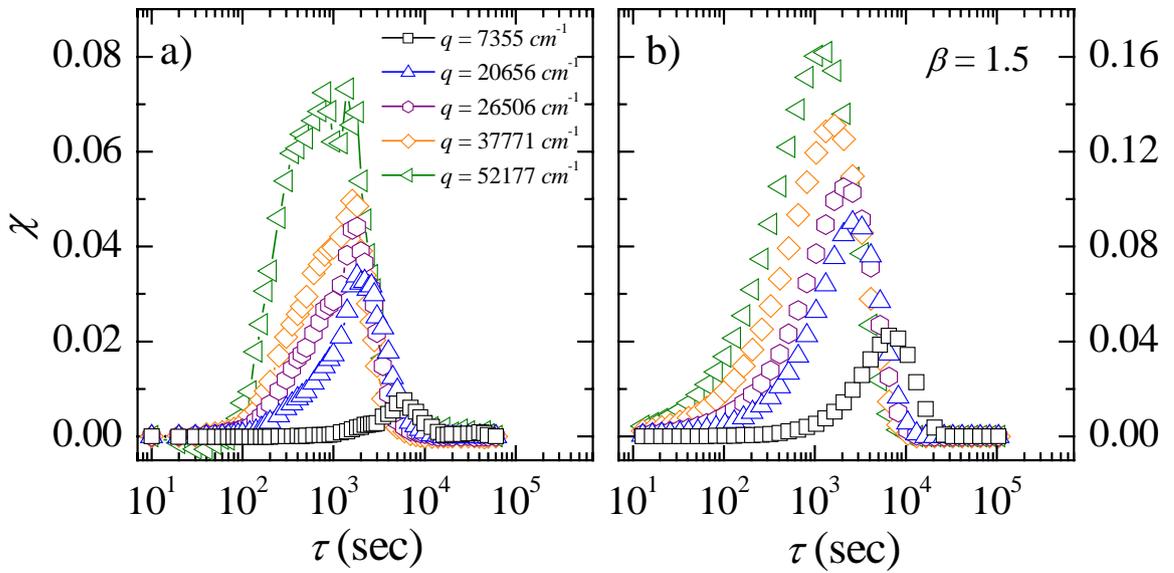


FIG. 5.21 – a)  $\chi(q, \tau)$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $q=7355, 16004, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des expériences. b)  $\chi(q, \tau)$  pour  $\beta=1.5$  en fonction de  $\tau$  et pour les mêmes valeurs de  $q$  dans le cas du modèle.

Que ce soit dans le modèle ou dans l'expérience, les  $\chi$  présentent un pic au même temps  $\tau^*$  et leur maximum  $\chi^*$  diffère environ d'un facteur deux. Ce résultat est relativement satisfaisant étant donné la simplicité du modèle et l'absence de paramètres ajustables dans le modèle pour obtenir  $\chi$  (figures 5.21 b) et  $\chi^*$  (ligne sur la figure 5.22) qui ont déjà été fixés lors de la comparaison de la dynamique moyenne. Nous discuterons en fin de chapitre des raisons possibles pour expliquer un tel écart. Par contre, si nous normalisons  $\chi$  par  $\chi^*$  et  $\tau$  par  $\tau^*$ , les courbes se superposent relativement bien (voir la figure 5.23). Leur forme n'est pas exactement la même à tous les  $q$  car celle des fonctions  $g_2 - 1$  varie également selon  $q$ .

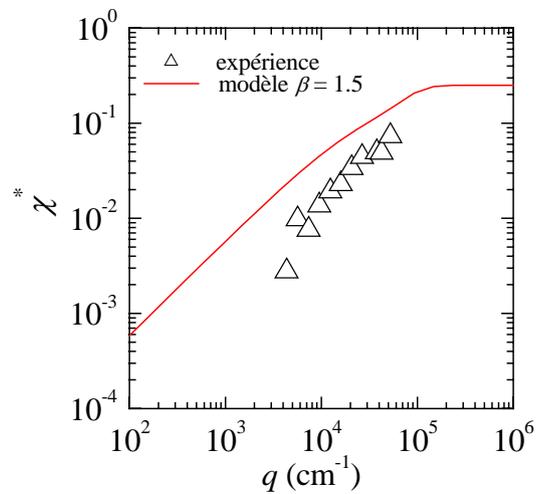


FIG. 5.22 –  $\chi^*$  en fonction de  $q$  dans le cas des expériences (symboles) et dans le cas du modèle avec  $\beta=1.5$  (ligne).

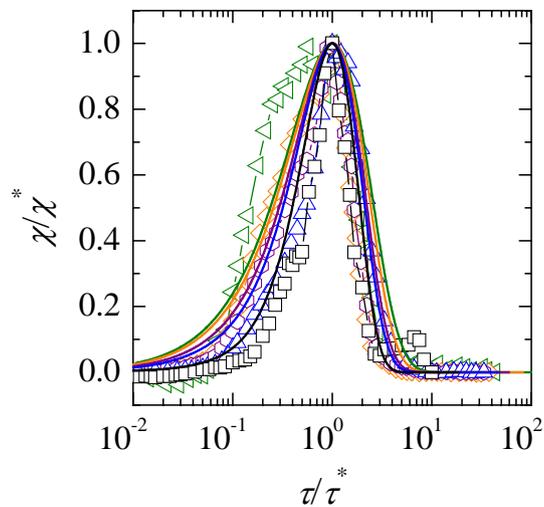


FIG. 5.23 –  $\chi/\chi^*$  en fonction de  $\tau/\tau^*$  dans le cas des expériences (symboles) et dans le cas du modèle avec  $\beta=1.5$  (lignes) pour  $q = 7355, 16004, 20656, 26506, 37771, 52177 \text{ cm}^{-1}$ . Les données se superposent relativement bien. La forme des courbes diffère légèrement aux différents  $q$  car celle des fonctions  $g_2 - 1$  varie également selon  $q$ .

**Résumé :**

De manière générale, le modèle capture assez correctement la dynamique moyenne du gel et ses fluctuations temporelles.

En comparant la dynamique moyenne du modèle et des expériences, nous avons déduit les valeurs des trois paramètres du modèle :

- $\beta = 1.5$ , le coefficient relié à la distribution des déplacements des particules selon une loi de Lévy.
- $\delta \simeq 270$  nm, le déplacement typique des particules lors d'un réarrangement.
- $\gamma^{-1} \simeq 960$  sec, le temps moyen entre deux réarrangements.

Une fois ces trois paramètres fixés, les fluctuations de la dynamique prévue par le modèle sont en accord avec celles des expériences à un facteur multiplicatif deux près.

Dans ce chapitre, nous avons étudié, par diffusion de la lumière “classique”, les fluctuations temporelles de la dynamique du gel colloïdal en fonction de l'échelle sondée et nous avons établi un modèle relativement simple pour expliquer ces hétérogénéités. Dans l'ensemble, le modèle reproduit assez bien les résultats expérimentaux à l'exception de l'amplitude des fluctuations qui est légèrement surestimée. Il faudrait alors envisager des hypothèses plus réalistes pour une meilleure adéquation. Quelques pistes pour progresser dans cette direction sont indiquées ci-dessous.

Tout d'abord, les réarrangements à l'origine des hétérogénéités, n'ont pas forcément la même portée au cours du temps. Par conséquent, les déplacements qu'ils occasionnent et même la forme de la fonction de distribution de ces déplacements pourraient varier. De ce fait, le paramètre  $\beta$ , associé à cette fonction de distribution, et le paramètre  $\delta$ , qui est la longueur typique après un réarrangement, pourraient dépendre de  $t$ .

Nous avons également admis, d'après les données STRC présentées au chapitre 4, qu'un réarrangement se propage dans l'ensemble du volume diffusant. Il faut toutefois remarquer que la technique STRC sonde les mouvements absolus des diffuseurs alors que dans les expériences en champ lointain du chapitre 5 seuls les mouvements relatifs sont mesurés. En d'autres termes, un mouvement rigide de toutes les particules donnerait lieu à une décorrélation dans les expériences du chapitre 4 mais pas dans celles du chapitre 5. Il est possible que les régions spatialement corrélées soient plus petites si seule la dynamique relative est considérée et donc qu'il en existe plus d'une dans le volume diffusant. En l'occurrence, le modèle devrait tenir compte du nombre ou de la taille de ces régions.

En particulier, on s'attend à ce que les valeurs de  $\chi$  soient inférieures si plus d'une région dynamiquement corrélée est contenue dans le volume diffusant ce qui réduirait l'écart avec les données expérimentales.

Enfin, même si les  $g_2(\tau) - 1$  et les  $\chi$  sont peu sensibles à l'organisation temporelle des réarrangements, nous pourrions supposer les réarrangements corrélés dans le temps et alors nous intéresser aux propriétés temporelles des  $c_I$  obtenues par exemple avec l'autocorrélation du degré de corrélation d'intensité  $C_{c_I}$  introduit au chapitre 2. Dans ce contexte, la loi de Poisson utilisée ici pour décrire la distribution du nombre d'évènements dans le cas de réarrangements aléatoires n'est plus applicable. Il faudrait alors la modifier ou mieux encore adopter une approche microscopique avec des simulations qui permettrait de vérifier l'existence éventuelle des corrélations temporelles entre réarrangements.



# Annexes



# Modèle de la décorrélation pour un seul évènement

Cette annexe vise à expliquer, à partir de simples arguments d'échelle, la forme atypique des fonctions d'autocorrélation d'intensité  $g_2(q, \tau) - 1 \sim \exp[-\tau/\tau_f]^p$ , avec  $p \approx 1.5$  et  $\tau_f \sim q^{-1}$ , obtenues lors de l'étude de la dynamique moyenne du gel colloïdal pour plusieurs  $q$  (voir chapitre 5) et déjà observées dans d'autres systèmes encombrés de la matière molle [76]. Le raisonnement porte sur la détermination de la distribution des déplacements des particules lors d'un évènement et utilise des arguments proposés dans la référence [76].

La fonction d'autocorrélation d'intensité,  $g_2(\tau) - 1$ , s'écrit comme une somme pondérée de  $\alpha_r$ , où  $r$  est le nombre de réarrangements survenant pendant un temps  $\tau$  et  $\alpha_r$  est une fonction qui quantifie la corrélation restante après  $r$  évènements.

$$g_2(\tau) - 1 = \sum_{r=0}^{\infty} P_r \alpha_r \quad (1)$$

Comme discuté au chapitre 5,

$$\alpha_r = \left\langle \exp \left[ -ir\vec{q} \cdot \Delta\vec{R} \right] \right\rangle \quad (2)$$

$\langle \dots \rangle$  est une moyenne d'ensemble,  $\Delta\vec{R}$  est le déplacement des particules après un évènement.

Considérons à présent le coefficient  $\alpha_1$ . D'après l'équation (2),

$$\alpha_1 = \int d^3\Delta\vec{R} P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R}) \exp \left[ -i\vec{q} \cdot \Delta\vec{R} \right] \quad (3)$$

$P_{\Delta\vec{R}}(\Delta\vec{R})$  est la fonction densité de probabilité (PDF) des déplacements pour un seul évènement.

Nous supposons le mouvement des particules isotrope. En effet, le seul paramètre qui puisse rompre cette symétrie est la gravité, minimisée dans le cas du gel grâce à l'ajustement entre la densité des particules et celle du solvant.

A partir de cette hypothèse, nous pouvons réécrire l'équation (3) en utilisant les coordonnées polaires et en intégrant l'expression sur toutes les variables angulaires. Nous obtenons alors :

$$\alpha_r = \int_0^\infty d\Delta R P_{\Delta R}(\Delta R) \frac{\sin(q\Delta R)}{q\Delta R} \quad (4)$$

En faisant la transformée de Fourier sinus de l'équation (4), nous en déduisons que :

$$P_{\Delta R}(\Delta R) = \frac{2\Delta R}{\pi} \int_0^\infty dq q\alpha_1 \sin(q\Delta R) \quad (5)$$

Cette équation montre la relation entre la PDF des déplacements  $P_{\Delta R}(\Delta R)$  et  $\alpha_1$ . Dans la suite, nous calculerons la PDF des déplacements, en utilisant l'expression  $\alpha_1 = \exp[-(q\delta)^\beta]$  du chapitre 5 [où  $\beta$  est un coefficient relié à la forme de  $P_{\Delta R}(\Delta R)$ ] et nous montrerons que cette PDF peut être justifiée en supposant que la dynamique est due à la déformation du réseau induite par des contraintes internes.

En suivant des arguments analogues à ceux développés dans la référence [76], nous remarquons que  $P_{\Delta R}(\Delta R)$  est liée à la loi stable de Lévy,  $L_{\beta,0}$ , de la façon suivante [101] :

$$P_{\Delta R}(\Delta R) = -\frac{2\Delta R}{\delta} \frac{d}{d\Delta R} L_{\beta,0}(\Delta R/\delta) \quad (6)$$

avec

$$L_{\beta,0}(\Delta R/\delta) = \frac{\delta}{\pi} \int_0^\infty dq \cos(q\Delta R) \exp[-(q\delta)^\beta] \quad (7)$$

La loi stable de Lévy est caractérisée par une décroissance asymptotique en loi de puissance telle que  $L_{\beta,0}(\Delta R/\delta) \sim (\Delta R/\delta)^{-(\beta+1)}$  pour  $\Delta R \gg \delta$ . En conséquence, l'équation (6) prédit :

$$P_{\Delta R}(\Delta R) \sim (\Delta R/\delta)^{-(\beta+1)} \quad \text{pour } \Delta R/\delta \gg 1 \quad (8)$$

La figure 1 présente  $P_{\Delta R}(\Delta R)$  calculé à partir de l'équation (6) pour  $\beta = 1.5$ .  $P_{\Delta R}(\Delta R)$  est en forme de "cloche" ; les "queues" sont en loi de puissance, avec un exposant -2.5 si  $\Delta R/\delta > 1$  et +2 si  $\Delta R/\delta < 1$ . Nous remarquons également que le maximum de la PDF des déplacements est obtenu lorsque  $\Delta R \approx \delta$ .

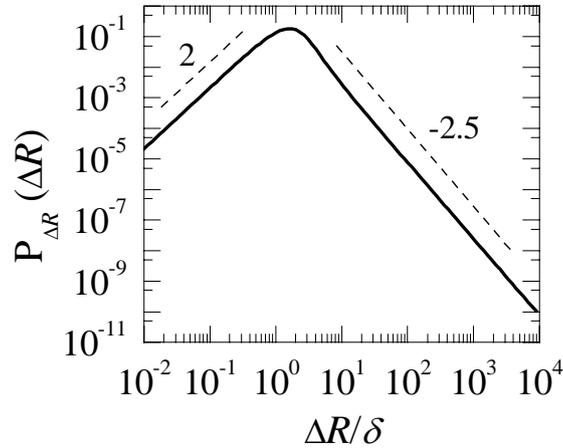


FIG. 1 – Fonction densité de probabilité des déplacements,  $P_{\Delta R}(\Delta R)$ , calculée à partir de l'équation (6) avec  $\beta = 1.5$ .

Nous voulons maintenant interpréter l'allure en  $\Delta R^{-2.5}$  de  $P_{\Delta R}(\Delta R)$ . Des expériences de DLS à très petits angles ont montré que ce gel évolue lentement. En effet, au cours du temps, des liaisons se rompent ou se forment par repliement ou étirement des chaînes de particules (voir figure 2) ce qui entraîne la formation d'inhomogénéités distribuées aléatoirement dans l'échantillon (voir photo 4.15) [77]. Ces dernières sont par conséquent les sources des déformations et des contraintes internes. Compte tenu de ces observations, nous supposons que le champ des déformations  $\Delta R$  à une distance  $r'$  d'une inhomogénéité décroît en  $r'^{-2}$  dû à l'action de forces dipolaires [102].

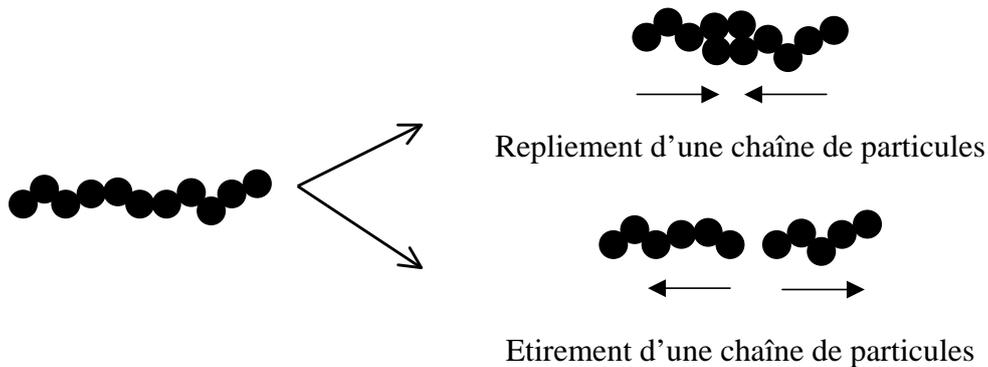


FIG. 2 – Repliement ou étirement des chaînes de particules du gel au cours du temps conduisant à la formation de forces dipolaires qui provoquent des déformations.

Dans le volume  $dV$  correspondant à une coquille sphérique de rayon  $r'$  et d'épaisseur  $dr'$ , la probabilité de trouver une source de contraintes est proportionnelle au volume de la coquille. D'où  $dP_N \sim r'^2 dr'$ . En combinant la dépendance de  $\Delta R$  et de  $dP_N$  avec  $r'$ , nous obtenons :

$$P_{\Delta R}(\Delta R) = \frac{dP_N}{d\Delta R} \sim (\Delta R)^{-(3/2+1)} \quad (9)$$

La comparaison des équations (8) et (9) entraîne  $\beta = 1.5$ , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux où l'exposant d'étirement  $p$  de  $g_2(\tau) - 1$  est environ égal à 1.5.

# Conclusion générale et perspectives

Pendant ce travail de thèse, j'ai étudié la dynamique hétérogène dans la relaxation lente des systèmes vitreux de la matière molle en développant des techniques originales de diffusion de la lumière. Les hétérogénéités spatiales étant souvent à l'origine des hétérogénéités temporelles, ces deux aspects ont été considérés.

La première technique, la Corrélation Résolue dans le Temps (en anglais, Time Resolved Correlation TRC), permet de suivre la dynamique avec une résolution temporelle mais non spatiale et donc de déceler seulement les éventuelles hétérogénéités temporelles. Nous avons proposé différentes méthodes pour supprimer le bruit statistique de la mesure dans les objets statistiques caractérisant les données TRC (variance, fonction densité de probabilité, autocorrélation). Etant donné que le bruit statistique est dû au nombre limité de pixels de la caméra CCD, la plupart de ces méthodes sont basées sur un schéma d'extrapolation à un nombre infini de pixels. De façon générale, la correction du bruit statistique est indispensable si les fluctuations intrinsèques de l'échantillon sont comparables ou inférieures à celles du bruit statistique, c'est-à-dire lorsque la dynamique temporelle est faiblement hétérogène ou lorsque le nombre de pixels disponibles est réduit, comme dans une expérience de diffusion de la lumière multispeckle résolue à plusieurs vecteurs de diffusion simultanément ou résolue spatialement.

La deuxième technique, la Corrélation Résolue dans le Temps et dans l'Espace (en anglais, Space and Time Resolved Correlation STRC), permet de suivre la dynamique avec une résolution temporelle et spatiale et donc de mettre en évidence, à l'aide de fonctions de corrélation spatiale, les possibles hétérogénéités spatiales de la dynamique. Deux systèmes ont été étudiés : un verre de vésicules lamellaires concentrées et un gel colloïdal fortement attractif.

Dans les deux cas, la corrélation spatiale de leur dynamique est de très longue portée, probablement à cause de leur élasticité importante. Ainsi, les hétérogénéités temporelles proviennent de réarrangements aléatoires dans le temps et dans l'espace qui se propagent élastiquement dans tout le volume diffusant. En ce qui concerne le gel colloïdal, des expériences préliminaires ont montré d'une part, que les hétérogénéités spatiales de la dynamique ne semblent pas dépendre de l'âge de l'échantillon et d'autre part, qu'elles sont très faiblement affectées par une perturbation externe produite en mélangeant énergiquement l'échantillon. Une interprétation plausible serait que le réseau du gel une fois interconnecté provoque la propagation des réarrangements dans tout le volume diffusant quelle que soit sa lente évolution au cours du temps et que même si certaines liaisons sont cassées pendant le mélange, les agrégats restent empilés de façon compacte ce qui permet de conserver en grande partie les propriétés élastiques.

Dans le but d'atteindre une compréhension la plus complète possible de la relaxation lente du gel colloïdal, nous avons également étudié expérimentalement la dépendance en  $q$  de sa dynamique moyenne et de ses fluctuations temporelles. Les principales observations sont la dépendance en  $q^{-1}$  du temps caractéristique  $\tau_f$  de la relaxation moyenne mais surtout la diminution de l'exposant d'étirement  $p$  de la relaxation moyenne ( $1 < p \leq 1.5$ ) et l'augmentation de l'amplitude maximale des fluctuations de la dynamique temporelle avec  $q$ . D'après l'ensemble des résultats obtenus sur le gel colloïdal, nous avons établi un modèle basé sur l'hypothèse que les fluctuations de la dynamique sont induites par une série de réarrangements indépendants, aléatoires dans le temps et spatialement corrélés. Globalement, le modèle reproduit assez bien la dynamique moyenne et temporelle aux différents vecteurs de diffusion.

Ce travail de thèse a permis de commencer à caractériser les hétérogénéités de la dynamique lente de quelques systèmes vitreux de la matière molle grâce au développement de nouveaux outils expérimentaux. Cependant, ces derniers doivent être encore améliorés et un certain nombre de questions scientifiques, à l'heure actuelle sans réponses, mériteront certainement une investigation plus approfondie.

En premier lieu, le schéma d'extrapolation à un nombre infini de pixels pour corriger les données TRC du bruit statistique s'est avéré moyennement efficace lorsque le nombre de pixels est peu élevé. Pourtant, c'est précisément dans ces conditions que cette contribution est très importante.

Une des solutions possibles serait d'effectuer une cross-corrélation entre les degrés de corrélation d'intensité, calculés dans deux régions "enchevêtrées" de l'image speckle qui correspondent au même volume diffusant. Dans ce cas, le bruit statistique, non corrélé, devrait s'éliminer et il ne resterait plus que les fluctuations intrinsèques de la dynamique temporelle qui seraient parfaitement corrélées. Nous avons commencé à explorer cette proposition.

En ce qui concerne le modèle, même si la dynamique du gel est dans l'ensemble très bien prise en compte, à l'exception des amplitudes maximales des fluctuations temporelles légèrement surestimées, il faudrait émettre des hypothèses plus réalistes. Par exemple, il serait possible de supposer que les réarrangements sont corrélés dans le temps et que leur portée varie. De la même façon, le nombre de régions spatialement corrélées pourrait varier. En effet, nous avons constaté que la dynamique résultant de déplacements absolus dans le cas de l'expérience résolue spatialement est sensiblement différente de celle résultant de déplacements relatifs dans le cas de l'expérience résolue en  $q$ . Similairement, le nombre de régions spatialement corrélées déduit avec la première expérience et introduit dans le modèle ne devrait pas correspondre parfaitement à celui de la dynamique relative résolue en  $q$  qui est comparée avec le modèle. Il serait en outre intéressant de voir si ce modèle s'applique à d'autres systèmes vitreux de la matière molle (émulsions concentrées, polycristaux micellaires, gel lamellaire...) qui présentent le même type de dynamique moyenne, notamment  $\tau_f \sim q^{-1}$  et  $p \sim 1.5$ .

Enfin, pour mieux comprendre le comportement du gel colloïdal, il faudrait considérer plus en détail que nous l'avons fait, le phénomène de vieillissement. Comme nous avons vérifié que la dynamique moyenne du gel change avec l'âge de l'échantillon, il serait par exemple utile de savoir si cette évolution est reliée à celle des fluctuations temporelles de la dynamique.

De façon plus générale, nous avons remarqué que de nombreux systèmes vitreux de la matière molle qui présentent une dynamique lente possèdent aussi des hétérogénéités dynamiques. En l'occurrence, il serait très intéressant de caractériser ces hétérogénéités pour établir éventuellement des analogies et alors dégager des tendances générales. En particulier, des mesures directes des hétérogénéités temporelles et des longueurs de corrélation spatiale pourraient être entreprises dans le système modèle par excellence, à savoir une suspension concentrée de sphères dures. De telles mesures permettraient une comparaison avec les résultats numériques et expérimentaux de microscopie confocale obtenus dans le régime des concentrations intermédiaires et constitueraient des premiers résultats dans le régime des concentrations très élevées au-delà de la transition vitreuse.

Enfin, pour étudier les hétérogénéités dynamiques de systèmes vitreux de la matière molle qui ne sont pas adaptés à la diffusion de la lumière (par exemple des systèmes trop turbides), il faudrait développer nos techniques résolues spatialement sur les grands instruments de rayons X, où une résolution temporelle de la dynamique utilisant la technique TRC existe déjà. De plus, les mêmes méthodes pourraient probablement être étendues au cas des verres moléculaires, la faible longueur d'onde des rayons X étant appropriée aux échelles spatiales de ces systèmes.

# Bibliographie

- [1] P. N. Pusey. Introduction to scattering experiments. In P. Lindner and T. Zemb, editors, *Neutrons, X-Rays and Light-Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland Delta Series, 2002.
- [2] A. P. Y. Wong and P. Wiltzius. Dynamic light-scattering with a ccd camera. *Review of Scientific Instruments*, **64**, 2547, 1993.
- [3] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley-Interscience, 1976.
- [4] D. A. Weitz and D. J. Pine. Diffusing-wave spectroscopy. In W. Brown, editor, *Dynamic Light Scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [5] B. Chu. *Laser Light Scattering-Basic Principles and Practice*. Academic Press, 1991.
- [6] M. Kerker. *Scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press, New York, 1969.
- [7] F. Scheffold and P. Schurtenberger. Light scattering probes of viscoelastic fluids and solids. *Soft Materials*, **1**(2), 139, 2003.
- [8] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley Longman, 1998.
- [9] J. W. Goodman. Statistical properties of laser speckles patterns. In J. C. Dainty, editor, *Laser speckles and related phenomena*, volume **9**. Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [10] H. Bissig. *Dynamics of two evolving systems : coarsening foam and attractive colloidal particles*. PhD thesis, University of Fribourg, 2004.
- [11] D. J. Durian, D. A. Weitz, and D. J. Pine. Scaling behavior in shaving cream. *Physical Review A*, **44**, R7902, 1991.
- [12] D. J. Durian, D. J. Pine, and D. A. Weitz. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics. *Science*, **252**, 686, 1991.
- [13] Gillette confort glide. Gillette U.K. London, 2000.
- [14] P. N. Pusey and W. Van Megen. Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Physica A*, **157**, 705, 1989.

- [15] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schartl, E. Bartsch, and H. Sillescu. Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. *Journal of Chemical Physics*, **104**, 1758, 1996.
- [16] E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schartl, and H. Sillescu. The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids—a mode coupling analysis. *Journal of Chemical Physics*, **106**, 3743, 1996.
- [17] L. Cipelletti and D. A. Weitz. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Review of Scientific Instruments*, **70**, 3214, 1999.
- [18] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy : a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Review of Scientific Instruments*, **73**, 2336, 2002.
- [19] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **15**, S257, 2003.
- [20] A. J. Liu and S. R. Nagel. Jamming is not just cool anymore. *Nature*, **396**, 21, 1998.
- [21] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, **411**, 772, 2001.
- [22] R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14**, R703, 2002.
- [23] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **17**, R253, 2005.
- [24] A. Duri, P. Ballesta, L. Cipelletti, H. Bissig, and V. Trappe. Fluctuations and noise in time-resolved light scattering experiments : measuring temporally heterogeneous dynamics. *Fluctuation and Noise Letters*, **5**, L1, 2005.
- [25] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti. Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Physical Review E*, **72**, 051401, 2005.
- [26] P. Ballesta, C. Ligoure, and L. Cipelletti. Temporal heterogeneity of the slow dynamics of a colloidal paste. *American Institute of Physics Conference Proceedings*, **708**, 68, 2004.
- [27] P. A. Lemieux and D. J. Durian. Investigating non-gaussian scattering processes by using n-th order intensity correlation functions. *Journal Optical Society of America*, **16**, 1651, 1999.

- [28] P. A. Lemieux and D. J. Durian. Quasi-elastic light scattering for intermittent dynamics. *Applied Optics*, **40**, 3984, 2001.
- [29] B. R. Frieden. *Probability, statistical optics, and data testing*. Springer, 2001.
- [30] M. B. Weissman. What is a spin-glass—a glimpse via mesoscopic noise. *Reviews of Modern Physics*, **65**, 829, 1993.
- [31] S. Cohen-Addad and R. Höhler. Bubble dynamics relaxation in aqueous foam probed by multispeckle diffusing-wave spectroscopy. *Physical Review Letters*, **86**, 4700, 2001.
- [32] P. Mayer, H. Bissig, L. Berthier, L. Cipelletti, J. P. Garrahan, P. Sollich, and V. Trappe. Heterogeneous dynamics of coarsening systems. *Physical Review Letters*, **93**, 115701, 2004.
- [33] H. Bissig, A. Duri, D. Sessoms, L. Cipelletti, and V. Trappe. Quasi-periodic bubble rearrangements in foam, 2006. Submitted to Physical Review Letters.
- [34] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *Journal of Chemical Physics*, **119**, 7372, 2003.
- [35] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, V. N. Novikov, and S. C. Glotzer. Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid. *Physical Review E*, **66**, 030101, 2002.
- [36] S. Whitelam, L. Berthier, and J. P. Garrahan. Renormalization group study of a kinetically constrained model for strong glasses. *Physical Review E*, **71**, 026128, 2005.
- [37] E. Pitard. Finite-size effects and intermittecy in a simple aging system. *Physical Review E*, **71**, 041504, 2005.
- [38] S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics in liquids : insight from simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **274**, 342, 2000.
- [39] C. Donati, S. Franz, S. C. Glotzer, and G. Parisi. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, page 214, 2002.
- [40] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. Dynamical susceptibility of glass formers : contrasting the predictions of theoretical scenarios. *Physical Review E*, **71**, 041505, 2005.
- [41] A. de Candia, E. Del Gado, A. Fierro, N. Sator, and A. Coniglio. Colloidal gelation, percolation and structural arrest. *Physica A*, **358**, 239, 2005.
- [42] H. Bissig, S. Romer, L. Cipelletti, V. Trappe, and P. Schurtenberger. Intermittent dynamics and hyper-aging in dense colloidal gels. *Physical Chemistry Communication*, **6**, 21, 2003.

- [43] R. Sarcia and P. Hebraud. Crackling of a coagulating suspension. *Physical Review E*, **72**, 011402, 2005.
- [44] G. Caballero, A. Lindner, G. Ovarlez, G. Reydellet, J. Lanuza, and E. Clement. Experiments in randomly agitated granular assemblies close to the jamming transition. *Journal of Physics–Condensed Matter*, page 0403604, 2004.
- [45] W. K. Kegel and A. Van Blaaderen. Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard–sphere suspensions. *Science*, **287**, 290, 2000.
- [46] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz. Three–dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, **287**, 627, 2000.
- [47] A. Kasper, E. Bartsch, and H. Sillescu. Self–diffusion in concentrated colloid suspensions studied by digital video microscopy of core–shell tracer particles. *Langmuir*, **14**, 5004, 1998.
- [48] L. Buisson, L. Bellon, and S. Ciliberto. Intermittency in ageing. *Journal of Physics–Condensed Matter*, **15**, S1163, 2003.
- [49] L. Buisson and S. Ciliberto. Off equilibrium fluctuations in a polymer glass. *Physica D*, **204**, 1, 2005.
- [50] S. T. Bramwell, P. C. W. Holdsworth, and J. F. Pinton. Universality of rare fluctuations in turbulence and critical phenomena. *Nature*, **396**, 552, 1998.
- [51] S. T. Bramwell, K. Christensen, J.-Y. Fortin, P. C. W. Holdsworth, H. J. Jensen, S. Lise, J. M. Lopez, M. Nicodemi, J.-F. Pinton, and M. Sellitto. Universal fluctuations in correlated systems. *Physical Review Letters*, **84**, 3744, 2000.
- [52] M. Clusel, J.-Y. Fortin, and P. C. W. Holdsworth. Criterion for universality–class–independent critical fluctuations : example of the two–dimensional ising model. *Physical Review E*, **70**, 046112, 2004.
- [53] A. Crisanti and F. Ritort. Intermittency of glassy relaxation and the emergence of a non–equilibrium spontaneous measure in the aging regime. *Europhysics Letters*, **66**, 253, 2004.
- [54] M. Merolle, J. P. Garrahan, and D. Chandler. Space–time thermodynamics of the glass transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 2005.
- [55] C. Chamon, P. Charbonneau, L. F. Cugliandolo, D. R. Reichman, and M. Sellitto. Out–of–equilibrium dynamical fluctuations in glassy systems. *Journal of Chemical Physics*, **121**, 10120, 2004.

- [56] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. Nature of nonexponential loss of correlation above the glass–transition investigated by multidimensional nmr. *Physical Review Letters*, **66**, 3020, 1991.
- [57] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in C++ : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2002.
- [58] O. Glatter. New method for evaluation of small–angle scattering data. *Journal of Applied Crystallography*, **10**, 415, 1977.
- [59] O. Glatter. Fourier transformation and deconvolution. In P. Lindner and T. Zemb, editors, *Neutrons, X–Rays and Light–Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North–Holland Delta Series, 2002.
- [60] P. K. Dixon and D. J. Durian. Speckle visibility spectroscopy and variable granular fluidization. *Physical Review Letters*, **90**, 184302, 2003.
- [61] R. Bandyopadhyay, A. S. Gittings, S. S. Suh, P. K. Dixon, and D. J. Durian. Speckle–visibility spectroscopy : a tool to study time–varying dynamics. *Review of Scientific Instruments*, **76**, 093110, 2005.
- [62] P. T. Tokumaru and P. E. Dimotakis. Image correlation velocimetry. *Experiments in Fluids*, **19**, 1, 1995.
- [63] T. M. Lehmann, C. Gonner, and K. Spitzer. Survey : interpolation methods in medical image processing. *Ieee Transactions on Medical Imaging*, **18**, 1049, 1999.
- [64] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, A. Moussaid, and P. N. Pusey. Ensemble–averaging in dynamic light scattering by an echo technique. *Review of Scientific Instruments*, **75**, 2419, 2004.
- [65] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass–forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, **43**, 139, 1965.
- [66] M. D. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, **51**, 99, 2000.
- [67] J. P. Garrahan and D. Chandler. Coarse–grained microscopic model of glass formers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **100**, 9710, 2003.
- [68] G. Biroli and J.-P. Bouchaud. Diverging length scale and upper critical dimension in the mode–coupling theory of the glass transition. *Europhysics Letters*, **67**, 21, 2004.

- [69] W. Kob, D. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard–jones liquid. *Physical Review Letters*, **79**, 2827, 1997.
- [70] J. P. Garrahan and D. Chandler. Geometrical explanation and scaling of dynamical heterogeneities in glass forming system. *Physical Review Letters*, **89**, 035704, 2002.
- [71] S. Whithelam, L. Berthier, and J. P. Garrahan. Dynamic criticality in glass-forming liquids. *Physical Review Letters*, **92**, 185705, 2004.
- [72] G. A. Appignanesi, J. A. R. Fris, R. A. Montani, and W. Kob. Democratic particle motion for metabasin transitions in simple glass formers. *Physical Review Letters*, **96**, 057801, 2006.
- [73] L. Berthier. Time and length scales in supercooled liquids. *Physical Review E*, **69**, 020201, 2004.
- [74] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. E. Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, **310**, 1797, 2005.
- [75] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, J. L. Iguain, and M. P. Kenett. Spatially heterogeneous ages in glassy systems. *Physical Review B*, **68**, 13442, 2003.
- [76] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski, and M. Johansson. Universal non–diffusive slow dynamics in aging soft matter. *Faraday Discussions*, **123**, 237, 2003.
- [77] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Physical Review Letters*, **84**, 2275, 2000.
- [78] O. Dauchot and G. Marty. Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material. *cond : mat / 0507152 V3*, 2005.
- [79] C. Dasgupta, A. V. Indrani, S. Ramaswamy, and M. K. Phani. Is there a growing correlation length near the glass–transition. *Europhysics Letters*, **15**, 307, 1991.
- [80] L. Ramos and L. Cipelletti. Ultraslow dynamics and stress relaxation in the aging of soft glassy system. *Physical Review Letters*, **87**, 245503, 2001.
- [81] F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure. Renormalization of helfrich's interactions between fluid membranes in a lyotropic lamellar phase by addition of amphiphilic. *Physical Review Letters*, **82**, 109, 1999.

- [82] F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure. Smectic phase of fluid membranes decorated by amphiphilic copolymers. *Langmuir*, **17**, 5045, 2001.
- [83] H. E. Warriner, S. H. J. Idziak, N. L. Slack, P. Davidson, and C. R. Safinya. Lamellar biogels : Fluid–membrane–based hydrogels containing polymer lipids. *Science*, **271**, 969, 1996.
- [84] M. Carpineti and M. Giglio. Spinodal–type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters. *Physical Review Letters*, **68**, 3327, 1992.
- [85] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universality in colloid aggregation. *Nature*, **339**, 360, 1989.
- [86] M. Carpineti, F. Ferri, M. Giglio, M. Paganini, and U. Perini. Salt–induced fast aggregation of polystyrene latex. *Physical Review A*, **42**, 7347, 1990.
- [87] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio, and M. Sozzi. Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regime between diffusion–limited and reaction–limited cluster aggregation. *Physical Review A*, **45**, 1018, 1992.
- [88] S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Sol–gel transition of concentrated colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, **85**, 4980, 2000.
- [89] T. Gisler and D. A. Weitz. Strain hardening of fractal colloidal gels. *Physical Review Letters*, **82**, 1064, 1999.
- [90] A. H. Krall and D. A. Weitz. Internal dynamics and elasticity of fractal colloidal gels. *Physical Review Letters*, **80**, 778, 1998.
- [91] P. N. Pusey and W. van Megen. Observation of a glass–transition in suspensions of spherical colloidal particles. *Physical Review Letters*, **59**, 2083, 1987.
- [92] K. N. Pham, A. M. Puertas, J. Bergenholtz, S. U. Egelhaaf, A. Moussaid, P. N. Pusey, A. B. Schofield, M. E. Cates, M. Fuchs, and W. C. K. Poon. Multiple glassy states in a simple model system. *Science*, **296**, 104, 2002.
- [93] T. Eckert and E. Bartsch. Re–entrant glass transition in a colloid–polymer mixture with depletion attractions. *Physical Review Letters*, **89**, 125701, 2002.
- [94] F. Mallamace, P. Gambadauro, N. Micali, P. Tartaglia, C. Liao, and S. H. Chen. Kinetic glass transition in a micellar system with short–range attractive interaction. *Physical Review Letters*, **84**, 5431, 2000.
- [95] E. Vincent, J. Hamman, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L. F. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin glasses. In M. Rubi, editor, *Complex behavior of glassy systems*. Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [96] W. Kob and J.-L. Barrat. Aging effects in a lennard–jones glass. *Physical Review Letters*, **78**, 4581, 1997.

- [97] J.-P. Bouchaud and E. Pitard. Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. *Europhysics E*, **6**, 231, 2001.
- [98] D. A. Weitz, D. J. Pine, P. N. Pusey, and R. J. A. Tough. Nondiffusive brownian motion studied by diffusing-wave spectroscopy. *Physical Review Letters*, **63**, 1747, 1989.
- [99] L. Buisson, S. Ciliberto, and A. Garcimartin. Intermittent origin of the large violations of the fluctuation-dissipation relations in an aging polymer glass. *Europhysics Letters*, **63**, 603, 2003.
- [100] E. Del Gado and W. Kob. Length scale dependent relaxation in colloidal gels, 2006. cond : mat / 0510690 – To be published.
- [101] J.-P. Bouchaud and A. Georges. Anomalous diffusion in disordered media : statistical mechanisms, models and physical applications. In *Physics Report-Review Section of Physics Letters*, volume **195**. North-Holland, 1990.
- [102] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, 1975.

*Dynamique spatialement et temporellement hétérogène  
dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse.*

Résumé : Ce travail est consacré à l'étude des hétérogénéités dynamiques dans la relaxation lente de systèmes vitreux de la matière molle par des techniques originales de diffusion de la lumière multispeckle, développées au cours de cette thèse. La première technique, appelée "Corrélation Résolue dans le Temps" (TRC), permet de caractériser les hétérogénéités temporelles de la dynamique. Elle a été optimisée en considérant un système modèle, les mousses. Nous avons proposé diverses méthodes pour supprimer la contribution du bruit de la mesure, due au nombre limité de pixels de la caméra CCD, dans des objets statistiques caractérisant les fluctuations de la dynamique (variance, fonction densité de probabilité et autocorrélation). La deuxième technique, appelée "Corrélation Résolue dans le Temps et dans l'Espace" (STRC), permet de caractériser les hétérogénéités spatiales de la dynamique. Grâce à la STRC, nous avons montré que la dynamique d'un gel concentré de vésicules lamellaires et celle d'un gel colloïdal fortement attractif sont, de façon surprenante, corrélées sur des distances très longues. Des mesures complémentaires sur le gel colloïdal, effectuées à plusieurs vecteurs de diffusion, ont mis en évidence la dépendance de la dynamique moyenne et de ses fluctuations temporelles avec la longueur sondée. Nous avons établi un modèle simple, basé sur une série de réarrangements corrélés spatialement et aléatoires dans le temps, qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Mots-Clés : Systèmes encombrés, Colloïdes, Gels, Dynamique lente, Dynamique hétérogène, Diffusion de la lumière

*Temporally and spatially heterogeneous dynamics  
in the slow relaxation of soft glassy materials.*

Abstract : We have investigated dynamical heterogeneities in the slow relaxation of soft glassy systems, using some novel multispeckle light scattering techniques. The first technique, called "Time Resolved Correlation" (TRC), allows one to characterize temporally heterogeneous dynamics. We have optimized TRC working on a model system for heterogeneous dynamics, a foam. We have proposed several methods to correct from the statistical objects characterising the fluctuations of the dynamics (variance, probability density function and autocorrelation) the noise contribution due to the finite number of pixels of the CCD camera. The second technique, called "Space and Time Resolved Correlation" (STRC), allows one to characterize spatially heterogeneous dynamics. Thanks to STRC, we have shown that the dynamics of a concentrated lamellar vesicle gel and that of a strongly attractive colloidal gel is correlated over surprisingly long distances. Additional measurements on the colloidal gel, performed in a wide range of scattering vectors, have highlighted the dependence of the average dynamics and of its temporally fluctuations with the probed length scale. We proposed a simple model, based on a serie of rearrangement events correlated spatially and random in time, that accounts for the observed behavior.

Keywords : Jammed systems, Colloids, Gels, Slow dynamics, Heterogeneous dynamics, Light scattering

Discipline : Milieux Denses et Matériaux

Laboratoire :

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux  
ex Groupe de Dynamique des Phases Condensées  
CC 026, Université Montpellier II  
34095 Montpellier Cedex 5