# Transition vitreuse de nanoparticules magnétiques en interaction

Elie Wandersman

▶ **To cite this version:**

Elie Wandersman. Transition vitreuse de nanoparticules magnétiques en interaction. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00193960

**HAL Id: tel-00193960**
**https://theses.hal.science/tel-00193960**

Submitted on 5 Dec 2007

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

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

UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS 6 – PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :
CONSTITUANTS ELEMENTAIRES ⇔ SYSTEMES COMPLEXES

Présentée par

**ELIE WANDERSMAN**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

# Transition Vitreuse de Nanoparticules Magnétiques en Interaction

Soutenue le 26 septembre 2007, devant le jury composé de :

Luca CIPELLETTI.....Rapporteur
Olivier DAUCHOT.....Rapporteur
François LEQUEUX.....Examinateur
Yuriy L. RAIKHER.....Examinateur
Pascal VIOT.....Examinateur
Régine PERZYNSKI.....Directrice de thèse

# Abstract

In a wide sort of soft disordered materials, the fluid phase is separated from the solid one by an ergodic-non ergodic transition that leaves the system in an out of equilibrium configuration : the glass transition. Actual researches focus on aging phenomenon and on the extraction of a dynamical correlation length traducing the cooperative dynamics in glass forming liquids. This PhD work, inscribed in this context, is an experimental study of the glass transition using an original system : nanometric and magnetic colloids in strong interaction, the concentrated ferrofluids. The originality of these nano-colloidal dispersions first comes from their high sensitivity to magnetic fields and from their phase behaviour, strongly similar to that of molecular systems. Moreover, a physico-chemical control of the dispersion allows to reach a precise point of an " Osmotic pressure-Volume fraction" phase diagram and to tune the interparticle interaction, by controlling the ionic strength of the dispersion. Otherwise, complete structural degrees of freedom of the nanoparticles are here considered :

– The position of the particles is probed by X-ray and neutron scattering and shows an amorphous structure of the dispersion at high concentration. Translational dynamics of glass forming ferrofluids is observed using X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) and exhibit glassy dynamics at nanometric lengthscales (non diffusive slow dynamics, aging and temporal heterogeneities). Moreover, in presence of an external magnetic field, the structure of the dispersion becomes anisotropic, and the translational dynamics present a (ferrofluid specific) anisotropic aging.
– The orientation of the particles is probed using a magneto-induced optical anisotropy of the nanoparticles. Surprisingly, for these roughly spherical colloids, we show here that rotational dynamics drastically slow down above a certain volume fraction that strongly depends on the strength of the interparticle interactions. These results leads

to an interpretation in term of effective spheres, interpenetrated for glassy dispersions. Aging of orientational dynamics is reported on long timescales and we show that an “effective age” that depends on the osmotic pressure is necessary to embrace all our results.

Last, each nanoparticle is a magnetic monodomain and bears a strong magnetic moment. Therefore, using both VSM and SQUID magnetometry, we have studied the orientational degrees of freedom of these “giant spins”. While at room temperature a super paramagnetic behaviour is reported, a superspin glass transition is observed at low temperature. A method to extract a correlation length between superspin is proposed.

# Remerciements

Pendant longtemps, lorsque je consultais un manuscrit de thèse, ma lecture butait sur la page des remerciements, sorte de frontière floue entre le domaine personnel et le domaine scientifique. Mes trois années de thèse s'achevant, je dois me rendre à l'évidence, l'intrication de ces deux domaines est forte : apprendre, collaborer, débattre et convaincre ne sont guère possible sans le respect, la confiance et même, l'admiration. C'est donc tout d'abord sur ce plan humain que je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis de mener ce travail dans d'excellentes conditions, au laboratoire LI2C comme ailleurs.

Mes premiers remerciements vont à Régine Perzynski qui a dirigé ce travail en dosant avec une grande maîtrise, les libertés et les contraintes, les encouragements. . .parfois, l'agacement. Mes discussions avec elle ont toujours été fructueuses et ses intuitions - sur ce sujet difficile, la transition vitreuse - se sont très souvent révélées justes et m'auront beaucoup aidé. Je dois par ailleurs avouer une grande admiration pour "le coup d'oeil laser" avec lequel Régine parvient à extraire les informations physiques de n'importe quel graphe obscure, tournant autours de lui comme une lionne affamée.

Je remercie chaleureusement Vincent Dupuis, qui a codirigé cette thèse, après avoir posé les premières pierres de l'étude de la transition vitreuses des ferrofluides. Je lui dois une formation expérimentale attentive, rigoureuse et patiente. Je souhaite rendre hommage à la grande pédagogie et au sang froid avec lesquels il m'a initié aux aspects les plus complexes de la physique statistique hors de l'équilibre. Enfin, Vincent a été l'architecte de notre collaboration avec l'équipe "magnétisme à basse température" du CEA et aura de ce fait enrichi incroyablement ce travail.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'immense talent d'Emmanuelle Dubois, véritable "reine des ferrofluides", qui tourbillonne de paillasse en paillasse, distribuant à une cadence infernale le bon conseil et la bonne question. Au cours de ces trois années, Emmanuelle

a toujours été présente à mes côtés, faisant de moi (à l'origine un thésard gaucher surcaféiné) un physico-chimiste digne de ce nom (surcaféiné et toujours gaucher). Mais Emmanuelle m'aura surtout appris le plus important : la rigueur scientifique, dans les expériences, dans l'interprétation des résultats et au cours de la rédaction de cet ouvrage. Celui qui parvient à la convaincre a déjà fait un pas décisif…

Une part importante de ce travail repose sur notre collaboration avec Aymeric Robert, à l'ESRF de Grenoble. Nous avons mené ensemble les expériences d'XPCS, de jour comme de nuit, dans une ambiance toujours agréable, portée par son infatigable humour et son amour du chocolat. Aymeric a été un moteur de cette thèse, nous faisant profiter de ses compétences uniques sur ces expériences, sur l'analyse des résultats et sur les innombrables questions et discussions qu'elles ont entraînées.
J'aimerais également remercier Agnès Duri, qui, en réalisant l'analyse des fluctuations dynamiques, nous a permis d'augmenter considérablement notre compréhension de la dynamique dans les ferrofluides vitreux.

Une autre partie de cette thèse concerne les propriétés magnétiques des ferrofluides à basse température, que nous avons pu étudier grâce à une riche collaboration avec l'équipe "magnétisme à basse température" du SPEC, au CEA. J'aimerais exprimer ma vive reconnaissance à Sawako Nakamae, avec qui j'ai réalisé les expériences sur SQUID, ainsi qu'à l'ensemble de l'équipe, Denis l'Hôte, François Ladieu et Eric Vincent, pour leur excellent accueil et l'intérêt des discussions que nous avons eues sur les systèmes magnétiques désordonnés et frustrés.

Je souhaiterais également remercier Olivier Dauchot et Luca Cipelletti, qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse et dont les critiques et les remarques m'auront beaucoup aidé. J'étends cette reconnaissance à l'ensemble du jury, François Lequeux, Yuryi Raikher et Pascal Viot, pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont porté au sujet.

Je terminerai en témoignant ma reconnaissance aux personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail : Guillaume Mériguet, Delphine Talbot, Aude Michel, Fabrice Cousin, Pierre Panine, Jean Chevalet, Jacques Servais. Mes salutations amicales à Bruno, Olivier, Jean-François, Florence et Florence, Claire, Caroline et Jean-Claude. Ma gratitude à Valérie Cabuil qui dirige le LI2C et à Brigitte Carrez pour la partie administrative.

“Trop souvent nous nous représentons encore l’expérience comme destinée à nous apporter des faits bruts : l’intelligence, s’emparant de ces faits, les rapprochant les uns des autres, s’élèverait ainsi à des lois de plus en plus hautes. Généraliser serait donc une fonction, observer en serait une autre. Rien de plus faux que cette conception du travail de synthèse, rien de plus dangereux pour la science et pour la philosophie. Elle a conduit à croire qu’il y avait un intérêt scientifique à assembler des faits pour rien, pour le plaisir, à les noter paresseusement et même passivement, en attendant la venue d’un esprit capable de les dominer et de les soumettre à des lois. Comme si une observation scientifique n’était pas toujours la réponse à une question, précise ou confuse ! Comme si des observations notées passivement à la suite les unes des autres étaient autre chose que des réponses décousues à des questions posées au hasard ! Comme si le travail de généralisation consistait à venir, après coup, trouver un sens plausible à ce discours incohérent.”

BERGSON

*A la mémoire de mon grand-père Chaïm,*
*que nous appelions Marek*

# Table des matières

**Introduction** **1**

**1 Le verre, un système hors de l'équilibre thermodynamique** **5**

1.1 Éléments de physique statistique . . . . . 5

1.1.1 *Les transitions de phases à l'équilibre thermodynamique* . . . . . 6

1.1.2 *Fonctions de réponse et fonctions de corrélation* . . . . . 14

1.2 Phénomènologie des systèmes vitreux . . . . . 18

1.2.1 *Les verres de spin* . . . . . 19

1.2.2 *Les verres structuraux* . . . . . 26

1.3 La transition vitreuse : une transition dynamique ? . . . . . 37

1.3.1 *Une dynamique hétérogène* . . . . . 38

1.3.2 *Physique théorique des systèmes vitreux* . . . . . 45

**2 Un verre colloïdal magnétique** **55**

2.1 Les ferrofluides . . . . . 55

2.1.1 *Synthèse et physico-chimie* . . . . . 56

2.1.2 *Les transitions de phase d'équilibre* . . . . . 62

2.1.3 *Un système singulier* . . . . . 66

2.2 Les degrés de liberté . . . . . 67

2.2.1 *Les degrés d'orientation magnétique* . . . . . 67

2.2.2 *Les degrés de liberté structuraux des nanoparticules* . . . . . 75

2.3 Les transitions vitreuses des ferrofluides . . . . . 111

2.3.1 *La transition vitreuse colloïdale* . . . . . 111
2.3.2 *La transition verre de superspins* . . . . . 119

**3 Dynamique lente et vieillissement** **127**
3.1 La dynamique de translation . . . . . 127
3.1.1 *Introduction* . . . . . 127
3.1.2 *Dynamique lente et vieillissement* . . . . . 128
3.1.3 *Une dynamique hétérogène* . . . . . 135
3.1.4 *Discussion* . . . . . 147
3.2 La dynamique rotation . . . . . 151
3.2.1 *Introduction* . . . . . 151
3.2.2 *Dynamique lente et vieillissement* . . . . . 151
3.2.3 *Discussion* . . . . . 172
3.3 La dynamique du moment magnétique dans un verre de superspins . . . . . 177
3.3.1 *Introduction* . . . . . 177
3.3.2 *Extraction d'une longueur de corrélation au cours du vieillissement* . 177
3.4 Structure et dynamique en présence d'un champ magnétique extérieur . . . . 181
3.4.1 *Structure de ferrofluides dans un champ magnétique extérieur* . . . . 182
3.4.2 *Dynamique de translation en présence d'un champ magnétique extérieur* . . . . . 188
3.4.3 *Dynamiqe de rotation en présence d'un champ magnétique extérieur* . 194

**Conclusions** **199**

**Bibliographie** **207**

# Introduction

Dans de nombreux matériaux, l'état du système à basse température (ou à forte concentration) est un état désordonné, hors de l'équilibre thermodynamique, qui présente des dynamiques lentes et non-stationnaires : c'est un verre. De telles propriétés sont en effet partagées par des systèmes très différents, comme les verres moléculaires (comme la silice, le glycérol), les dispersions colloïdales concentrées, les gels, les verres de polymères, les systèmes magnétiques frustrés (comme les verres de spins) ou encore les systèmes granulaires encombrés et vibrés, une telle disparité de systèmes vitreux laissant présager d'une description universelle dans le cadre de la physique statistique.

De nombreuses avancées conceptuelles et théoriques ont permis d'avancer vers une compréhension générique de la transition vitreuse. Le concept de "jamming" [1] propose une représentation unifiée de la transition vitreuse, contrôlée par la température (dans les systèmes moléculaires et les verres de spin), la fraction volumique (dans les verres colloidaux et la matière granulaire) ou les contraintes mécaniques (dans les gels, les verres de polymères). D'autre part, certaines analogies formelles entre les théories des verres de spins et celle des modes couplés, (appliquée aux systèmes moléculaires et aux systèmes colloïdaux) [2] ont été mises en évidence [3] et vont dans le sens d'une théorie prédictive unique, applicable à l'ensemble de ces systèmes.

Néanmoins, des questions primordiales sur la nature de la transition vitreuse restent d'actualité :

– L'origine physique du ralentissement dramatique de la dynamique qui accompagne la transition vitreuse est encore obscure. Alors que dans les verres de spins le ralentis-

sement suit un comportement critique, le ralentissement observé dans les verres structuraux (moléculaires, colloïdaux…) est plus problématique : aucune croissance d'un ordre statique n'est observée expérimentalement à l'approche de la transition vitreuse. Les expériences [4, 5] et simulations [6] récentes dévoilent en revanche l'existence de domaines dynamiquement corrélés, dont les réarrangements sont à l'origine de la lenteur de la dynamique et dont la taille augmente à l'approche de la transition vitreuse [7].

– L'influence du potentiel d'interaction entre particules (sa nature, répulsive ou attractive) sur la dynamique des systèmes vitreux est une question d'actualité [8], notamment afin de pouvoir rassembler ou différencier les propriétés des gels (attractifs) et des verres colloïdaux (répulsifs) [9]. L'anisotropie du potentiel d'interaction, ou du système lui-même, semble également jouer un rôle dans la dynamique lente et le vieillissement des matériaux vitreux. Par exemple, le vieillissement des verres de spin d'Ising et d'Heisenberg est différent [10]. Dans le domaines des verres structuraux, l'anisotropie du potentiel joue également un rôle : elle contrôle de manière non-triviale la dynamique de rotation [11, 12].

– Il est souvent difficile expérimentalement de sonder tous les degrés de liberté du système et de savoir lesquels sont bloqués dans l'état vitreux. Dans le domaine des verres colloïdaux, la plupart des expériences concernent la dynamique de translation, par des observations en microscopie [13], ou par diffusion de lumière [14]. Peu de résultats concernent la dynamique de rotation de colloïdes et son vieillissement à l'approche de la transition vitreuse, d'autant plus si leur forme est sphérique.

Cette thèse est une étude expérimentale, à caractère fondamental, des dynamiques lentes et du vieillissement d'un système singulier : les ferrofluides concentrés, qui sont des dispersions de colloïdes nanométriques et magnétiques dans un solvant aqueux. En gardant en mémoire les questoins préalablement soulevées, cette thèse s'articulera selon le plan suivant :

Dans le premier chapitre, nous développerons les concepts utiles pour appréhender la physique de la transition vitreuse. Après quelques brefs rappels de physique statistique, appliquée aux transitions de phase et des précisions sur le cadre expérimental utile à notre étude, sur la réponse linéaire et les mesures des fonctions de corrélations, nous aurons une approche phénoménologique de la transition vitreuse en présentant les propriétés statiques et dynamiques qui lui sont associées. Enfin, nous nous questionnerons quant au caractère dynamique de la transion vitreuse et ce chapitre s'achèvera sur les théories physiques qui lui sont associées.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les ferrofluides. Nous montrerons qu'il s'agit d'un système de colloïdes nanométriques et magnétiques dont la synthèse est contrôlée. Nous montrerons que le contrôle physico-chimique des dispersions (de leur force ionique et de leur pression osmotique) permet d'ajuster les interactions entre particules. Nous verrons également que les ferrofluides présentent, à faible concentration, des comportements de phase analogues aux systèmes moléculaires. Nous montrerons que les propriétés originales des ferrofluides permettent de sonder tous les degrés de liberté structuraux des nanoparticules (position par diffusion de rayonnement statique et dynamique et orientation par des mesures de biréfringence magnéto-induite) ainsi que les degrés de liberté magnétiques (par des mesures de magnétométrie). Nous terminerons ce chapitre en montrant que les ferrofluides concentrés présentent, *à température ambiante*, les propriétés structurales et dynamiques attendues des verres colloïdaux. Ceci sera réalisé en révélant la structure amorphe des ferrofluides concentrés à température ambiante (mesurée par diffusion statique de rayonnement) et leur dynamique lente en rotation (mesure de biréfringence). Le gel de la dynamique de rotation sera discuté et nous montrerons qu'il dépend de l'intensité des répulsions entre particules. Nous montrerons enfin qu'à *basse température*, lorsque le solvant est gelé, le ferrofluide constitue une assemblée désordonnée de moments magnétiques géants en interaction, qui présente des analogies attendues avec les verres de spins.

Le troisième et dernier chapitre de cette thèse sera organisé autour d'articles, publiés ou soumis et concernera la dynamique lente et le vieillissement des ferrofluides concentrés, à température ambiante et à basse température. Dans une première partie, nous montrerons que

la dynamique de translation des nanoparticules, sondée par spectroscopie de corrélation de photons X (XPCS), dévoile une dynamique lente en translation associée à des phénomènes de vieillisement (à l'échelle de quelques heures), à *l'échelle nanométrique*. Nous poursuivrons notre analyse en montrant que l'analyse temporelle des corrélations explicite la présence d'hétérognéités dynamiques temporelles pour la dynamique de translation. La dépendance des hétérogénéités dynamiques temporelles en regard de l'échelle spatiale sondée expérimentalement sera discutée et comparée aux résultats expérimentaux dans les gels et les systèmes granulaires. Dans une deuxième partie, nous montrerons que la dynamique de rotation présente également des phénomènes de vieillissement, sur des échelles de temps très longues (de l'ordre du mois). Nous verrons que les effets de l'âge du système et de la fraction volumique sur la dyanmique de rotation peuvent être rassemblés en introduisant un âge effectif qui dépend de la fraction volumique. Cette approche phénoménologique nous permettra de prédire le vieillissement de la dynamique de rotation d'un ferrofluide concentré à toutes fractions volumiques. Dans une troisème partie, nous étudierons le vieillissement de la dynamique du moment magnétique à basse température, dans la phase verre de superspins. En reprenant une méthode développée pour les verres de spins [10, 15] nous montrerons que le vieillissement de la dynamique des moments magnétiques s'associe avec la croissance d'une longueur de corrélation. Nos résultats seront mis en regard avec ceux obtenus dans les verres de spins, de type Ising ou Heisenberg. Enfin, nous finirons cet ouvrage en discutant de l'effet d'un champ magnétique extérieur sur la structure des ferrofluides, sur leur dynamique de translation et de rotation. Nous montrerons que dans la structure des ferrofluides concentrés sous champ magnétique est anisotrope et que le champ introduit une contrainte à l'échelle interparticulaire. Nous verrons que l'effet de cette contrainte locale a pour conséquence d'accélérer la dynamique de translation, sans affecter significativement la dynamique de rotation.

# Chapitre 1

# Le verre, un système hors de l'équilibre thermodynamique

## 1.1 Éléments de physique statistique

Cette thèse concerne la transition vitreuse d'un système singulier : des dispersions de colloïdes magnétiques. Ainsi, nous serons amenés à adoper tour à tour le point de vue colloïdal et le point de vue magnétique. Nous verrons au cours de ce manuscrit que ces dispersions présentent à la fois de fortes analogies avec les systèmes moléculaires (avec la présence de transitions de phases de type liquide-gaz) et de fortes analogies avec les systèmes magnétiques (comportement paramagnétiques et verres de spins). Nous nous proposons donc, dans une première partie (§.1.1.1), de faire quelques rappels élémentaires de thermodynamique des transitions de phases et plus particulièrement de physique statistique au voisinage du point critique. Tout en définissant les grandeurs physiques utiles à la lecture de cet ouvrage, nous insisterons sur le caractère universel de la criticalité, en soulevant les analogies entre les transitions de phase liquide-gaz et ferromagnétique-paramagnétique au point critique. Dans une deuxième partie (§1.1.2), nous ferons quelques rappels sur les fonctions de réponse et de corrélation, auxquelles nous aurons accès expérimentalement dans la suite de cette étude.

### 1.1.1 *Les transitions de phases à l'équilibre thermodynamique*

**Thermodynamique des transitions de phase**

Dans la nature, la matière se présente sous des formes homogènes différentes, selon les conditions de température de volume et de pression : ce sont les états gazeux, liquide ou solide. Chaque état d'une substance se distingue par des propriétés physiques (mécaniques, optiques, ...) qui lui sont propres. Cependant, même à l'intérieur d'un état donné, un système peut se présenter sous diverses configurations, les phases, (par exemple des configurations spatiales différentes des atomes) qui possèdent des propriétés physiques différentes. Ainsi, l'état solide de l'eau (la glace) existe sous plus de dix phases différentes [16] qui correspondent à des structures cristallines différentes. Dans un autre registre, certains solides présentent une aimantation permanente (les matériaux ferromagnétiques), en absence de champ magnétique extérieur. En augmentant la température, on peut observer une disparition de cette aimantation macroscopique, qui est due à une modification des propriétés électroniques du solide.
D'un point de vue thermodynamique, on décrit une phase par un potentiel thermodynamique, comme par exemple l'énergie libre $F(T, V)$ si l'on travaille avec les variables T (température) et V (volume). Une phase stable correspond à un minimum du potentiel thermodynamique.
Expérimentalement, on constate que l'on peut provoquer des changements d'un état vers un autre, ou d'une phase vers une autre, en agissant sur un paramètre extérieur intensif $X$ ($T$, $P$, le champ magnétique $H$...) : ce sont les transitions de phase. Partant d'un état d'équilibre, minimum du potentiel thermodynamique $F$, on applique une perturbation en modifiant des variables d'état $X_i$ d'une grandeur $\Delta X_i$, ce qui entraîne une variation $\Delta F$ de l'énergie libre. En développant $\Delta F$ au voisinage de l'équilibre :

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F + \frac{1}{3!}\delta^3 F + \dots \tag{1.1}$$

où les termes $\delta^k F$ représentent les différentielles d'ordre $k$ de $F$ par rapport aux variables d'états $X$ considérées et avec par définition $\delta F = 0$.
Si pour toute perturbation, la variation d'énergie libre du système est positive ($\forall k \geq 2$, $\delta^k F > 0$) l'équilibre est stable. En revanche, s'il existe des perturbations pour lesquelles

$\delta^2 F < 0$, l'équilibre est instable. La situation intermédiaire ($\exists k > 2, \delta^k F < 0$) caractérise les états métastables. C'est le cas par exemple des liquides surfondus dont la température est plus basse que la température de fusion, que nous traiterons en détail dans la partie 1.2.1. Une infime perturbation (un choc mécanique, l'ajout d'une impureté) peut suffire à provoquer la solidification du liquide surfondu.

La condition $\delta^2 F = 0$ détermine donc la limite de métastabilité de l'équilibre. Dans un diagramme de phase, la représentation de cette relation est la spinodale. Lorsque cette ligne est franchie, le système passe de la métastabilité à l'instabilité : il y a transition de phase et le système évolue alors jusqu'à atteindre une nouvelle phase, à l'équlibre thermodynamique.

Certaines transitions de phase s'accompagnent d'une chaleur latente, chaleur qui est dégagée ou échangée lors du passage d'une phase à l'autre : c'est le cas par exemple de la solidification d'un liquide. D'autres transitions en revanche se produisent sans chaleur latente, comme par exemple la transition liquide-gaz au point critique. C'est en s'inspirant de ces observations qu'EHRENFEST a proposé en 1933 une classification les transitions de phases. La transition de phase est d'ordre $k$ si la transition de phase s'accompagne d'une discontinuité d'une dérivée d'ordre $k$ du potentiel thermodynamique[1]

Bien que la classification d'Ehrenfest donne un caractère universel aux transitions de phases, le caractère continu ou discontinu des dérivées des potentiels thermodynamiques ne suffit pas pour décrire les divergences de certaines grandeurs thermodynamiques, par exemple à l'approche d'un point critique. Les questions de symétrie sont également exclues de cette classification.

C'est LANDAU en 1937 qui remarqua que les transitions sans chaleur latente étaient accompagnées d'une brisure de symétrie[2]. Landau proposa alors d'introduire la notion de *paramètre d'ordre*, grandeur extensive qui est en général nulle dans la phase désordonnée et non nulle dans la phase ordonnée[3]. Ceci conduit à une nouvelle classification des transitions de phase :

[1] La transition liquide gaz est une transition du premier ordre (excepté au point critique) : elle s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, ce qui traduit l'existence d'une chaleur latente.

[2] C'est le cas par exemple de la transition ferromagnétique-paramagnétique. La transition liquide-gaz au point critique est une exception notable

[3] Pour la transition ferromagnétique-paramagnétique, on peut prendre l'aimantation comme paramètre d'ordre

- Les transitions de phase sans paramètre d'ordre pour lesquelles les groupes de symétries des deux phases ne sont pas rigoureusement inclus l'un dans l'autre. Ces transitions sont du premier ordre au sens d'Ehrenfest.

- Les transitions de phase pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre. Si celui-ci est continu à la transition, il s'agit d'une transition du deuxième ordre au sens d'Ehrenfest. S'il y a discontinuité du paramètre d'ordre à la transition, la transition est du premier ordre.

**Phénomènes critiques : systèmes moléculaires - systèmes magnétiques**

La transition liquide-gaz ne s'accompagne pas d'une brisure de symétrie, contrairement à la transition ferro-para. Néanmoins, au point critique de la transition, il existe des analogies entre ces deux transitions. Nous nous proposons de les expliciter brièvement.
Nous avons représenté sur la figure 1.1 un schéma du diagramme de phase d'un corps pur dans le plan $\rho - T$. A pression constante, on voit que pour des températures inférieures à la température critique $T_C$, il y a coexistence des phases liquides et gaz. Le système étant biphasique, il y a deux valeurs de la densité dans le système : la densité $\rho_l(T)$ du liquide pur et celle du gaz $\rho_g(T)$ à la température considérée. En revanche, pour $T > T_C$ il n'y a qu'un seul état dans le système : on ne peut plus distinguer la phase gaz de la phase liquide et la transition se déroule continûment, sans inhomogénéités de densité dans le système. Un paramètre d'ordre possible de la transition liquide-gaz peut donc être la différence $\rho_l(T) - \rho_g(T)$ qui est nulle pour des températures supérieures $T_C$ et non nulle pour des températures inférieures à $T_C$.
Plaçons-nous maintenant dans le plan $P - V$ de la figure 1.1. En partant de la phase gaz, on fait subir au système une compression isotherme. Considérons tout d'abord le cas où la température est inférieure à la température critique $T_C$. Dans un premier temps, en comprimant le système, le système résiste, et sa compressibilité isotherme $\chi_T$ est positive :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0 \tag{1.2}$$

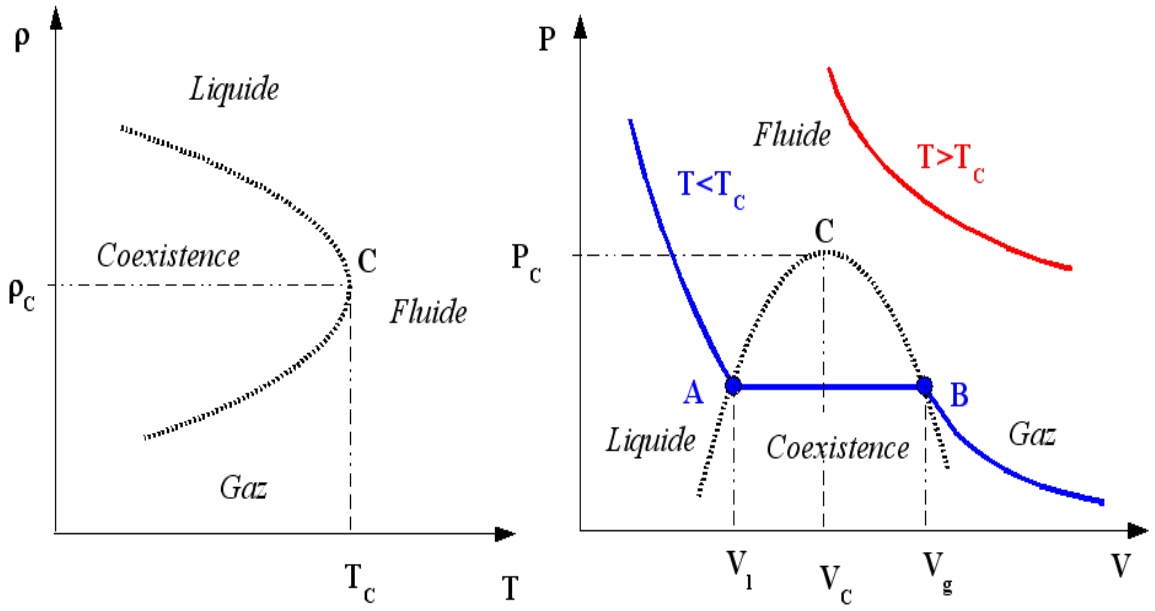



FIG. 1.1 – Schéma du diagramme de phase d'un corps pur dans le plan $P-V$. La ligne noire épaisse pointillée est la ligne de coexistence entre l'état liquide et l'état gaz. Les lignes continues bleues et rouges sont deux isothermes, à des températures respectivement inférieure et supérieure à la température critique $T_C$.

Si la température est égale à la température critique $T_C$, cette extension en volume tend vers zéro et la compressibilité isotherme au point critique tend vers l'infini :

$$\chi_T \underset{T\to T_C}{\longrightarrow} +\infty \tag{1.3}$$

Au voisinage du point critique, on montre expérimentalement que la divergence de la compressibilité suit une loi de puissance. Il en est de même pour la capacité calorifique à volume constant $C_V$ et pour la différence de densité entre la phase gaz et la phase liquide, etc... :

$$\chi_T \underset{T\to T_C}{\sim} |T-T_C|^{-\gamma} \tag{1.4}$$

$$C_V \underset{T\to T_C}{\sim} |T-T_C|^{-\alpha} \tag{1.5}$$

$$\rho_l - \rho_g \underset{T\to T_C}{\sim} |T-T_C|^{\beta} \tag{1.6}$$

Les exposants $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ sont les *exposants critiques* dont le calcul est l'enjeu de la théorie des phénomènes critiques.

La compressibilité d'un fluide est étroitement liée aux fluctuations de densité (nous le montrerons dans la partie 1.1.2). En conséquence, au point critique, les fluctuations de concentrations divergent : ce phénomène est mis en évidence par une diffusion de lumière accrue au point critique, c'est l'opalescence critique[4] [17]. Autrement dit, à l'approche du point critique, les fluctuations de densités sont fortement corrélées spatialement. Ceci peut se traduire par la divergence d'une *longueur de corrélation*[5] :

$$\xi \underset{T \to T_C}{\sim} |T - T_C|^{-\nu} \tag{1.7}$$

Au point critique de la transition, il n'y a pas d'échelle caractéristique des fluctuations de densité : on dit qu'il y a *invariance d'échelle*. Le système est composé de domaines liquides et de domaines gazeux de toutes les tailles. A l'interieur d'un domaine, on retrouve des domaines liquides et gazeux de toutes les tailles. D'autre part, les fluctuations de densités importantes au voisinage du point critique ont pour conséquence de ralentir fortement la dynamique du système : c'est le ralentissement critique. Le temps de relaxation $\tau$ du système suit également une loi du puissance :

$$\tau \sim \xi^z \sim |T - T_C|^{-z\nu} \tag{1.8}$$

La transition ferromagnétique-paramagnétique présente des analogies avec la transition liquide-gaz au point critique. Considérons un matériau ferromagnétique à une température inférieure à sa température de Curie $T_c$. Le matériau possède une aimantation spontannée, en absence de champ magnétique extérieur. En revanche, pour des témpératures supérieures à $T_c$, l'aimantation s'annule (voir le schéma de la figure 1.2). On constate qu'au voisinage (inférieur) de la température de Curie (qui est la température critique), l'aimantation $M(T)$ et la susceptibilité magnétique $\chi(T) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H \to 0}$ suivent des lois de la forme :

$$M(T) \underset{T \to T_C}{\sim} |T - T_C|^{\beta} \qquad (T < Tc) \tag{1.9}$$

$$\chi(T) \underset{T \to T_C}{\sim} |T - T_C|^{-\gamma} \tag{1.10}$$

[4]Ce phénomène apparaît lorsque les fluctuations de concentrations atteignent une taille comparable à la longueur d'onde du rayonnement incident, ce qui entraîne un accroissement de la lumière diffusée

[5]Cette longueur est caractéristique de la décroissance spatiale de la fonction d'autocorrélation qui caractérise les fluctuations de densité. Loin du point critique, la fonction d'autocorrélation est essentiellement exponentielle.

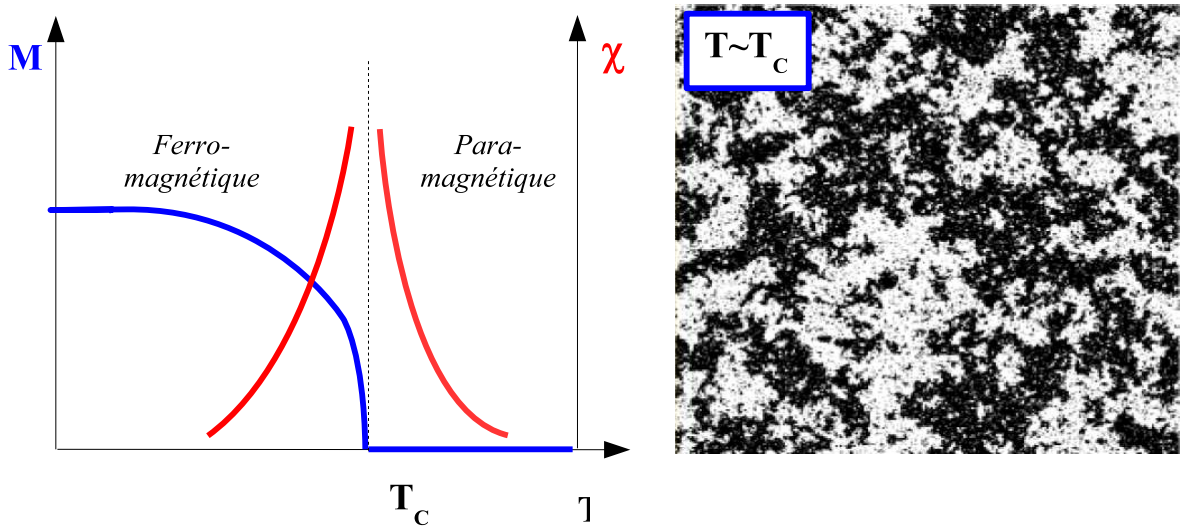



FIG. 1.2 – A droite, schéma représentant la transition ferromagnétique-paramagnétique en champ magnétique nul. En bleu, l'aimantation ; en rouge la susceptibilité magnétique. A droite, image des configurations des spins extraite d'une simulation 2D d'un modèle de spins [18], au voisinage de la température critique.

Au point critique de la transition ferromagnétique-paramagnétique, l'aimantation est l'équivalent de la différence de densité $\rho_l - \rho_g$ de la transition liquide-gaz et la susceptibilité est l'équivalent de la compressibilité. De la même manière que pour la transition liquide-gaz au point critique, la divergence de la susceptibilité au point de Curie traduit l'existence d'une longueur de corrélation entre spins qui diverge dans le système. Au point critique de la transition, il y a invariance d'échelle : le système est structuré en domaines aimantés (+ et -) qui ont toutes les tailles possibles. Si l'on "zoome" à l'intérieur d'un domaine, on se retrouve face à une situation identique, avec des domaines de toutes les tailles (voir figure1.2).

Le calcul des exposants critiques nécéssite de connaître (ou de postuler) l'expression des potentiels thermodynamiques, afin d'en dériver les grandeurs thermodynamiques. En physique statistique, cela revient à écrire le hamiltonien $\mathscr{H}$ du système qui permet d'en déduire la fonction de partition $Z$ et tous les potentiels thermodynamiques. Pour les systèmes magnétiques, le plus populaire des modèles est celui d'Ising qui consiste à placer N spins $S_i = \pm 1$ sur un réseau de dimension $d$ et à postuler le hamiltonien du système :

$$\mathscr{H}\left(\{S_i\}\right) = -J \sum_{i,j} S_i S_j - H \sum_i S_i \tag{1.11}$$

La somme $(i, j)$ est réalisée entre plus proches voisins. $J$ est un terme de couplage. S'il est positif, il favorise l'alignement entre les spins (cas ferromagnétique). S'il est négatif, il tend à un alignement "tête-bêche" des spins (cas antiferromagnétique). $H$ est un champ magnétique extérieur. L'étude de la transition de phase nécéssite de calculer la fonction de partition $Z$ du système :

$$Z = - \sum_{\text{config.}\{S_i\}} e^{-\beta \mathscr{H}(\{S_i\})} \tag{1.12}$$

puis de passer *in fine* à la limite thermodynamique en prenant la limite $N \to \infty$
En dimension $d = 1$ (chaîne d'Ising), le calcul de la fonction de partition est abordable[6], mais on montre [19] qu'à température non nulle le système ne peut pas maintenir d'ordre. La longueur de corrélation ne diverge qu'à température nulle.

Une manière de calculer les exposants critiques d'une transition du second ordre est d'utiliser une *théorie de champ moyen*. Cela consiste à simplifier le hamiltonien[7] du système en considérant que chaque spin/particule est couplé à ses plus proches voisins par un Hamiltonien effectif. Dans le cas des systèmes magnétiques, cela revient par exemple à considérer des spins indépendants dans un champ magnétique effectif crée par les plus proches voisins.

$$\mathscr{H}_{mf} = - \sum_i B_{mf,i} S_i \tag{1.13}$$

$$B_{mf,i} = H + J \sum_j S_j = H + 2Jdm \tag{1.14}$$

où $d$ est la dimension de l'espace et $m = M/N$ l'aimantation par spin

Dans le cas de la transition gaz-liquide, l'équation d'état de Van der Waals est une théorie de type champ moyen. Cette approche consiste à modifier la loi des gaz parfaits en prenant en compte des phénomènes de volume exclu (qui tiennent compte la diminution du volume total à cause du volume moyen occupé par une particule) et d'attraction à longue distance (qui est

[6] En dimension $d = 2$, le calcul (qui se complique beaucoup) a été résolu exactement par ONSAGER en 1944. Il n'y a toujours pas, à l'heure actuelle, de résolution exacte du modèle d'Ising en dimension $d = 3$.

[7] Nous présentons ici le plus simple : le modèle de Weiss du ferromagnétisme

équivalent à une augmentation de la pression). L'équation d'état de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = RT \tag{1.15}$$

$a$ est un constante qui représente les interactions attractives et $b$ est une constante de l'ordre du volume des particules. R est la constante des gaz parfaits.

Dans les deux cas (ferro-para et gaz-liquide) les modèles de champ moyen permettent un calcul approximé des exposants critiques. Les exposants critiques sont les même dans les deux types de transition.

$$\beta_{mf} = 1/2 \qquad \gamma_{mf} = 1 \qquad \nu_{mf} = 1/2 \tag{1.16}$$

Autrement dit, pour la transition liquide-gaz et pour la transition ferromagnétique-paramagnétique, les théories de champ moyen prédisent les même exposants critiques pour les paramètres d'ordre que sont respectivement la différence de densité $\rho_l(T) - \rho_g(T)$ et l'aimantation $M(T)$, mettant en lumière le caractère universel des transitions de phases au point critique. Ceci étant, les valeurs prédites par les théories de champ moyen se révèlent être fausses expérimentalement : les valeurs expérimentales de l'exposant $\beta$ convergent vers la valeur 0.33 pour les deux transitions. L'échec des théories de champ moyen à prédire les bons exposants critiques est cependant compréhensible : en considérant qu'une particule (ou un spin) est couplé à un champ moyen créé par les autres particules, ces théories négligent les corrélations entre particles, qui précisément divergent à l'approche du point critique.

Le caractère universel des transitions de phases au point critique se relie à la symétrie du hamiltonien. On peut généraliser le modèle d'Ising[8] que nous avons présenté précédemment à des spins de dimension $n$ sur un réseau de dimension $d$, avec un hamiltonien invariant par rotation de l'ensemble des spins (modèle $\mathscr{O}(n)$). Dans ce cas, la température critique $T_C$ dépend des paramètres microscopiques (détails du réseau, couplage dans le hamiltonien) mais pas les exposants critiques $\alpha, \beta, \ldots$, qui ne dépendent que de $n$ et $d$. On dit que le couple $(n, d)$ définit une *classe d'universalité*. D'autre part, on constate par exemple de l'expression 1.10 que les grandeurs thermodynamiques suivent des lois d'échelle. Une analyse de ces lois d'échelles

[8] Le cas $n = 1$ est le modèle d'Ising, le cas $n = 2$ le modèle X-Y, le cas $n = 3$ est le modèle de Heisenberg.

permet de déduire des relations entre les exposants critiques.

Au delà des théories de champ moyen, les développements théoriques de la théorie statistique des champs et du groupe de renormalisation ont permis de calculer des exposants critiques qui s'accordent bien avec les mesures expérimentales. Le principe est de quitter la description microscopique (sur réseau discret) pour une description mésoscopique, en construisant un champ continu à une échelle[9] $a$ puis d'écrire un hamiltonien effectif qui dépend de ce champ. Dans le cas des systèmes magnétiques, on peut par exemple construire un champ continu en définissant une aimantation locale $m(r)$ au point $r$ comme étant la moyenne des spins $S_i$ dans une zone de largeur $a$ autours de $r$. Dans ce cas, on peut réécrire la fonction de partition $Z$ comme une intégrale fonctionnelle sur le champ $m$ :

$$Z = \int \mathscr{D}[m] e^{-\beta f[m]} \tag{1.17}$$

$$e^{-\beta f[m]} = \sum_{\{S_i\} \to m} e^{-\beta \mathscr{H}(\{S_i\})} \tag{1.18}$$

Reste alors à postuler une forme pour la fonctionnelle $f[m]$. Le plus simple est de considérer un modèle gaussien avec éventuellement des termes perturbatifs :

$$f[m] = \int d^d x \left[ \frac{1}{2} r m^2 + u m^4 + \ldots + \frac{1}{2} c (\nabla m)^2 \right] \tag{1.19}$$

Les méthodes de renormalisation perturbatives [20] consistent à chercher un point fixe dans l'espace des paramètres $(r, u, c, \ldots)$ afin d'avoir un système invariant d'échelle au point critiques. [21]

### 1.1.2 *Fonctions de réponse et fonctions de corrélation*

#### Définitions générales - théorème de fluctuation dissipation

Nous serons amené dans cette étude à analyser les propriétés d'observables physiques dans des dispersions colloïdales. Considérons, de manière tout à fait générale, une observable[10]

[9] C'est ce qu'on appelle le "coarse-graining". L'échelle a définit une coupure (cut-off).

[10] Cette observable peut être par exemple la biréfringence du ferrofluide, que nous introduirons dans le Chapitre 2 et $h$ le champ magnétique.

$A(t)$ dont la valeur moyenne $< A(t) >$ peut évoluer au cours du temps sous l'effet d'une perturbation $h(t)$. Supposons que le système soit initialement à l'équilibre à $t = 0$, c'est à dire que $< A >= A_{eq}$ et que l'on applique la perturbation $h(t)$ à partir de cet instant, avec une valeur constante ($h(t > 0) = h$). Si l'excitation est suffisamment faible, la théorie de la réponse linéaire s'applique et la fonction de réponse à la perturbation s'écrit :

$$\chi_A(t) = \left( \frac{< A(t) > - A_{eq}}{h} \right)_{h \to 0} \tag{1.20}$$

$\chi_A$ est ici la réponse à une perturbation de type"marche". Elle se relie à la fonction de réponse impulsionnelle[11] :

$$R_A(t) = \frac{\partial \chi_A}{\partial t} \tag{1.21}$$

Dans ce travail, nous considèrerons également la relaxation d'une observable, d'un état faiblement perturbé vers l'état d'équilibre. On définit la fonction de relaxation $\overline{\chi_A}$ :

$$\overline{\chi_A(t)} = 1 - \frac{\chi_A(t)}{\chi_{A,eq}} \tag{1.22}$$

où $\chi_{A,eq} = \chi_A(t \to \infty)$.

Dans d'autres expériences, nous mesurerons la fonction d'autocorrélation de l'observable $A$. Celle-ci est définie par :

$$C_A(t) = \langle A(t)A(0) \rangle - A_{eq}^2 \tag{1.23}$$

A l'équilibre thermodynamique, le théorème de fluctuation-dissipation (TFD) permet de relier les fonctions de réponse aux fonctions de corrélation pour $t > 0$ :

$$R_A(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial C_A(t)}{\partial t} \tag{1.24}$$

Si l'on intègre cette expression, on montre que la fonction de relaxation $\overline{\chi_A}$ est proportionnelle à la fonction d'autocorrélation $C_A(t)$.

Nous verrons par la suite que dans les verres, les temps de relaxation sont très grands et que le système est durablement hors de l'équilibre thermodynamique. En conséquence, la dynamique du système dépend de son âge $t_w$ (temps écoulé depuis la préparation du verre)

[11] C'est la fonction de réponse à une perturbation $h\delta(t)$

et l'invariance par translation dans le temps est brisée. Le corrélateur pertinent est donc un corrélateur à deux temps :

$$C_A(t,t_w) = \langle A(t)A(t_w)\rangle - \langle A(t)\rangle \langle A(t_w)\rangle \tag{1.25}$$

De même, les fonctions de réponses dépendent de l'âge du système. Par exemple, la réponse impulsionnelle s'écrit :

$$R_A(t,t_w) = \left(\frac{\delta \langle A(t)\rangle}{\delta h(t_w)}\right)_{h\to 0} \tag{1.26}$$

où $h(t_w) = h\delta(t-t_w)$ est une excitation impulsionnelle au temps $t = t_w$.
Dans cette situation hors de l'équilibre, CUGLIANDOLO et KURCHAN ont généralisé [22] le TFD, à des situations hors de l'équilibre :

$$R(t,t_w) = \frac{X(t,t_w)}{k_B T}\frac{\partial C_A(t,t_w)}{\partial t_w} \tag{1.27}$$

en introduisant un facteur $X(t,t_w)$, le rapport de fluctuation dissipation, qui quantifie la violation du théorème de fluctuation dissipation[12].

**Structure et corrélations de densité**

Dans les chapitres qui suivront, nous étudierons les degrés de liberté structuraux des particules colloïdales qui constituent les ferrofluides. Les principales informations structurales sont contenues dans la densité locale $n(\vec{r},t)$ au point $\vec{r}$ et à l'instant $t$ :

$$n(\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \tag{1.28}$$

où $\vec{r}_i(t)$ désigne le vecteur position de la particule $i$ à l'instant $t$ et $N$ le nombre total de particules.
La moyenne thermique de cette quantité (nous nous plaçons dans l'ensemble canonique) définit la densité moyenne $n$ de particules dans le volume macroscopique $V$ :

$$\langle n(\vec{r},t)\rangle = n = N/V \tag{1.29}$$

[12]Cela revient à introduire une température effective $T_{eff} = T/X$.

Les corrélations de la densité au cours du temps entre deux points de l'espace $\vec{r}$ et $\vec{r'}$ sont caractérisées par la fonction de VAN HOVE :

$$G(\vec{r},\vec{r'},t) = \frac{1}{N}\left\langle n(\vec{r},t)n(\vec{r'},0)\right\rangle \tag{1.30}$$

Si la suspension est homogène, il y a invariance par translation dans l'espace. On peut donc intégrer $G(\vec{r},\vec{r'},t)$ sur la variable $\vec{r'}$ :

$$G(\vec{r},t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i,j=1}^{N} \delta\left(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0)\right)\right\rangle \tag{1.31}$$

Cette fonction traduit la probabilité qu'une particule $j$ à l'instant $t$ soit éloignée de $\vec{r}$ d'une particule $i$ à l'instant zéro : elle renseigne donc quant à la dynamique des particules de la dispersion. Si l'on isole dans la double somme précédente les termes diagonaux $i = j$ et les termes croisés $i \neq j$, on obtient respectivement la partie "self" $G_s$, qui contient les informations sur la dynamique individuelle d'une seule particule, et la partie "distinct" $G_d$ qui décrit la dynamique collective.

D'autre part, si l'on considère la limite $t = 0$ des expressions précédentes, on trouve que :

$$G_s(\vec{r},0) = \delta(\vec{r}) \tag{1.32}$$

$$G_d(\vec{r},0) = n\ g(\vec{r}) \tag{1.33}$$

où $g(\vec{r})$ est la fonction de distribution de paires, qui permet, si l'on connaît le potentiel d'interaction $\mathscr{V}(\vec{r})$ entre particules, de remonter aux grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie interne, la pression, ... Il est également possible de calculer la compressibilité isotherme, qui est une mesure des fluctuations de densité à la limite thermodynamique :

$$nk_BT\chi_T = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = 1 + n\int d^3r\ (g(\vec{r})-1) \tag{1.34}$$

Nous verrons dans la partie 2.2.2 que les techniques expérimentales de diffusion de rayonnement permettent d'avoir accès aux fluctuations de concentrations, mais dans l'espace réciproque, à l'échelle $q$ du vecteur de diffusion. Ainsi, on définit la fonction intermédiaire de diffusion $F(\vec{q})$ comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de VAN HOVE :

$$F(\vec{q},t) = \int d^3r G(\vec{r},t)e^{i\vec{q}.\vec{r}} \tag{1.35}$$

Selon que l'on considère la fonction de VANHOVE self ou distinct, on obtient la fonction de diffusion intermédiaire de diffusion correspondante que l'on nomme respectivement "incohérente" (self) et "cohérente" (distinct). Nous verrons que les mesures de diffusion dynamique de rayons X (XPCS) permettent une mesure de la partie cohérente. Par ailleurs, la limite en $t = 0$ de la fonction intermédiaire de diffusion est le facteur de structure statique $S(\vec{q})$. Il renseigne sur l'organisation des particules :

$$S(\vec{q}) = \int d^3 r G(\vec{r}, 0) e^{i\vec{q}.\vec{r}} = 1 + n \int d^3 r g(\vec{r}) e^{i\vec{q}.\vec{r}} \tag{1.36}$$

Le facteur de structure consititue une généralisation de la compressibilité, car il apporte une mesure des fluctuations de densité à l'échelle du vecteur d'onde $\vec{q}$. La limite $q = 0$ de cette dernière équation permet en effet de retrouver la compressibilité définie à l'équation 1.34.

Nous verrons, dans la suite de cette étude, comment les techniques de diffusion statiques et dynamiques permettent d'avoir accès au facteur de structure statique et à la fonction intermédiaire de diffusion.

## 1.2 Phénomènologie des systèmes vitreux

De l'artisan verrier de Murano à l'opticien, de l'outil préhistorique[13] jusqu'à la fabrication de verres métalliques [23] prisés pour leur solidité, le verre est un compagnon quotidien des Hommes, tant comme objet de grande consommation que comme matière première des industries technologiques de pointe. Si les procédés de fabrications des verres de silice sont maîtrisés depuis l'Antiquité[14], la nature physique des verres est encore mal comprise [24] et reste une des énigmes de la recherche fondamentale en physique. Un tel engouement s'explique tout d'abord par la grande variété de systèmes qui partagent un même faisceau de propriétés physiques : des dynamiques lentes et coopératives, associées à des phénomènes de vieillissement, sont observées dans les verres moléculaires et les verres de spins à basse température, dans les systèmes mous (verres colloïdaux, gels) et les systèmes granulaires à haute fraction

[13] Les Hommes préhistoriques utilisaient l'obsidienne, un verre d'origine volcanique, comme outil tranchant.

[14] Les premiers verres de sillice furent fabriqués en Mésopotamie vers 4500 av. JC

volumique. Cette universalité laisse présager d'une description universelle dans le cadre de la physique statistique. En plein essor sur le plan fondamental, la recherche en physique des verres se développe également en vue de ses applications : pouvoir contrôler la dynamique et l'évolution temporelle des pâtes, gels et materiaux granulaires utilisés par exemple dans l'industrie alimentaire sont des questions d'intérêt sur un plan économique.

Nous exposerons dans cette partie les propriétés générales des verres en distinguant les verres de spins, pour lesquel le désordre est gelé, des verres structuraux, pour lesquels les particules, même si le système semble bloqué, peuvent bouger sur des échelles de temps très longues. Nous analyserons les propriétés statiques et dynamiques de ces deux classes de systèmes en mettant en relief leurs ressemblances et leurs différences.

### 1.2.1 *Les verres de spin*

Les verres de spins sont des systèmes désordonnés et frustrés constitués d'un ensemble de spins sur un réseau. Pour les théoriciens, ce sont des systèmes modèles, dont le désordre est introduit par une constante de couplage $J_{ij}$ aléatoire dans hamiltonien :

$$\mathscr{H}\left(\{S_i\}\right) = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \tag{1.37}$$

Le signe des $J_{i,j}$ étant aléatoirement réparti sur le réseau, les spins subissent des interactions compétitives (ferromagnétiques - antiferromagnétiques) qui engendrent une frustration : tous les spins ne peuvent pas minimiser leur énergie libre simultanément.

Expérimentalement, une des manières[15] d'obtenir un verre de spin est la dilution d'ions magnétiques (par exemple Mn) sur un réseau non magnétique (par exemple Cu). Les ions magnétiques occupent des sites aléatoires de la matrice et sont donc séparés par des distances aléatoires. Du fait du caractère oscillant des interactions RKKY [27], les spins interagissent avec une constante de couplage $J$, de signe et de norme aléatoire, qui introduit la frustration. Notons également qu'expérimentalement, le désordre est fixé par la configuration unique des ions magnétiques et n'évoluera pas dans le temps : on parle de *désordre gelé*.

[15] D'autres méthodes existent, pour plus de détails, voir par exemple [25, 26]

A haute température, le système possède une aimantation nulle, l'orientation des spins étant désordonnée par l'agitation thermique : c'est la phase paramagnétique. Si l'on abaisse la température en absence de champ magnétique, le système de spins semble se bloquer, au voisinage d'une température $T_g$, dans une configuration aléatoire, qui relaxe très lentement. L'aimantation globale du système étant également nulle à basse température, l'aimantation n'est pas un bon paramètre d'ordre de la transition. En revanche, l'existence d'irréversibilités magnétiques est observée : la susceptibilité en fonction de la température est différente lorsque l'on refroidit l'échantillon en absence de champ magnétique (ZFC)[16] ou lorsque l'on refroidit l'échantillon dans un champ magnétique (FC) (voir par exemple [28]). Ce phénomène ne traduit pas nécéssairement l'existence de phénomènes collectifs et pourrait exister pour un système paramagnétique ou chaque spin est bloqué par une barrière d'anisotropie individuelle $E_a$. Dans un tel cas, tous les moments sont indépendants et la relaxation correspond à un franchissement individuel de la barrière d'anisotropie avec un temps caractéristique $\tau$ :

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \tag{1.38}$$

où $\tau_0$ est un temps de relaxation individuel d'un spin, de l'ordre de $10^{-12}$ s. Lorsque la température diminue, le temps caractéristique $\tau$ augmente fortement et peut atteindre le temps expérimental $t_{exp}$ caractéristique du changement du taux de refroidissement. A partir d'une température $T_b$ (la température de blocage), les spins n'ont alors "plus le temps" de relaxer, et le système quitte l'équilibre thermodynamique pour atteindre un régime bloqué.

Les expériences amenées à prouver que la transition vers un verre de spin est une véritable transition de phase statique se sont multipliées dans les années 1980. La capacité calorifique d'un verre de spin est mesurée en fonction de la température dans [29]. Au lieu d'une divergence de la chaleur spécifique (témoin d'une transition de phase du second ordre), les auteurs rapportent un pic étalé à une température supérieure à $T_g$. La susceptibilité non-linéaire suit

[16]ZFC=Zero Field Cooled : le système est refroidi à 5K en abscence de champ magnétique extérieur. Un champ magnétique est alors appliqué et l'aimantation est mesurée en réchauffant progressivement le système. FC= Field Cooled : le système est refroidi en présence d'un champ magnétique. Les deux mesures ZFC/FC peuvent être réalisée à la suite l'une de l'autre

par contre un comportement en loi d'échelle au voisinage de $T_g$ [30] comme cela est attendu pour une transition de phase statique.

Des arguments supplémentaires en faveur d'une transition de phase sont apportées par les mesures de susceptibilité dynamiques alternatives, en mesurant la réponse du système à un champ magnétique oscillant à la pulsation $\omega$. Si le système est un système paramagnétique bloqué par une barrière d' anisotropie, il existe pour une pulsation $\omega$ donnée (définissant un temps expérimental $t_{exp} = 1/\omega$) une température $T_b(\omega)$ pour laquelle le système se bloque. Dans ce cas $T_b(\omega)$ doit vérifier :

$$\frac{1}{\omega} = \tau_0 e^{E_a/k_B T_b(\omega)} \tag{1.39}$$

Pour les verres de spins, l'équation précédente n'est pas vérifiée pour des valeurs réalistes de $\tau_0$. Le ralentissement dynamique ne peut pas s'expliquer par un blocage parmagnétique. En revanche, un scaling ressemblant à celui observé dans les transitions de phases (ralentissement critique, que nous avons développé précédemment) est compatible avec les données expérimentales [31] :

$$\frac{1}{\omega} = \tau_0 \left(1 - T/T_g(\omega)\right)^{-z\nu} \tag{1.40}$$

Il y a donc dans le cas des verres de spin des indices forts d'une transition de phase classique au sens de la thermodynamique, puisqu'il y a un comportement critique de certaines grandeurs thermodynamiques. Mais le système est hors de l'équilibre thermodynamique dans la phase verre de spin et possède de ce fait des propriétés qui ne sont pas décrites par la physique statistique usuelle, à l'équilibre thermodynamique.

Les verres de spins présentent, pour des températures inférieures à $T_g$ des dynamiques lentes. Si par exemple le système est trempé sous la température $T_g$ puis que l'on applique un champ magnétique pendant une durée $t_w$ avant de le couper, la relaxation de l'aimantation thermorémanente (TRM) est lente, de forme logarithmique et dépend fortement du temps $t_w$ (voir figure 1.3). Ceci traduit l'existence d'une large distribution de temps caractéristiques et d'une dynamique non-stationnaire. Une estimation de la distribution de temps caractéristiques

peut être obtenue en écrivant :

$$M(t,t_w) = \int d\tau g(\tau,t_w)e^{-t/\tau} \tag{1.41}$$

puis en prenant la dérivée logarithmique de M, on montre que :

$$\frac{dM}{dlnt}(t,t_w) \approx g(t,t_w) \tag{1.42}$$

Suivant cette méthode (que nous utiliserons par la suite), on obtient des distributions de temps expérimentales $g(t,t_w)$ qui ont un pic élargi autours de $t = t_w$. En dessous de la température $T_g$, le système évolue lentement hors de l'équilibre : il vieillit. On constate expérimentalement que les courbes de relaxation à différents $t_w$ peuvent grossièrement se rejoindre sur une courbe maîtresse si l'on trace les relaxations en fonctions de $t/t_w$. Un véritable scaling [32] est obtenu en introduisant une échelle de temps effective $\lambda$ sur laquelle le système a un âge constant :

$$\frac{d\lambda}{t_w^\mu} = \frac{dt}{(t+t_w)^\mu} \tag{1.43}$$

où le paramètre $\mu$ est un exposant proche et inférieur à 1 utilisé pour le rescaling : on parle de sous-vieillissement. On parvient effectivement de cette manière[17] à rassembler les courbes à différents $t_w$ (voir figure 1.3).

Lorsqu'un stress est appliqué dans un verre de spin au cours de sa relaxation - comme par exemple l'application d'un champ magnétique constant [15] pendant une mesure de relaxation de susceptibilité alternative, un effet de "rajeunissement" du système est rapporté expérimentalement : tout se passe comme si le système avait un âge inférieur. Nous verrons que des phénomènes analogues sont observés dans des verres colloidaux sous cisaillement pour lesquels une contrainte mécanique facilite la dynamique du système [33].

Le vieillissement d'un verre de spin est très peu dépendant du taux de refroidissement avec lequel la transition vitreuse est franchie (contrairement, nous le verrons au cas des verres moléculaires). En revanche, les expériences concernant les effets d'une variation de la température ($T \to T - \Delta T$, pendant un temps $t_2$) durant le vieillissement [34] montrent que les

[17] Il faut également retirer aux relaxations d'aimantation une composante d'équilibre, qui s'écrit $M_{eq} = At^{-\alpha}$, voir [25, 32].

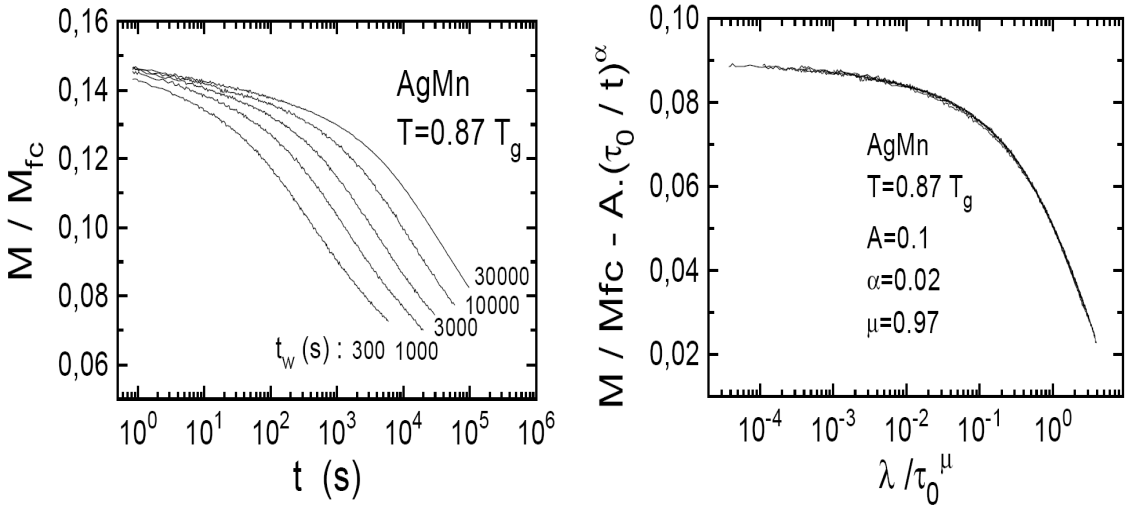



FIG. 1.3 – A gauche : relaxations thermorémanentes de l'aimantation d'un verre de spin pour différents temps d'attente $t_w$. A droite, rescaling des courbes sur une courbe maîtresse. Extrait de [32]

phénomènes de vieillissement à deux températures voisines ne sont pas trivialement reliés. Un modèle théorique proposé par BOUCHAUD considère que le système explore des vallées d'états métastables au cours de son vieillissement. Lorsque la température est abaissé de $\Delta T$ l'activation thermique diminue et la dynamique du système est controlée par de nouvelles barrières d'énergies plus basse : c'est "l'effet microscope" de la température [35]. Ce modèle permet de comprendre comment le système garde une mémoire de son histoire thermique au cours du vieillissement, comme cela est observé expérimentalement dans [34, 35]. Des propriétés semblables sont observées par des mesures de relaxation diélectrique dans un verre de polymère (le PMMA) [36].

La description rigoureuse des phénomènes physiques responsables du vieillissement dans les verres de spins n'est pas encore achevée. Cependant, des simulations numériques [37] montrent qu'un ordre local d'orientation des spins croit lentement au cours du vieillissement (voir figure 1.4). Plus le système est vieux, plus les domaines corrélés de spins sont grands et plus leurs relaxations s'en trouvent ralenties. Expérimentalement, une méthode est proposée dans [15, 38] pour extraire cette longueur de corrélation en utilisant le couplage Zeeman entre les spins et un champ magnétique.

*→ Nous utiliserons cette méthode dans la partie 3.3.2 pour extraire la longueur de corrélation dans* un verre de superspins, *consititué de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant gelé. Rappelons donc brièvement cette méthode :*

Supposons que la dynamique est thermiquement activée et que la relaxation du système dans un champ magnétique $H_0$ faible, avec un temps caractéristique $\tau \approx t_w$, peut se représenter comme le franchissement d'une barrière d'énergie libre $\Delta$ :

$$\Delta(H_0) = k_B T ln(t_w/\tau_0) \tag{1.44}$$

Imaginons maintenant que l'on reproduit la même expérience avec un champ magnétique $H > H_0$. Expérimentalement la relaxation de l'aimantation est plus rapide et la distribution de temps caractéristique est piquée autours d'un âge effectif (qui dépend de la valeur de $H$), $t_w^{eff} < t_w$. Cet effet peut s'expliquer si l'on suppose que cette accélération est liée à un couplage Zeeman entre les domaines de spins corrélés ($N_s(t_w)$ spins) et le champ magnétique extérieur qui diminue la barrière d'énergie que doit franchir le système pour relaxer en présence d'un champ magnétique :

$$E_Z(H) = \Delta(H_0) - \Delta(H) \tag{1.45}$$

$$E_Z(H) = k_B T ln(t_w/t_w^{eff}) \tag{1.46}$$

Nous avons introduit l'énergie Zeeman $E_Z = -\vec{M}.\vec{H}$, où $\vec{M}$ est l'aimantation caractéristique des $N_s$ spins corrélés à l'âge $t_w$. Reste alors à écrire explicitement la relation entre $M$ et $N_s$. Plaçons nous à l'échelle d'un domaine de spins corrélés. La direction des spins étant aléatoire, l'aimantation $M$ dans une direction (Oz) est proportionnelle à la variance de la distribution d'orientation des spins et croit comme $N_s^{1/2}$. L'énergie Zeeman s'écrit alors :

$$E_Z = N_s^{1/2} \mu H \tag{1.47}$$

où $\mu$ est le moment magnétique d'un spin.

Si l'on se place en revanche à l'échelle macroscopique, l'aimantation du système est une grandeur extensive, donc d'une part proportionnelle au nombre de spins et donc à $N_s$ et d'autre

part proportionnelle au champ magnétique $H$ : $M = N_s \chi H$, $\chi$ étant la suceptibilité d'un spin. Dans ce cas, l'énergie Zeeman s'écrit :

$$E_Z = N_s \chi H^2 \tag{1.48}$$

Expérimentalement, suivant l'équation 1.46, il est difficile de trancher quant à un comportement en $H$ ou en $H^2$ de l'énergie Zeeman, mais l'ordre de grandeur de $N_s$ est comparable dans les deux situations. Nous avons représenté sur la droite de la figure 1.4 les résultats obtenus dans [38] pour différents verres de spins de type Heisenberg. Les données expérimentales montrent que le nombre de spins corrélés croit en fonction de l'âge du système et que sa variation est bien ajustée par une loi de puissance en fonction de l'âge du système : $N_s \sim (t_w/\tau_0)^{0.45T/T_g}$, un résultat en bon accord avec les calculs de longueur de corrélations (issus de corrélateurs à quatre points) par simulation numérique [39] en considérant que $N_s \sim L^3$ (système compact). Dans les verres de spin d'Heisenberg, le comportement semble universel et la longueur de corrélation varie, aux âges mesurés, de 10 à 100 unités du réseau. Pour les verres de types Ising, la longueur de corrélation obtenue est plus faible ($\sim$ un facteur 10), en accord avec [37], mais augmente plus vite avec l'âge du système [10]. Autrement dit, le vieillissement est différent pour les verres de spins d'Heisenberg et d'Ising et un comportement critique $t \sim L^z$ ne parvient pas à décrire l'ensemble des résultats. Une approche phénoménologique dans le cadre du modèle "Droplet" [40, 41] conduit à un comportement mixte entre un régime critique (décrit précédemment) et un régime "super-activé" pour lequel les barrière d'énergie croissent en $(1 - T/T_g)^{\psi\nu}$ lorsque la température est baissée. Le temps $t$ nécéssaire à un réarrangement des spins à l'échelle spatiale s'écrit alors [10] :

$$t = \tau_0 L^z exp\left[\Upsilon_0 (1 - T/T_g)^{\psi\nu} L^{\psi}\right] \tag{1.49}$$

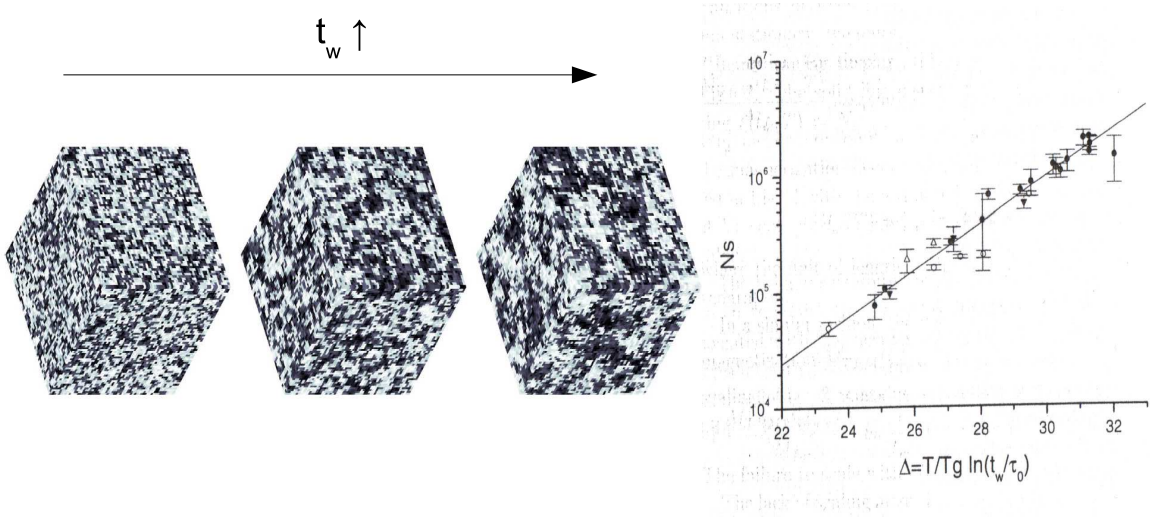



FIG. 1.4 – A gauche : Images 3D issues de la simulation numérique [37]. Orientation relative $\theta_i$ des spins $S_i$ pour deux copies identiques $(a, b)$ d'un verre de spin d'Heisenberg. L'échelle de gris représente la valeur de $cos\theta_i = S_i^a(t_w).S_i^b(t_w)$ pour des valeurs croissantes (de gauche à droite) de l'âge $t_w$. A droite, nombre de spins corrélés dans différents verres de spin d'Heisenberg, en fonction de la variable réduite $T/T_g ln(t_w/\tau_0)$ extrait de mesures par effet Zeeman [38]. La ligne correspond à un ajustement par une loi de puissance $N_s \sim (t_w/\tau_0)^{0.45T/T_g}$.

### 1.2.2 *Les verres structuraux*

#### Généralités

Dans la plupart des liquides, il est possible de refroidir le système en dessous de la température $T_f$ de fusion sans que celui-ci cristallise, on dit que le liquide est *surfondu*[18]. Les liquides surfondus, qui ont une viscosité importante ($\eta \sim 10^{12}$ Po) ont des dynamiques très lentes et non stationnaires, la cristallisation pouvant se produire sur des échelles de temps très longues. Si l'on réalise une trempe suffisamment rapide d'un liquide à une température $T_g$ suffisamment basse, le temps nécéssaire à la cristallisation d'un volume de liquide augmente drastiquement [42], le système est comme figé dans un "état" macroscopiquement solide : le verre. La température de transition vitreuse $T_g$ dépend de manière notable (contrairement aux verres de spins) de la vitesse avec laquelle le système a été refroidi. Le verre ainsi obtenu n'est pas à proprement parler un état solide, puisque le système est métastable et que ses propriétés physiques évoluent au cours du temps : il est hors de l'équilibre thermodynamique (contraire-

[18] Des phénomènes analogues ont lieu à haute fraction volumique dans les systèmes colloïdaux

ment au cristal). D'autre part, il ne présente pas de différences structurales importantes avec l'état liquide dont il est issu. A la différence du cristal, les verres n'ont pas d'ordre à longue portée, comme nous le verrons, en témoignent les expériences de diffusion de rayonnement. Alors que la cristallisation d'un liquide s'accompagne d'une discontinuité des grandeurs thermodynamiques à la température de fusion (comme la capacité calorifique à pression constante $C_p$, le volume $V$,...), celles-ci varient moins fortement au voisinage de la transition vitreuse (voir figure 1.5). Une augmentation brusque (mais continue) de la capacité calorifique des liquides surfondus est cependant observée à une température $T_g < T_f$ qui dépend du taux de refroidissement du système. A partir des mesures de $C_p$, il est possible de calculer l'entropie du liquide surfondu (ou du verre) et de la comparer à celle du cristal. Sans surprise, l'entropie du cristal est inférieur à celle du verre : les particules d'un verre possèdent encore des degrés de liberté de position et de rotation, dont le nombre diminue à basse température mais ne sont pas rigoureusement annihilés. L'excès d'entropie du verre est du à l'entropie de configuration des degrés de liberté restants, mais cet excès tend à diminuer lorsque la température baisse. Il est par contre impossible de savoir quels degrés de liberté sont gelés à partir de ces mesures calorifiques.

*→ Nous étudierons dans ce travail le gel des degrés de liberté de translation et de rotation de nanoparticules lors de la transition vitreuse colloïdale des ferrofluides (partie 2.3.1).*

L'extrapolation des données expérimentales amène ainsi à définir une température $T_K$ non nulle, à partir de laquelle l'entropie de configuration du verre est inférieure à celle du cristal : c'est le paradoxe de KAUZMANN. Le cristal étant l'état le plus ordonné, cette situation n'a pas de sens physique mais la température $T_K$ est parfois interpetée comme la température de la transition vitreuse "idéale", inatteignable expérimentalement. Au vu des grandeurs thermodynamiques, la transition vitreuse n'est pas une transition de phase au sens de la thermodynamique.

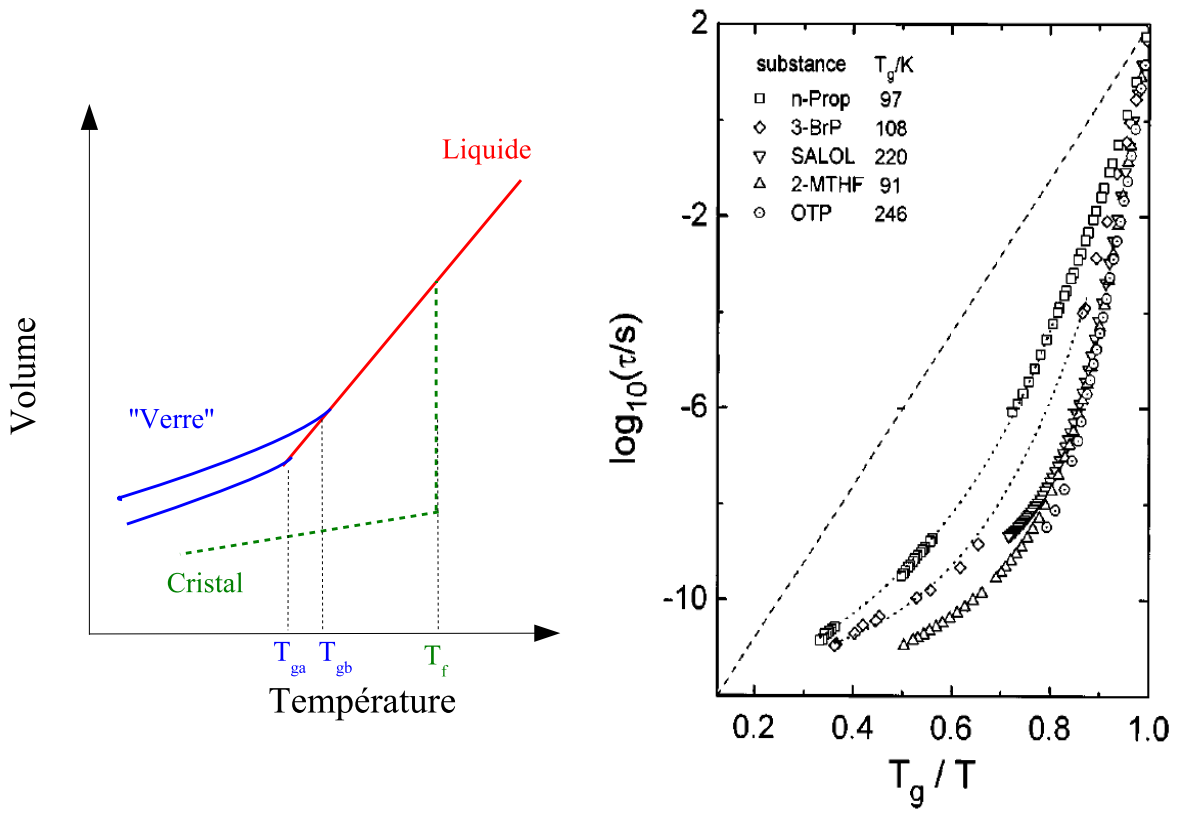



FIG. 1.5 – A gauche : Schéma inspiré de [43] représentant la variation du volume en fonction de la température dans les états liquide, vitreux et cristallin. $T_{ga}$ et $T_{gb}$ pour des taux de refroidissement $\gamma_a < \gamma_b$. A droite, temps caractéristique issus de mesures de relaxation diélectrique, adapté d'après [44], en fonction de l'inverse de la température réduite $T_g/T$. La ligne pointillée représente un comportement de type Ahrrénius, les lignes pointées sont des guides pour l'oeil

Si les structures d'un liquide et d'un verre sont à peu près indistinguables, la dynamique des particules est fortement ralentie à l'approche de la transition vitreuse. Dans un liquide, les temps de relaxation sont microscopiques (de l'ordre de la picoseconde) et le mouvement des particules est bien modélisé par une diffusion brownienne. Dans un liquide surfondu, le temps de relaxation structural augmente fortement. Nous avons représenté sur la figure 1.5 le temps caractéristique issu des relaxations diélectriques de différents systèmes moléculaires, en fonction du paramètre de température réduite $T_g/T$. Cette représentation a été historiquement introduite par ANGEL en définissant $T_g$ comme la température à laquelle la viscosité atteint $10^{13}$ poises et porte depuis le nom d'"Angel-plot". Elle permet de rassembler les différentes

données rapportées à différents systèmes (de température $T_g$ différentes). Ce tracé permet également de distinguer deux types de comportement dans les verres : dans certains systèmes, le temps de relaxation (ou la viscosité) suive la loi d'Ahrrénius, $ln(\tau) \sim 1/T$, ce sont les liquides dits "forts". Dans d'autres en revanche, ce comportement est violé (comme dans le cas représenté figure 1.5), ce sont les liquides "fragiles". Pour ces derniers la viscosité est souvent bien ajustée par la loi empirique de VOGEL-FULCHER :

$$\eta = \eta_0 exp\,(a/(T - T_{VF})) \tag{1.50}$$

où $a$ et $\eta_0$ sont des constantes indépendantes de la température et $T_{VF}$ la température pour laquelle la viscosité diverge. Expérimentalement, les températures $T_{VF}$ et $T_K$ sont extrapolées et sont souvent proches, la divergence de la viscosité s'expliquant alors par l'annulation de l'entropie de configuration. C'est le propos de la théorie d'ADAM-GIBBS dont nous dirons quelques mots dans la partie 1.3.2.

Au regard de l'évolution du temps caractéristique $\tau$ en fonction de la température, la dépendance de la transition vitreuse vis à vis de la vitesse de refroidissement est plus compréhensible [26,43]. Lorsque l'on refroidit un liquide avec un taux de refroidissement $\gamma_1$, on introduit implicitement une échelle de temps $1/\gamma_1$. A haute température, le temps de relaxation structural du système est petit ; le système a le temps de relaxer pendant la trempe. Mais lorsque la température diminue, le temps de relaxation augmente et peut atteindre le temps caractéristique $1/\gamma_1$. A une certaine température $T_g(\gamma)$ le système n'a plus le temps de relaxer et quitte l'équilibre thermodynamique. Considérée sous cet angle, la transition vitreuse est un phénomène accidentel et purement cinétique induit par un recouvrement des échelles de temps de l'expérimentateur et du système. L'état structurel du verre dépend alors du taux de refroidissement, comme cela est confirmé par des expériences et des simulations numériques [45, 46].

Une autre caractéristique des liquides surfondus est la dépendance temporelle des fonctions de corrélation, comme par exemple la fonction intermédiaire de diffusion obtenue expérimentalement par diffusion dynamique de rayonnement, une technique que nous présenterons dans la partie 2.2.2 et qui donne accès au corrélations de densité à l'échelle du vecteur de diffu-

sion. La figure 1.6 représente l'allure schématique d'une fonction de corrélation $\Phi(t)$ à haute et basse température. Alors qu'à haute température, les fonctions de corrélation temporelle décroissent de manière exponentielle (en écartant le comportement à temps courts), leur comportement dans des systèmes vitreux montre l'existence d'un plateau de corrélation, atteint à l'issue d'une première relaxation rapide : c'est *la relaxation* $\beta$. Aux temps plus long, une relaxation lente entraîne la décorrélation totale et $\Phi(t)$ tend vers zéro, c'est *la relaxation* $\alpha$. Ce comportement peut s'expliquer qualitativement grâce au populaire modèle de cage (voir par exemple [13], pour le cas d'un verre colloïdal) : aux temps courts chaque particule est piégée par une cage formée par ses voisines, et les positions relatives des particules sont très corrélées : c'est la relaxation $\beta$. Pour des temps plus longs, les cages relaxent et de nouvelles cages se reforment, entrainant une décorrélation, c'est la relaxation $\alpha$.

Dans les systèmes moléculaires, la relaxation $\alpha$ des fonctions d'autocorrélation est souvent bien ajustée expérimentalement par une exponentielle étirée :

$$\Phi(t) = Aexp\left(-(t/\tau)^{\beta}\right) \tag{1.51}$$

où les paramètres $A$, $\beta$ et $\tau$ dépendent à priori de la température (resp. de la fraction volumique), de l'observable considérée et de l'échelle spatiale sondée (le vecteur de diffusion $q$ dans le cas de la diffusion de rayonnement).

La dépendance du temps caractéristique $\tau$ vis à vis du vecteur de diffusion $q$ est également un renseignement important de la nature de la dynamique. Dans le cas d'un mouvement purement diffusif par exemple, le déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps et l'on obtient une dépendance $\tau \sim q^{-2}$. Une dépendance $\tau \sim q^{-\alpha}$, avec $\alpha \neq 2$ renseigne donc du catactère non-diffusif de la dynamique. Si $\alpha > 2$, la dynamique est de nature sous-diffusive alors que si $\alpha < 2$, elle est dite surdiffusive.

Dans les verres moléculaires, le coefficient $\beta$ des fonctions d'autocorrélation est généralement inférieur à 1 : on parle d'exponentielle étirée. Ce comportement traduit un étalement de la distribution de temps caractéristique dans le système. En revanche, dans de nombreux systèmes colloïdaux [47, 48], le coefficient $\beta$ est supérieur à 1. L'interprétation physique de ces fonctions d'auto-corrélations qui décroissent plus vite qu'une exponentielle n'est pas trivial, mais

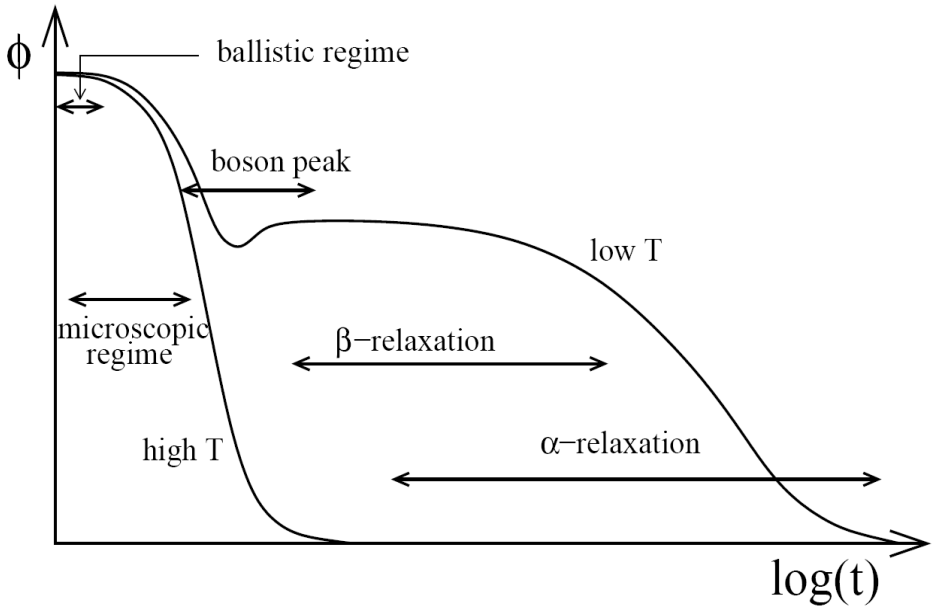



FIG. 1.6 – Représentation schématique d'une fonction de corrélation $\Phi(t)$, dans un liquide à haute et basse température. Extrait de [26].

est parfois relié [49, 50] à des relaxations de contraintes aléatoirement distribuées.
L'origine du caractère non-exponentiel des fonctions de corrélation dans les systèmes vitreux est encore débattu, mais soulève la question du caractère hétérogène de la dynamique, comme nous le discuterons dans la partie 1.3.1.

Les verres structuraux présentent des dynamiques non-stationnaires, comme les verres de spins. Les fonctions de réponses et les fonctions de corrélation dépendent de l'âge du système. Plus l'âge du système est grand, plus la dynamique est lente. Les phénomènes de vieillissement, parfois associés à des phénomènes de mémoire, sont observés dans les systèmes moléculaires [51, 52], dans les systèmes de polymères [36], dans les systèmes colloïdaux [53] et les gels [14]. Notons que les mesures expérimentales du vieillissement sont facilitées dans les systèmes colloïdaux (ou plus généralement les systèmes mous[19]). En effet les particules étant grandes (relativement aux molécules des verres structuraux), leurs temps caractéristiques sont plus lents ce qui rend leur dynamique plus facilement mesurable. Le développement des

[19] Verres colloïdaux, gels, pâtes ... Pour une revue récente, voir [47]

techniques “Multispeckle” par WEITZ et CIPELLETTI a permis d’améliorer considérablement la résolution temporelle de l’intensité diffusée [54] et ont permis d’étudier précisémment le vieillissement des fonctions de corrélation. La relative grande taille des particules permet d’autre part dans certains cas d’observer leur dynamique dans l’espace direct, au microscope. Deux grandes classes de techniques ont alors émergé pour étudier ces systèmes : les techniques de diffusion de lumière [14, 55] et les techniques de microscopie [13, 56] qui ont nourri la recherche sur le sujet.

**Comportement des degrés de libertés à l’approche de la transition vitreuse**

Comme nous le remarquions précédemment, les mesures thermodynamiques (par exemple de calorimétrie) ne permettent pas de savoir quels degrés de libertés se bloquent à l’approche de la transition vitreuse. Dans le domaine colloïdal en particulier, les mesures de diffusion de lumière ou de microscopie donnent généralement accès à la dynamique de translation des particules, mais peu de résultats concernent la dynamique de rotation. Les questions principales à ce sujet peuvent se formuler ainsi : la dynamique de rotation et de translation des particules constituants le verre se gèlent-elles à la même température (ou fraction volumique) ? Les propriétés dynamiques associées à ces degrés de liberté sont-elles semblables ? Comment sont-elles liées à la viscosité, dont la divergence à $T_g$ dévoile le blocage de la dynamique à l’échelle macroscopique ?

Dans le domaine moléculaire, les mesures expérimentales de la dynamique de rotation dans les liquides surfondus et les verres sont nombreuses, notamment grâce aux expériences de relaxation diélectrique [57–60], de RMN [61, 62], aux analyses de polarisation de la lumière diffusée[20] [63], ou encore en utilisant des “particules-sondes”, de formes anisotropes, ou intrinséquement optiquement anisotrope [64–66].

Les expériences concernant la dynamique de rotation dans les systèmes colloïdaux vitreux sont en revanche plus rares, et concernent surtout les colloïdes non-sphériques. La dynamique

[20] Cette technique est possible si le système est optiquement actif

de rotation d'un système colloïdal composé de plaquettes chargées de rapport d'aspect important (la laponite) est étudié dans [48] par analyse de dépolarisation de la lumière diffusée. Il est également possible, de manière analogue aux systèmes moléculaires, d'étudier la dynamique de rotation en introduisant des colloïdes sondes dans la dispersion [67–71]. Une difficulté et un intérêt de cette méthode sont alors la sensibilité de la dynamique aux rapports de tailles entre celle des particules hôtes et celles des particles témoins [64, 68].
L'analyse de ces résultats expérimentaux dessine les conclusions suivantes :

i) Des dynamiques lentes de rotation sont observées à basse température (ou à haute fraction volumique) [48, 62, 65]. Notons cependant que pour les systèmes colloïdaux, ce fort ralentissement n'est observé que dans les systèmes qui possèdent une anisotropie, de forme ou du potentiel d'interaction. Dans le cas de colloïdes sphériques interagissant dans un potentiel de type sphères dures, le ralentissement de la dynamique de rotation est limité (facteur 2-3), même à haute fraction volumique ($\phi \sim 50\%$) et est bien décrit par l'introduction d'interactions hydrodynamiques [69–71]. A notre connaissance, il n'existe donc pas de systèmes colloïdaux sphériques ayant témoigné d'une dynamique de rotation vitreuse à forte concentration.

   La dynamique lente en rotation est qualitativement comparable à celle que nous avons décrite précédemment pour la translation : ce ralentissement s'accompagne d'un élargissement de la distribution de temps caractéristiques de rotation [62] et de la bifurcation entre les processus $\alpha$ (lent) et $\beta$ (rapide, faiblement dépendant de la température) [61], à une température supérieure à $T_g$. Enfin, des phénomènes de vieillissement sont observés pour ces degrés de liberté [48, 58, 59].

ii) Dans les liquides, les coefficients de diffusion de translation individuel $D_t$ et le temps de relaxation de rotation $\tau_l$ de l'harmonique sphérique d'ordre $l$ suivent respectivement les

lois de Stokes-Einstein (SE) et Debye-Stokes-Einstein (DSE)[21] :

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad \text{(SE)} \tag{1.52}$$

$$\tau_l = \frac{6\eta V}{l(l+1)k_B T} \qquad \text{(DSE)} \tag{1.53}$$

où $r$ et $V$ sont des grandeurs respectivement reliées au rayon de la particule et à son volume.

De ces équations, il vient que les grandeurs $D_t\eta/T$ et $\tau_l T/\eta$, ainsi que le produit $D_t\tau_l$ sont indépendants de la température. Or expérimentalement, on constate que la loi de Stocke-Einstein est violée dans les liquides surfondus à basse température [73], indiquant un découplage de la dynamique de translation avec la viscosité. Le coefficient de diffusion de translation décroit plus lentement que la viscosité. En revanche, la loi de Debye-Stocke-Einstein est vérifiée dans certains systèmes, même à des températures inférieures à $T_g$, comme dans [66, 74][22]. Les résultats de [66, 73] témoignent donc d'un découplage entre la dynamique de translation et de rotation dans le liquide surfondu OTP, le même résultat étant reproduit dans [74]. Notons que le découplage de la dynamique de translation avec la viscosité est obtenu dans [61, 74] pour des températures de l'ordre de 1.2 $T_g$.

iii) Une autre conséquence de la relation (DSE) provient de la dépendance de la dynamique de rotation en fonction du moment angulaire $l$. Si cette relation est vérifiée dans les liquides surfondus, on attend $\tau_1/\tau_2 = 3$ (cf. Eq. 1.53). Expérimentalement, certaines techniques sont sensibles à la composante $l = 1$ (comme la relaxation diélectrique), d'autre à $l = 2$ (comme la RMN et la diffusion de lumière dépolarisée). Dans [62] les auteurs comparent la dynamique de rotation des composantes $l = 1$ et $l = 2$ dans des liquides surfondus. Ils montrent que les fonctions de corrélation d'ordre 2 sont plus étirées que celle d'ordre 1 : la dynamique de rotation à basse température dépend sensiblement de la valeur de $l$ considérée.

[21] voir par exemple [72] et les références associées

[22] Notons cependant que dans [75], les auteurs considèrent successivement une particule preuve cylindrique et quasi-sphérique dispersée dans un liquide surfondu et montrent une violation de la relation (DSE).

D'un point de vue théorique, il existe de nombreux travaux concernant la dynamique de rotation dans les liquides surfondus. Nous en présentons une petite partie, en essayant de faire écho aux observations expérimentales que nous avons reportées plus haut :

i) Le gel de la dynamique de rotation semble également, d'un point de vue théorique, être lié à l'anisotropie du potentiel d'interaction (ou du système). Dans [76], BARRAT et. al. considèrent un modèle de verre orientationnel[23] : des aiguilles infiniement fines de longueur $L$ ne pouvant se croiser sont disposées sur un réseau de maille élémentaire $a$. Une "transition vitreuse numérique" est alors obtenue autours de la valeur $l_g = 2.7$ du paramètre $l = L/a$. Le coefficient de diffusion de rotation individuel est calculé et présente un comportement en loi de puissance du paramètre $\epsilon = \frac{l_g - l}{l_g}$ :

$$D_r(\epsilon) = A\epsilon^{\gamma_r} + cste \qquad \text{avec } \gamma_r \approx 4.2 \tag{1.54}$$

Dans [77], LEE et KIM proposent un modèle de rotors plans en interaction, indépendant de la forme des constituants, mais qui introduit une frustration via le potentiel d'interaction[24]. En utilisant un modèle stochastique de type Langevin, ils calculent les fonctions d'auto-corrélation de rotation et montrent que la dynamique de rotation est lente à basse température.

Bien que ces deux modèles [76, 77] ne représentent pas exactement la réalité expérimentale, les résultats obtenus pour les degrés de liberté d'orientation montrent effectivement un comportement fortement analogue à ceux observés expérimentalement, que nous évoquions précédemment.

Un second résultat concernant l'influence de l'anisotropie sur la dynamique de rotation est fournie par la Théorie des Modes Couplés (MCT que nous introduirons dans la partie 1.3.2). L'extension de la MCT à l'étude des degrés de liberté d'orientation a mis en lumière rigoureusement l'influence de l'anisotropie du système sur sa dynamique de rota-

[23] systèmes modèles constitués de molécules disposées sur un réseau et dont l'orientation est le seul degré de liberté restant

[24] Le désordre n'est alors lié qu'à cette frustration. Il n'y a pas, contrairement au cas des verres de spins de désordre intrinsèque (gelé)

tion. Dans [11], GÖTZE et. al. applique la théorie MCT a une particule allongée[25] dispersée dans un liquide de sphères dures. Un même type de système est étudié par simulation numérique dans [12]. Dans ces deux références, les auteurs montrent que la dynamique de rotation de la particule allongée dépend de l'allongement $\zeta$ de celle-ci. Ils obtiennent deux types distincts de transition vitreuse au dessus et en dessous d'une valeur critique $\zeta_c = 0.345$ de l'allongement. Le calcul des fonctions d' auto-corrélation d'orientation est comparé de part et d'autre de ce seuil :

$$C_l^R(t) = \langle P_l[\vec{e}(t).\vec{e}(0)]\rangle \tag{1.55}$$

$l$ est ici l'index du moment angulaire, $P_l$ le polynôme de Legendre d'ordre $l$ et $\vec{e}(t)$ traduit l'orientation de la particule au temps t.

Pour des particules très anisotropes ($\zeta > \zeta_c$), les fonctions de corrélation d'orientation montrent une décroissance temporelle en deux temps avec un plateau de non-ergodicité dont la valeur est bien prédite par la théorie : ce scénario est appelé MCT de type B.

Pour des particules plus proches de la sphéricité ($\zeta < \zeta_c$), le comportement est fortement modifié pour la dynamique de rotation des moments angulaires *impairs* et a lieu par des réarrangements larges, et aucun plateau de non-ergodicité n'est observé. Les fonctions de corrélation des moments angulaires pairs sont elles plus conformes à ce qui est observé en translation et montrent un plateau de non-ergodicité[26].

ii) De nombreux modèles théoriques et simulations concernent la violation des relation (SE) et (DSE) dans les liquides surfondus. Dans [78] CHAKRABARTI et. al. montrent dans une simulation d'un verre de Lennard-Jones (mélange de sphères et d'ellipses) que la violation de la relation (DSE) débute à une température qui correspond à la chute de l'énergie structurelle. Le découplage entre la dynamique de translation et de rotation a lieu à cette même température.

Dans [79], STILLINGER et. al. modélisent un liquide surfondu à basse température comme

[25] Une haltère formée de deux sphères dures fusionnées dont les centres sont distants de $\zeta$

[26] Notons que dans la limite parfaitement sphérique $\zeta \to 0$, ce plateau tend vers zéro, ce qui est compréhensible pour un système sphérique dans un potentiel isotrope

une matrice solide dans laquelle des domaines fluides de taille $V_0$ apparaissent provisoirement et aléatoirement au cours du temps. Bien que discutable, leur modèle parvient effectivement à expliquer le découplage entre la dynamique de translation et celle de rotation dans les liquides surfondus. Dans un même ordre d'idée, TARJUS et D. KIVELSON [72] montrent que l'existence de domaines de particules corrélées permet de comprendre le découplage translation/rotation. La diffusion de rotation d'une particule n'implique pas une grand nombre de domaines, contrairement au cas de la translation[27]. Notons enfin que dans [80], les auteurs étudient la violation de la relation (SE) par simulations numériques dans un fluide de sphères dures polydisperses. Ils montrent que cette violation est liée à la présence de particules qui se déplacent par "sauts". Le reste des particules ("sédentaires") vérifient la relation (SE).

## 1.3 La transition vitreuse : une transition dynamique ?

Dans cette partie, nous nous intéresserons tout d'abord aux proriétés dynamiques collectives des particules (ou des spins) dans les verres (§1.3.1). Nous verrons que si les grandeurs statiques ne permettent pas d'appréhender la transition vitreuse comme une transition de phase au sens de la thermodynamique, l'existence de domaines dynamiquement corrélés dont la taille croît à l'approche de la transition vitreuse forme une explication plausible de la dynamique lente dans ces systèmes et esquisse une forme inédite de criticalité dynamique. Nous montrerons que la présence de ces domaines induit une hétérogénéité spatiale et temporelle de la dynamique dans les systèmes vitreux et nous développerons les méthodes expérimentales qui permettent d'en rendre compte. Dans la seconde partie (§1.3.2) nous présenterons

[27] Pour appréhender cette idée, permettons nous une image simple, quoique imparfaite : disposons des pièces de monnaie sur une table, avec une forte densité, et imaginons que le pièces sont structurées en domaines corrélés. Essayons de déplacer une pièce (translation) sur une distance supérieure à la taille d'un domaine : un nombre important de pièces va être impliqué dans le mouvement. Essayons maintenant de faire tourner une pièce sur elle-même : le processus a lieu à l'interieur d'un domaine et n'implique qu'un nombre limité de pièce. La dynamique de rotation est liée à la viscosité à l'interieur d'un domaine : la relation (DSE) est vérifiée. La situation est cependant très différente si nous remplaçons les pièces par des alumettes, objets anisotropes

les théories physiques de la transition vitreuses. Nous développerons brièvement la théorie phénoménologique d'Adam Gibbs (qui repose sur l'existence de domaines coopératifs), les théories de contraintes cinétiques (dont certains modèles prédisent l'existence de domaines dynamiquement hétérogène), la théorie des Modes Couplés (qui prédit notamment une brisure d'ergodicité au voisinage d'une température critique). Nous terminerons en exposant quelques théories relatives aux verres de spin.

### 1.3.1 *Une dynamique hétérogène*

L' apparition d'une dynamique lente à l'approche de la transition vitreuse est à priori obscure, si l'on se place dans le cadre usuel de la thermodynamique statistique des transitions de phases. En effet, aucun ordre statique à longue portée ne croît à l'approche de la transition vitreuse, contrairement au cas des solides cristallins [81]. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les grandeurs dérivées des potentiels thermodynamiques subissent des variations au voisinage d'une température $T_g$ qui dépend de la vitesse de trempe, mais les premières dérivées des potentiels ne montrent pas de véritables discontinuités, comme dans le cas d'une transition du premier ordre et les secondes dérivées ne suivent pas des lois d'échelles au voisinage de $T_g$ comme dans le cas des transitions de phase du second ordre. En revanche, il y a de nombreuses indications expérimentales d'une coopérativité dynamique des particules dans les liquides surfondus [7, 82, 83], dans les verres colloïdaux [4, 7, 13, 84] et dans les systèmes granulaires [5, 85–87].

Dans [83], RUSSEL et. al. utilisent un dispositif expérimental astucieux pour mesurer les fluctuations de la réponse diélectrique à l'échelle nanométrique, dans un verre moléculaire. Ils observent des fluctuations télégraphiques du signal qui traduisent la présence de réarrangements locaux, temporellement hétérogènes, à cette échelle mésoscopique. Dans [82], les auteurs utilisent des mesures de RMN "d'ordre multiple" pour sonder la dynamique en rotation du poly-vinyle acétate : deux premiers temps sont utilisés pour filtrer les molécules qui se sont réorientées pendant un premier intervalle de temps (modes rapides). La relaxation des corrélations angulaires du "reste" est alors enregistrée après un temps d'attente $t_{req}$ et comparée

aux corrélations en absence de filtrage : leurs résultats montrent l'existence d'une dynamique hétérogène de rotation à basse température.

Dans le domaine colloïdal et des granulaires, les observations quantitatives sont facilitées, car les particules ont une taille plus importante qui permet parfois de suivre leur dynamique dans l'espace direct. Dans [13], WEEKS et. al. observent une dispersion concentrée ($\phi = 50\%$) de particules colloïdales (d'un diamètre de l'ordre du micron) par microscopie confocale. Ils calculent le déplacement individuel des particules pour un intervalle de temps $\Delta t = 10$ min (voir figure 1.7). Ils montrent alors que le verre colloïdal est structuré en domaines (de quelques particules, de forme plutôt allongée) dont la dynamique est rapide et de domaines dont la dynamique est lente : il existe des corrélations spatiales de la dynamique dans les verres et la dynamique est spatialement hétérogène [28]. Par ailleurs, ces groupes de particules dynamiquement corrélées se réarrangent péniblement au cours du temps : un verre peut couler, mais sur des temps très longs, par des mouvements coopératifs. Lorsque un groupe de particules se réarrange, cela conduit à des "sauts aléatoires" des observables mesurées à l'échelle mésoscopique (moyennée spatialement) comme ceux observés dans [83] : la dynamique est temporellement hétérogène. Du point de vue théorique, de nombreux travaux numériques [7, 88–91] et analytiques [90–93] ont été engagés pour analyser les fluctuations spatiales et temporelles de la dynamique dans les systèmes vitreux. L'étude quantitative des hétérogénéités dynamiques nécéssite le calcul de fonctions de corrélations à quatre points : deux points dans l'espace, deux points dans le temps (pour un article complet et pédagogique voir [90, 91]). Comme nous l'expliquent BERTHIER et. al. dans cet article, le cas des verres de spins est sans doute le plus explicite pour illustrer la nécessité de calculer des corrélateurs à quatre points. Si le corrélateur temporel $< S_x S_{x+y} >$ peut être non nul *localement* lorsque l'on moyenne sur le temps, sa moyenne spatiale pour un $y$ fixé est nulle : il n y a pas d'ordre statique à longue portée statique dans les verres de spin. En revanche, si l'on considère un corrélateur à quatre

[28] Des résultats analogues sont montrés dans le cas des systèmes granulaires, voir par exemple [5, 85]

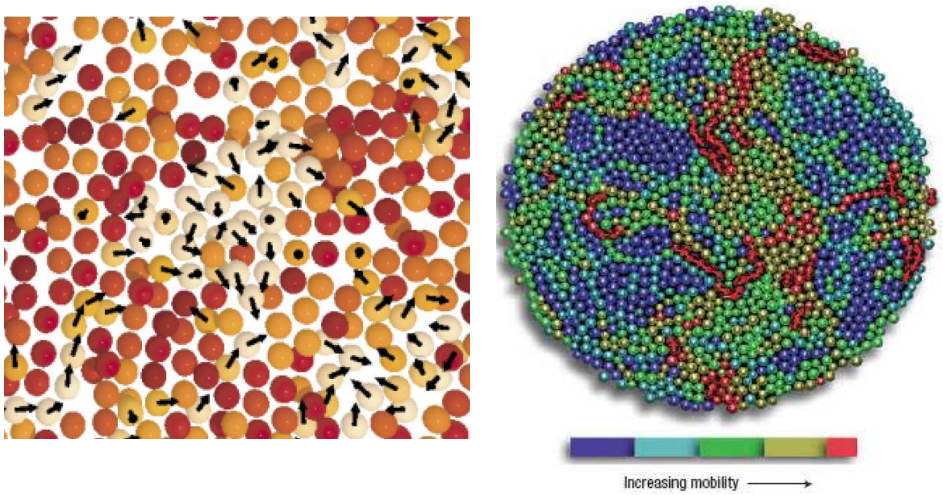



FIG. 1.7 – A gauche, image d'un verre colloïdal obtenu par microscopie confocale (extrait de [13]). Les particules de couleur claire sont les particules mobiles (pendant un intervalle de temps $\Delta t = 10$ min). Les flèches indiquent la direction du déplacement. A droite, image d'un système de grains, éxcités par un flux d'air vertical (extrait de [86]). L'échelle de couleur correspond au différentes mobilités des grains.

spins $S_4(y,t)$ ou son intégrale volumique $\chi_4(t)$ :

$$S_4(y,t) = \langle S_x(t=0)S_{x+y}(t=0)S_x(t)S_{x+y}(t)\rangle_x \tag{1.56}$$

$$\chi_4(t) = \int_V dy S_4(y,t) \tag{1.57}$$

où $\langle\rangle_x$ désigne une moyenne spatiale, ces grandeurs sont non nulles et suivent des comportements critiques au voisinage de $T$. En particulier, $\chi_4(t)$ (la susceptibilité dynamique) est une mesure des fluctuations dynamiques et peut permettre de mesurer un volume de corrélation dynamique typique $V = \xi^3$ (cas d'un espace compact) sur lequel les réarrangements dynamiques des spins sont corrélés. Notons enfin que la divergence de $\chi_4(t)$ est reliée à celle de la susceptibilité magnétique non linéaire (réponse non linéaire) observée dans les verres de spins au voisinage de $T_g$, dont nous avons parlé précédemment.

Le cas des verres structuraux est plus complexe, car le désordre n'est pas gelé et comme nous l'avons vu, il n'existe aucune indication explicite d'une transition de phase critique comme dans les verres de spins. Néanmoins la démarche que nous avons présentée pour les verres de spins peut s'exporter dans le cas des verres.

Considérons une observable $\mathscr{O}(,)$, comme par exemple l'excès local de densité $\delta n(r,t) = n(r,t) - n$ (où $n$ est la densité moyenne). La dynamique locale dans un volume entourant le point $r$ est décrite par les fluctuations temporelles de densité (à une echelle spatiale 1/q, que nous fixons pour simplifier la notation) :

$$C(t,\tau,r) = \delta n(r,t)\delta n(r,t+\tau) \tag{1.58}$$

Idéalement, si nous étions capable de mesurer ces fluctuations de densités en différents points de l'espace, nous pourions conclure quant au caractère hétérogène ou homogène de la dynamique. Cependant, la plupart des expériences donnent accès à une moyenne spatiale et temporelle de cette grandeur, comme par exemple le corrélateur à deux temps, qui s'écrit [29] :

$$C_{moy}(\tau) = \left\langle \frac{1}{V}\int_V C(t,\tau,r)dr \right\rangle_t \tag{1.59}$$

Cette fonction est une mesure de la décorrélation temporelle moyenne, de l'observable $\delta n$ par des réarrangements dynamiques, à l'échelle spatiale $1/q$.

> *→ Nous utiliserons par la suite cette grandeur, qui est accessible en diffusion dynamique de rayons X (partie 2.2.2) en calculant la fonction d'autocorrélation de l'intensité. Cette fonction de corrélation nous permettra d'étudier le vieillissement de la dynamique de translation dans les ferrofluides concentrés (partie 3.1.2)*

La fonction de corrélation $C_{moy}(\tau)$ présente une décroissance lente, qui pour un $q$ donné est généralement bien ajustée par une exponentielle étirée dans les systèmes moléculaires (cf partie précédente). Ceci traduit l'existence de larges distributions de temps caractéristiques dans les systèmes vitreux. En revanche, cette grandeur ne permet pas de distinguer une dynamique homogène d'une dynamique hétérogène : on ne peut pas à priori savoir si cette large distribution de temps caractéristiques est intrinsèque à chaque particule (cas homogène) ou liée à l'existence de domaines dynamiquement indépendants (cas hétérogène) [94].

[29] Dans le cas d'un système non stationnaire, il n'y a plus d'invariance par translation dans le temps. Il faut restreindre la moyenne temporelle $\langle\rangle_t$ sur un intervalle autours d'un âge $t_w$.

Pour montrer le caractère hétérogène de la dynamique il faut au moins disposer de corrélateurs résolus en temps (mais moyennés spatialement) :

$$C(t,\tau) = \frac{1}{V}\int_V C(t,\tau,r)dr \tag{1.60}$$

Pour un $\tau$ donné, cette fonction est bruitée au cours du temps $t$, traduisant des réarrangements qui ont lieu à l'échelle de temps $\tau$. Le calcul de la variance temporelle (pour différents $\tau$) de cette grandeur permet de connaître l'échelle de temps pour lesquels ces réarrangements sont maximums. Cette variance est en fait formellement reliée au corrélateur à quatre points :

$$C_4(r,\tau) = \frac{1}{V}\int_V dr' \left\langle C(t,\tau,r')C(t,\tau,r+r')\right\rangle_t - C_{moy}(\tau)^2 \tag{1.61}$$

Le corrélateur $C_4$ est une fonction non-trivilale : elle mesure comment les corrélations temporelles de l'observable sont corrélées spatialement. Son intégrale volumique est effectivement la variance de $C(t,\tau)$ :

$$\chi_4(\tau) = \int_V drC_4(r,\tau) = \left\langle C(t,\tau)^2\right\rangle_t - C_{moy}(\tau)^2 \tag{1.62}$$

Pour une dynamique hétérogène, la fonction $\chi_4$ est une fonction piquée, dont le maximum est à un temps $\tau_C$ qui correspond au temps caractéristique de la relaxation $\alpha$ de $C_{moy}$. [30] Dans [4,95,97,98] CIPELLETTI et. al suivent cette méthode et calculent la susceptibilité dynamique par la variance temporelle de $C(t,\tau)$ dans des gels colloïdaux. Ils montrent que $\chi_4(\tau)$ est effectivement une fonction piquée, explicitant la présence d'hétérogénéités dynamiques dans ces systèmes.

*→ Nous suivrons cette méthode dans la partie 3.1.3 pour expliciter la présence d'hétérogénités temporelles de la dynamiques dans un verre colloïdal répulsif.*

Néanmoins, une estimation de la taille des régions dynamiquement corrélées passe nécessairement par un contrôle du volume $V$ sur lequel $\chi_4$ est calculé. Jusqu'à présent, les techniques de

[30] La comparaison avec une dynamique homogène, comme par exemple un mouvement brownien, est effectué dans [95, 96].

diffusion de lumière ne permettent pas un contrôle suffisant de ce paramètre et ne permettent pas d'extraire une longueur de corrélation dynamique.

Insistons également sur le fait qu'il y a deux échelles de longueur dans le problème : la première est fixée par la variable $r$ du corrélateur à quatre point et donne accès à la taille des régions dynamiquement corrélées. La seconde est la longueur $1/q$ intrinsèque au calcul du corrélateur. La dépendance en $q$ de la susceptibilité dynamique est non triviale et est très étudiée par les théoriciens [91, 99]. Les résultats expérimentaux sont encore peu nombreux à ce sujet.

La mesure de la susceptibilité dynamique, qui quantifie les fluctuations spontanées de la dynamique est une mesure difficile. Comme souvent en physique, il est plus facile de mesurer les fluctuations induites de la dynamiques [7, 90] que les fluctuations spontanées. S'appuyant sur le théorème de fluctuation-dissipation, les auteurs de [90] montrent que la susceptibilité :

$$\chi_x = \frac{\partial C_{moy}(\tau)}{\partial x} \tag{1.63}$$

(où x est la température, la densité, ...) est une borne inférieure de la susceptibilité dynamique $\chi_4$.

Cette méthode est appliquée avec succès dans [7]. Les auteurs mesurent expérimentalement la susceptibilité dynamique $\chi_\phi$ dans un verre colloïdal répulsif[31] et $\chi_T$ dans le glycérol à basse température. Une simulation d'un verre de Lennard-Jones est également effectuée. Pour ces trois systèmes, la susceptibilité dynamique est une fonction piquée et la valeur du maximum $\chi^*$ augmente lorsque la température diminue (dans le cas du glycérol et du verre de Lennard Jones) ou lorsque la fraction volumique augmente (dans le cas du verre colloïdal, voir figure 1.8). Dans tous ces systèmes, les fluctuations dynamiques augmentent donc à l'approche de la transition vitreuse. Outre le caractère universel de ce comportement ces résultats constituent un indicateur fort de l'existence d'un paramètre d'ordre dynamique de la transition vitreuse. Néanmoins, aucune divergence franche du $\chi_4$ n'est constatée. La taille des régions dynamiquement corrélées est estimée à quelques ($\sim 10$) unités de longueurs de maille.

[31] Le "$x$" de la formule 1.63 est donc ici la fraction volumique $\phi$

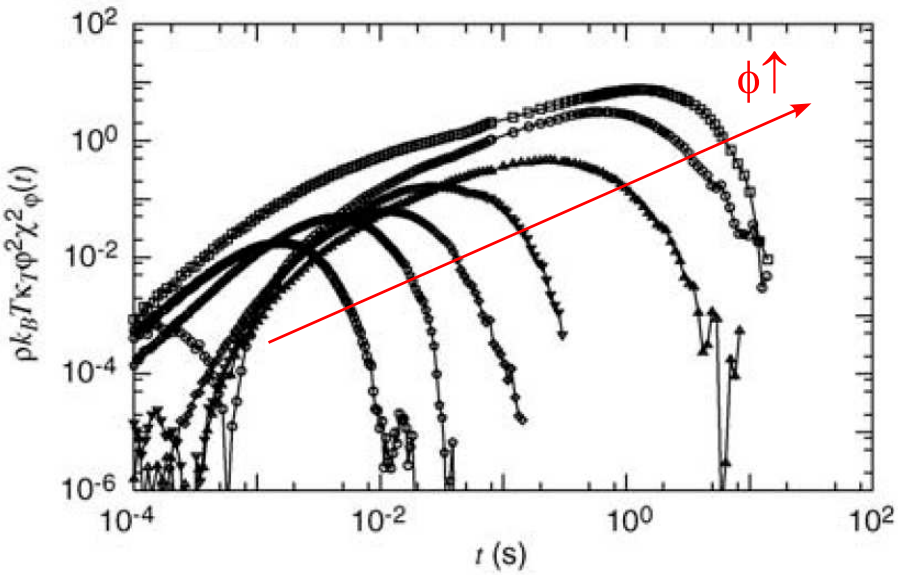



FIG. 1.8 – Mesure expérimentale de la susceptibilité dynamique $\chi_\phi$ dans un verre colloïdal répulsif (extrait de [7]) à différentes fraction volumiques.

Les systèmes les plus appropriés expérimentalement pour mesurer la susceptibilité dynamique sont les systèmes granulaires. La taille des grains étant macroscopique, il est possible de suivre leur dynamique dans l'espace direct en filmant leurs mouvements. Dans [86], KEYS et. al mesurent la dynamique d'un système de grains excités par un flux d'air vertical. Il montrent que le système est structuré en régions mobiles (en formes de fils) et en régions lentes. La mesure de la susceptibilité dynamique dévoile une dynamique spatialement hétérogène et montre que la taille des régions dynamiquement corrélées augmente avec la fraction volumique selon une loi de puissance.

Dans une autre expérience récente de grains vibrés horizontalement [87], LECHENAULT et. al. mesurent précisément la variation de la susceptibilité dynamique en fonction de la fraction volumique. Ils observent un comportement divergent de cette grandeur au voisinage d'une fraction volumique $\Phi_J \approx 0.842\%$. Le corrélateur à quatre point suit une loi d'échelle au voisinage de cette fraction volumique. De manière étonnante, cette fraction volumique $\Phi_J$ n'est pas celle de l'arrêt total de la dynamique mais est plutôt associée à la fraction volumique pour laquelle la durée du régime super diffusif, qui apparait à temps intermédiaire, diverge.

Les travaux expérimentaux et théoriques sur les hétérogénéités dynamiques sont actuellement en plein essor dans le domaine de la physique des verres. L'existence d'un comportement critique des corrélateurs à quatre points signerait une avancée importante dans notre compréhension de la transition vitreuse. Néanmoins, des efforts importants restent à produire pour comprendre et prédire le comportement de ces domaines dynamiquement corrélés, notamment dans le domaine des verres moléculaires et colloïdaux où les mesures s'avèrent plus délicates.

### 1.3.2 *Physique théorique des systèmes vitreux*

#### La théorie d'Adam-Gibbs

La théorie d'ADDAM et GIBBS, développée dans les années 1660 [100] émet l'hypothèse que la relaxation dans les liquides vitreux repose sur des réarrangements collectifs de domaines indépendants de particules[32]. Ces domaines étant indépendants, il est possible d'appliquer les règles de la physique statistique à chacun de ces sous-domaines, qui contiennent $z$ particules. ADDAM et GIBBS montrent notamment que la probabilité qu'un domaine de taille $z$ fasse un réarrangement collectif s'écrit :

$$W(z,T) \propto exp(-\frac{ze^{eff}}{k_B T}) \tag{1.64}$$

où $e^{eff}$ est une barrière effective d'énergie par particule que le système doit franchir pour relaxer. Il est alors montré que la probabilité de transition du système entier $\overline{W(T)}$ est essentiellement dominé par la relaxation du plus petit cluster de particules $z^*$ qui permet un réarrangement collectif ($\overline{W(T)}$ $\sim$W(z$^*$, $T$)). Le problème est alors de pouvoir déterminer $z^*$, ce qui n'est expérimentalement pas possible. Cependant, en supposant que le système de $N$ particules peut être décomposé en $n(z^*,T)$ régions de tailles $z^*$ et que l'entropie du système peut être séparé en une partie vibrationnelle (individuelle) et configurationnelle $S_{conf}$(collective), on peut écrire :

$$z^* = \frac{N}{n(z^*,T)} = \frac{N s_{conf}}{S_{conf}} \tag{1.65}$$

[32] A posteriori, cette hypothèse semble en accord avec les observations expérimentales récentes concernant les hétérogénéités spatiles de la dynamique, que nous avons présentées dans la partie1.3.1

où $s_{conf} = S_{conf}/n(z^*, T)$ est l'entropie d'un sous-système. La probabilité de transition du système entier s'écrit alors :

$$\overline{W(T)} \propto exp(-\frac{N s_{conf} e^{eff}}{k_B T S_{conf}}) = exp(-\frac{C}{T S_{conf}}) \tag{1.66}$$

Ainsi, en considérant que le temps de relaxation du système $\tau(T)$ est inversement proportionnel à $\overline{W(T)}$, on obtient :

$$\tau(T) \propto exp(\frac{C}{T S_{conf}}) \tag{1.67}$$

Comme l'entropie de configuration peut être mesurée, en première approximation, comme la différence d'entropie entre le liquide et le crystal, elle peut être obtenue à partir des mesures de chaleurs spécifiques et la théorie d'ADDAM et GIBBS peut être testée expérimentalement. Dans certains liquides [101] on obtient ainsi $S_{conf} \approx K(T_K^{-1} - T^{-1})$ et par suite :

$$\tau(T) \propto exp(\frac{C' T_K}{T - T_K}) \tag{1.68}$$

autrement dit, la loi de Vogel-Fulcher (avec $T_0 = T_K$) que nous avions introduite précédemment et qui est observé dans un certains nombre de liquides vitreux (fragiles) [44].
Une conséquence intéressante de ce résultat est que le ralentissement de la dynamique est entièrement décrit par la thermodynamique : le gel de la dynamique est entièrement du à l'annulation de l'entropie de configuration. Cependant, il existe des liquides pour lesquels les température $T_0$ et $T_K$ ne sont pas identiques [102]. La théorie ne parvient pas à une descritpion de l'ensemble des liquides surfondus. D'autre part, sur le plan théorique, cette théorie repose sur de fortes approximations et ne permet pas notamment d'avoir accès à la taille des régions coopératives, sur laquelle elle s'est construite.

**Théories de contraintes cinétiques**

Une grande classe de théories des systèmes vitreux se construit sur réseaux, avec des Hamiltoniens très simples (et donc des propriétés d'équilibre facilement apréhendables) mais dont des règles contraignantes gouvernent la dynamique : ce sont les théories de contraintes cinétiques, qui se déclinent sous de nombreuses formes (pour une revue, voir [103]). Nous développerons ici brièvement deux de ces modèles.

Un premier type de modèles de contraintes cinétiques est celui des "modèles d'Ising facilités" intoduits par FREDRICKSON et ANDERSEN [104]. Des spins sans interactions sont placés sur un réseau de dimension $d$ en présence d'un champ magnétique $h$. La contrainte cinétique est introduite en ne permettant le "flip" d'un spins qui possède $m$ voisins uniquement si $n$ d'entre eux sont dans un état "up". Cette règle impose des relaxations coopératives du système et la nature de la dynamique dépend fortement de la valeur de $n$.

Pour $n = 1$, un spin peut flipper si au moins un de ces voisins est dans l'état up. On montre alors que la dynamique du système est réglée par la diffusion des défauts (spins up), dont les mouvements sont indépendants. Pour $d \neq 1$, le temps de relaxation suit une loi d'Ahrrenius et les fonctions d'autocorrélation des spins ont une décroissance exponentielle. En revanche, le cas $d = 1$ est plus singulier, puisque la faible dimensionalité du système ralentit la diffusion de défauts. Les fonctions d'autocorrélations ont alors des décroissances non-exponentielles et l'existence d'hétérogénéités dynamiques est démontrée [92][33].

Pour $n > 1$, les mouvements des défauts ne sont plus indépendants et la dynamique est fortement coopérative. Les fonctions de relaxations sont non-exponentielles et le temps de relaxation du système viole la loi d'Ahrrenius. Dans [105], BUTLER et HARROWELL montrent que ces relaxations non-exponentielles sont dues à la présence d'hétérogénéités dynamiques dont la taille augmente lorsque la température baisse. La relaxation est alors gouvernée par la taille de clusters de spins qui bougent de manière corrélée et à la taille du système. Néanmoins, à la limite thermodynamique, le système redevient ergodique et ces modèles ne présentent pas de transition de phase dynamiques à température finie.

Un second type de modèles de contraintes cinétiques concerne les modèles de gaz sur réseaux. Dans [106], KOB et ANDERSEN proposent un modèle de particules sur un réseau, dont chaque site est occupé au maximum par une particule, et dont la règle cinétique s'apparente a un effet de cage : une particule peut bouger si elle possède moins de $m$ voisins dans sa position initale et dans destination finale. Lorsque la densité de particule augmente, le coefficient

[33] Notons également qu'une légère modification des règles dynamiques peut modifier fortement la dynamique. C'est le cas des modèles "East" pour lesquels les règles ne sont plus isotropes mais dépendent de la position exacte des voisins (gauche ou droite à 1D)

de diffusion des particules diminue fortement. Les auteurs mettent en évidence l'existence d'une densité critique $\rho_C$ au voisinage de laquelle le coefficient de diffusion, ainsi que les corrélations de densité suivent une loi de puissance. Leur résultats suggèrent l'existence d'une transition dynamique à haute densité vers un état non-ergodique.

**La théorie des modes couplés**

La théorie d'Adam-Gibbs ou les théories de contraintes cinétiques que nous avons précédemment introduites reposent sur de fortes hypothèses et s'apparentent plutôt à des modèles phénoménologiques, qui parviennent souvent à décrire qualitativement les données expérimentales, mais sans être en mesure de faire des prédictions quantitatives du comportement générique des grandeurs dynamiques dans les liquides surfondus et les verres. La théorie des modes couplés (MCT, pour plus de détails, se reporter à [2, 26, 107]) est actuellement l'unique théorie prédictive, dont les résultats ont permis de décrire de manière générale les ralentissement dramatiques de la dynamique dans les systèmes moléculaires et les systèmes colloïdaux observés expérimentalement à l'approche de la transition vitreuse.
La théorie MCT a pour point de départ le théorème de Liouville qui décrit l'évolution temporelle d'une fonction quelconque $g(q_i, p_i)$ de l'espace des phase :

$$\frac{dg}{dt} = \{\mathscr{H}, g\} \tag{1.69}$$

où $H$ est le hamiltonien du système et où $\{.,.\}$ sont les crochets de Poisson.
La théorie des modes couplés se construit par la suite en supposant qu'il existe des variables de l'espace des phases qui évoluent lentement dans le temps[34] puis en obtenant - par le théorème de Liouville - les équation du mouvement de ces variables. En appliquant cette méthode [26] à la fonction intermédiaire de diffusion normalisée[35] $\Phi(q,t) = F(q,t)/S(q)$ – où $F(q,t) = \langle \rho_q(t)\rho_{-q}(0)\rangle$ est la fonction intermédiaire de diffusion qui décrit les fluctuations de densité à l'échelle spatiale $2\pi/q$ et $S(q)$ le facteur de structure statique – on obtient l'équation du

[34] C'est le cas, par exemple des fluctuations de densité dans les liquides surfondus

[35] Nous ne considèrerons ici que la partie cohérente, pour plus de détails, voir [26]

mouvement intégro-différentielle suivante :

$$\ddot{\Phi}(q,t) + \Omega_q^2 \Phi(q,t) + \Omega_q^2 \int_0^t dt' \; M(q,t-t')\dot{\Phi}(q,t') = 0 \tag{1.70}$$

Cette équation est formellement celle d'un oscillateur harmonique avec une fréquence caractéristique $\Omega_q$[36] (avec $\Omega_q^2 = q^2 k_B T/mS(q)$ où $m$ est la masse de la particule) et qui contient un terme de *mémoire,* $M(q,t-t')$. Ce terme de mémoire couple les fluctuations de densité à l'échelle $q$ considérée et à l'instant $t$ avec les fluctuations de densités aux instants antérieurs et aux autres échelles d'espaces $q'$. Plus précisément, ce terme s'écrit :

$$M(q,t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dq' \; V^{(2)}(q,q')\Phi(q,t)\Phi(\|q-q'\|,t) \tag{1.71}$$

où $V^{(2)}$ (le vertex) est une fonction qui dépend du facteur de structure $S(q)$.

Les équations précédentes sont les équations de la théorie des modes couplés (MCT). Leur résolution analytique est rendue extrêmement difficile par la complexité mathématique du terme de mémoire. Celui-ci est toujours approximé, par exemple en faisant des hypothèses sur la forme du facteur de structure qui contrôle le terme de vertex et en calculant numériquement la solution des équations MCT. Qualitativement, lorsque la température diminue, le facteur de structure est plus piqué, ce qui induit une augmentation du terme de mémoire. Ainsi, les fluctuations de densité sont plus amorties et la dynamique se ralentit.

Un des succès de la théorie des modes couplés est qu'elle peut s'appliquer tout à fait généralement, indépendamment du modèle microscopique choisi, et indépendamment du paramètre de contrôle qui régule la dynamique. Celui-ci peut être par exemple la pression, ou la fraction volumiques. Ainsi, la MCT s'applique pour les systèmes colloïdaux où la transition vitreuse est régie par la fraction volumique.

Un des résultats majeurs de cette théorie est l'existence d'une température critique $T_c$ pour laquelle la nature des solutions à temps longs change. On peut montrer en effet que la fonction :

$$f(q) = \lim_{t\to\infty} \Phi(q,t) \tag{1.72}$$

est non nulle, pour des températures inférieures à $T_c$. Autrement dit, en dessous de la température critique, les fonction d'autocorrélation de la densité ne décroissent pas vers zéro. Le

[36] La fréquence $\Omega_q$ fixe l'échelle de temps microscopique

système n'est plus ergodique : il n'explore qu'une partie de l'espace de phases.
Un autre résultat important de la MCT est qu'au voisinage supérieur de $T_c$, le temps de relaxation du processus $\alpha$ augmente sous la forme d'une loi de puissance du paramètre $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ :

$$\tau_\alpha \sim \epsilon^{-\gamma} \tag{1.73}$$

où $\gamma$ est un exposant supérieur à 1.

La théorie des modes couplées se révèle efficace pour décrire les relaxations des grandeurs dynamiques dans les systèmes vitreux : la connaissance de grandeurs *statiques*, comme le facteur de structure statique, permet de prédire de manière quantitative les grandeurs *dynamiques*. Dans [55], VAN MEGEN et UNDERWOOD comparent les fonctions intermédiaires de diffusion obtenues expérimentalement par diffusion de lumière dynamique sur un verre colloïdal (de sphères dures), aux prédictions de la MCT. Un accord d'une précision remarquable est dévoilé entre les expériences et la théorie MCT[37].
Il existe bien d'autres prédictions de la théorie MCT que nous ne développerons pas ici. Notamment, un résultat important est l'indépendance en température de la dynamique à temps courts (théorème de factorisation). Enfin, notons que KIRKPATRICK et. al. ont montré [3] que les équations d'évolution de la fonction d'autocorrélation des spins dans un modèle champ moyen, étaient formellement analogues à celles de la MCT. Ce résultat, qui a permis d'établir des liens entre les théories des verres de spins et celles des verres structuraux constitue une avancée importante vers une description unique des systèmes vitreux.

**Théorie des verres de spin**

Les verres de spins, nous l'avons vu, sont des systèmes magnétiques frustrés, en raison des interactions compétitives entre moments magnétiques. Bien que l'aimantation locale puisse être non-nulle, elle s'annule lorsque l'on prend la limite thermodynamique : cette quantité n'est pas un paramètre d'ordre de la transition. En revanche, en raison de la frustration, les

[37] Pour d'autres tests expérimentaux de la MCT, voir par exemple [2]

fonctions de corrélations temporelles décroissent lentement au cours du temps. Historiquement, le premier modèle microscopique de verres de spins est du à EDWARDS et ANDERSON [108], qui proposent l'Hamiltonien suivant :

$$\mathscr{H}_{EA} = \sum_{<i,j>} J_{ij} S_i S_j \tag{1.74}$$

où la somme est réalisée entre plus proches voisins et $J_{ij}$ la constante de couplage entre spins $i$ et $j$, qui est une variable aléatoire[38].

EDWARDS et ANDERSON proposent également un paramètre d'ordre adaptée au lentes décroissances des fonctions de corrélation :

$$q_{EA} = \lim_{t\to\infty} \lim_{N\to\infty} \left[\langle S_i(0) S_i(t)\rangle\right]_{av} \tag{1.75}$$

où $\langle ...\rangle$ représente une moyenne d'ensemble (thermique) et $[...]_{av}$ une moyenne sur le désordre[39] Ce paramètre constitue une mesure de l'ergodicité du système. Dans la phase verre de spins à basse température, le système est bloqué dans une région de l'espace des phases et $q_{EA} \neq 0$, à la différence de la phase paramagnétique, à haute température, où il est nul.

La résolution analytique de ce modèle s'avère cependant très compliquée et la majorité des résultats sont obtenus par des simulations numériques.

Une première solution analytique d'un modèle de verres de spins est l'oeuvre de SHERRINGTON et KIRKPATRICK, qui considèrent "la version champ moyen" du hamiltonien $\mathscr{H}_{EA}$, en étendant la sommation $< i, j >$ à toutes les paires de spins (modèle SK). Pour cela il s'appuient sur la méthode des répliques[40] qui permet de calculer la fonction de partition à partir de $n$ répliques indépendantes $\{S_a\}$ du système [109]. Formellement, le calcul de la fonction de partition totale fait alors apparaître un terme de couplage entre les répliques $Q_{ab} = f(\{S_a\}.\{S_b\})$ qui contient toute l'information sur la phase verre de spins. De manière surprenante, si l'on suppose que tous les termes de la matrice $Q_{ab}$ sont égaux (modèle replica

[38] Généralement, une distribution gaussienne ou bimodale est choisie.

[39] Cette moyenne s'affranchit du fait que pour un système expérimental donnée, il y a une réalisation unique des distributions de $J_{ij}$ : c'est une variable gelée. Néanmoins, les résultats expérimentaux sont identiques d'un système à un autre, ce qui justifie cette moyenne.

[40] L'astuce principale provient de l'identité $ln(x) = \lim_{n\to 0} \frac{x^n - 1}{n}$

symetric), on obtient un résultat non-physique, à savoir une entropie négative à température nulle.

La résolution de ce paradoxe est proposée par PARISI qui suppose l'existence "d'états purs" ($\alpha$,$\beta$...), en prenant une matrice $Q_{ab}$ définie par blocs. Ces états purs correspondent à des configurations d'énergie voisines, qui diffèrent par le retournement d'un nombre fini de spins. Cette méthode (on parle de brisure de symétrie des répliques) permet effectivement de lever le paradoxe précédent, en itérant un nombre infini de fois la création de blocs dans la matrices $Q_{ab}$.

Un des suites de la solution de PARISI consiste à étudier le recouvrement des états purs :

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} m_i^{\alpha} m_i^{\beta} \tag{1.76}$$

où $m_i^{\alpha}$ est l'aimantation moyenne du site $i$ dans la configuration $\alpha$

Un paramètre d'ordre du modèle (SK) est alors la distribution de probabilité de ces recouvrements :

$$P(q) = \sum_{\alpha,\beta} w_{\alpha} w_{\beta} \delta(q - q_{\alpha\beta}) \tag{1.77}$$

où $w_{\alpha}$ est le poids statistique de la configuration $\alpha$.

Dans la phase verres de spins, la fonction $P(q)$ est une fonction non-triviale du recouvrement $q$. Les études de la topologie de l'espace des états purs ont par ailleurs montré que cet espace est ultramétrique, ce que l'on peut relier qualitativement à une organisation hiérarchique du paysage d'énergie.

Notons enfin qu'une solution dynamique du modèle (SK) a été obtenue par CUGLIANDOLO et KURCHAN [110]. Dans la limite asymptotique $t \to \infty$ et $t_w \to \infty$ (avec une différence finie), les fonctions d'autocorrélations $C(t, t_w)$ et de réponses $R(t, t_w)$ définies précédemment montrent des phénomènes de vieillissement en dessous d'une température critique $T_c$.

Un autre type de modèle de spins couramment utilisé est le modèle de "gouttelettes" (Droplet) [111, 112] qui considère que le verre de spins ne possède que deux états purs, $\Gamma$ et $\overline{\Gamma}$, symétriques par renversement des spins. Le verre de spins est dans ce contexte un ferroma-

gnétique "déguisé" qui ne parvient pas à développer un ordre à grande distance.
Ce modèle considère les propriétés physiques de domaines (gouttelettes), qui sont associées à des excitations à faible énergie de l'état fondamental, et qui contiennent $L^d$ spins[41]. Le coût énergétique du retournement d'une goutelette de taille $L$ est :

$$F(L) \sim \Upsilon(T) L^{\theta} \tag{1.78}$$

où $\Upsilon(T)$ s'interprète comme la rigidité du domaine qui s'annule à $T_g$ ; $\theta$ s'appelle l'exposant de rigidité.
La dynamique du système à basse température est régie par le retournement thermiquement activé des gouttelettes de tailles $L$. Autrement dit, le système explore des états métastables qui se succèdent par franchissement d'une barrière d'énergie $B_L$ :

$$B_L \sim \Delta(T) L^{\psi} \tag{1.79}$$

où $\psi$ est l'exposant de barrière et $\Delta(T)$ un facteur d'échelle qui dépend de la température et qui est nul à $T_g$. Ce modèle permet un interprétation simple du vieillissement : lorsque le système vieillit dans la phase verre de spins, des domaines de spins corrélés croissent dans le système, de taille $R(t_w)$. Lorsque l'on fait une mesure, on applique un champ magnétique et l'on a tendance à polariser des goutelettes, de tailles $L(t)$ qui perturbent le système. Ainsi, si le temps de mesure expérimental $t$ est petit devant $t_w$, on a $L(t) << R(t + t_w)$ et l'on sonde principalement la réponse de quasi-équilibre. En revanche, si le temps d'observation est plus long, la taille des goutelettes excitées atteint celle des domaines d'équilibres qui évoluent avec le temps. La réponse est alors non-stationnaire.

[41] Du fait de la frustration, la surface des gouttelettes est fractale : $S \sim L^{d_s}$, avec $(d - 1 < d_s < d)$

# Chapitre 2

# Un verre colloïdal magnétique

## 2.1 Les ferrofluides

Pouvoir allier les propriétés d'un liquide à celle d'un matériau magnétique, c'est dans cette perspective riche en applications que s'est développée la recherche sur les liquides magnétiques. Prenant parti de ces deux propriétés, BITTER [113] utilise dans les années 1930 *des petites particules de ferrites* en suspension dans un liquide, pour détecter les inhomogénéités de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques. Les particules ont alors un diamètre supérieur au micromètre, ce qui, simplement en raison du champ de gravitation terrestre, rend impossible une longue stabilité de la suspension à température ambiante [114].

Nous montrerons dans cette partie que les ferrofluides synthétisés dans notre laboratoire sont des dispersions de colloïdes nanométriques et magnétiques, dont les conditions de stabilité sont maîtrisées. Nous montrerons également qu'un contrôle physico-chimique de ces dispersions permet d'ajuster le potentiel d'interaction entre colloïdes ce qui permet notamment d'obtenir des ferrofluides stables à pH neutre.

Un système nanométrique, contrôlable sous champ magnétique, stable à pH 7, offre évidemment de nombreuses applications pratiques. Outre leurs applications traditonnelles et réelle-

ment commerciales qui tirent profit de leurs propriétés de liquides magnétiques[1], les ferrofluides occupent à l'heure actuelle une place de premier plan dans la recherche appliquée. Les développements récents s'orientent vers une fonctionalisation des nanoparticules magnétiques qui place ces recherches à un croisement fertile entre les nanotechnologies et la biotechnologie. Citons quelques applications pratiques en développement de ces colloïdes magnétiques :

- En science des matériaux par exemple, le mélange polymères-particules se révèle très prometteur avec la fabrication de matériaux "intelligents". comme par exemple des polymères à mémoire dont la temprérature peut être imposée par un champ magnétique extérieur. En y associant les propriétés de mémoires de forme de certains polymères, on pourrait obtenir à terme un système dont la forme est modulable par un champ magnétique [115]
- Dans le domaine bio-médical, les ferrofluides trouvent des applications en imagerie - ils sont par exemple utilisés comme agent de contraste en IRM [116], mais aussi dans des applications thérapeutiques en utilisant les nanoparticules pour détruire des tumeurs cancéreuses par des méthodes d'hyper-thermie [117].

La recherche fondamentale sur les ferrofluides est par ailleurs riche, dans des domaines aussi variés que les instabilités hydrodynamiques, le magnétisme, les matériaux composites, la physique-biologie, ou encore, comme il en sera question ici, de physique de la transtion vitreuse, qui reste un sujet d'actualité en matière condensée.

### 2.1.1 *Synthèse et physico-chimie*

Les ferrofluides sont des dispersions de nanoparticules d'oxydes magnétiques dans un liquide porteur. De nombreux types de matériaux magnétiques peuvent constituer ces nanoparticules ; il s'agit le plus souvent d'oxydes de fer. Il sera uniquement question dans ce travail de nanoparticules de maghémite dispersées dans un solvant aqueux, ou éventuellement dans du glycérol.

[1] Les ferrofluides sont utilisés par exemple dans la réalisation de joints étanches qui ont une très longue durée de vie

***Synthèse chimique***

Les techniques de synthèse des liquides magnétiques se sont considérablement développées dans la deuxième moitié du XX$^{e}$ siècle, avec comme premier objectif l'obtention de particules suffisamment petites pour permettre la stabilité de la dispersion dans le champ de gravitation terrestre[2]. A température ambiante, on trouve que le dimaètre $d$ des particules doit être inférieur à 15nm, pour une dispersion aqueuse de magnétite de 5 cm de hauteur.
Il existe alors deux types de procédés de fabrication : Le premier consiste à broyer des poussières d'oxydes d'un diamètre d'environ 1 $\mu$m en présence d'un surfactant[3] et permet de synthétiser de grandes quantités de ferrofluide. Le deuxième procédé utilise une synthèse par *chimie douce* , selon la méthode de MASSART [118], développée à la fin des années 1970. Les ferrofluides de notre laboratoire sont synthétisés selon cette dernière méthode, dont voici le principe simplifié :
*(i)* Une polycondensation alcaline de chlorure de fer (II) et (III) permet de synthétiser des nanoparticules anioniques de *magnétite* ($Fe_3O_4$) d'un diamètre d'environ 10 nm.
*(ii)* Une oxydation totale de ces nano-particules en milieu acide permet d'obtenir la *maghémite* $\gamma$-$Fe_2O_3$, dont la composition est stable dans le temps (contrairement à $Fe_3O_4$).

A l'issue de cette synthèse, les particules sont chargées positivement et le pH de la solution est acide. Il est alors possible d'adsorber des ions citrate à la surface des nanoparticules[4] et, grâce aux répulsions électrostatiques ainsi introduites, d'obtenir des dispersions stables à des pH voisins de 7.
Comme nous le discuterons par la suite, E. DUBOIS a montré dans sa thèse [119] que la stabilité de la dispersion dépend alors de la densité surfacique de charge portée par les particules et de la concentration des contres ions libres en solution qui viennent écranter les répulsions

[2]Ce critère s'écrit $\frac{k_B T}{\Delta\rho V g l} \geq 1$. $\Delta\rho$ représente la différence de densité entre les particules et le liquide, $V$ est le volume des particules et $l$ la hauteur du liquide dans le champ de gravitation.

[3]C 'est le procédé utilisé par la firme *Ferrotec*

[4]La mesure des isothermes d'absorption [119] des ions citrates sur les nanoparticules montre que chacune d'entre elle porte une charge de surface de l'ordre de 1 à 2 *e* par nm$^2$

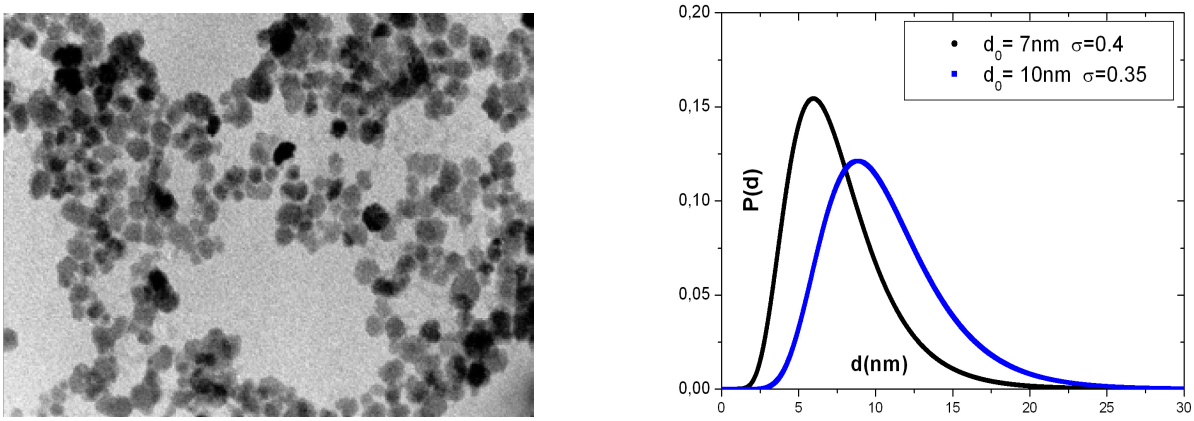



FIG. 2.1 – A gauche, cliché de microscopie électronique d'un ferrofluide "standard" issu de la synthèse ($d_0$=7 nm, $\sigma$=0.4). A droite, courbes théoriques des distributions de taille issues de l'équation 2.1, avec les mêmes paramètres (courbe noire) ou avec $d_0$=10 nm, $\sigma$=0.35 (courbe bleue).

électrostatiques.

### *Caractéristiques du ferrofluide*

Les particules de maghémite ainsi obtenues ont un diamètre de l'ordre de 4 à 14 nm et sont globalement sphériques, quoique facétées. La figure 2.1 présente un cliché de microscopie électronique d'un ferrofluide. Comme nous le voyons sur cette figure, les nanoparticules n'ont pas toutes la même taille ; le système est *polydisperse*.
L'analyse de ce cliché permet, comme cela est décrit dans [120], de déterminer la distribution de taille de la dispersion, le plus souvent modélisée par une distribution log-normale, équivalent de la distribution gaussienne pour le logarithme népérien :

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}) \tag{2.1}$$

où $\sigma$, la variance de la distribution sera ici appelée *polydispersité* et où $ln(d_0)$ est la valeur moyenne de $ln(d)$.

A l'issue d'une synthèse "standard", les nanoparticules ont alors généralement une taille moyenne de l'ordre de 7 nm, et une polydispersité proche de 0,4. Nous verrons plus tard qu'une technique de tri en taille permet de réduire la polydispersité. Par ailleurs, nous montrerons dans la partie 2.2.1 que ces particules de maghémite portent un moment magnétique

important, $\mu \approx 10^4 \mu_B$. Enfin, comme nous l'avons évoqué plus haut, la surface de ces particules est tapissée d'ions citrates, ce qui assure la stabilité colloïdale de la dispersion. La fraction volumique $\phi$ de nanoparticules[5] peut alors être déterminée par titration du fer d' un volume connu de ferrofluide.

***Un système en interaction***

La compréhension des propriétés des ferrofluides à l'échelle colloïdale se révèle nécéssaire pour bien appréhender leurs propriétés à l'échelle macroscopique.
A cette échelle, les ferrofluides constituent un système de colloïdes nanométriques en interaction. Le potentiel d'interaction entre colloïdes contient des composantes répulsives qui stabilisent la suspension et des composantes attractives, qui la déstabilisent. Voici les principales composantes du potentiel d'interaction :

– Comme dans toute dispersion, les nanoparticules sont soumises à l'attraction de VAN DER WAALS, qui, dans un système de particules sphériques monodisperses, s'écrit [121] :

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A}{6}\left\{\frac{d^2}{4(r^2-d^2)} + \frac{d^2}{2r^2} + \ln(1-\frac{d^2}{r^2})\right\} \tag{2.2}$$

où $A$ est la constante de HAMAKER, $d$ le diamètre des nanoparticules et $r$ la distance entre deux colloïdes en interaction.

– Les nanoparticules sont également sensibles aux répulsions électrostatiques dues aux ions citrates adsorbés en surface. Ces répulsions sont plus ou moins écrantées par la présence de contre-ions libres dans la dispersion ; la charge électrique pertinente à considérer est donc une charge effective qui prend en compte cet effet d'écrantage. Dans ces conditions, LANDAU et DERJAGUIN ont pu montrer que dans l'approximation de

[5]définie comme le rapport du volume occupé par les particules solides (hors couche de citrate) sur le volume total

DEBYE-HUCKEL, le potentiel électrostatique s'écrit :

$$\frac{U_{elec.}(r)}{k_BT} = \frac{{Z_p}^2 l_B e^{-\kappa(r-d))}}{r(1+\frac{\kappa d}{2})^2} \tag{2.3}$$

où $Z_p$ est la charge effective d'un colloïde, $l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_BT}$ est la longueur de BJERRUM et $\kappa = \sqrt{4\pi \sum_i n_i {z_i}^2}$ est l'inverse de la longueur de DEBYE (avec $z_i$ la charge d'un ion, et $n_i$ sa concentration).

La principale difficulté est alors d'estimer correctement la charge effective $Z_p$ des nanoparticules, et de connaitre sa variation avec la fraction volumique de nanoparticules. Dans [122] les auteurs montrent, par des mesures de conductivité et d'acoustophorèse, que la charge effective $Z_p$ varie avec la fraction volumique $\Phi$ des colloïdes. Nous considèrerons malgré tout ici que la charge effective des nanoparticules est faiblement dépendante de $\Phi$, et nous n'envisagerons que des modulations de sa valeur par la concentration de charges libres du solvant .

– Etant magnétiques, les nanoparticules sont également soumises à l'interaction dipolaire magnétique, interaction anisotrope spécifique aux ferrofluides qui est en moyenne attractive :

$$U_{magn.}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left\{(\vec{\mu_i}.\vec{\mu_j}) - \frac{3}{r^2}(\vec{\mu_i}.\vec{r})(\vec{\mu_j}.\vec{r})\right\} \tag{2.4}$$

où $\mu_0$ est la perméabilité du vide, et $\vec{\mu_i}$ le moment magnétique porté par la particule $i$. Une estimation de l'intensité de cette interaction dipolaire est donc donnée par la valeur du paramètre :

$$\gamma = \frac{\mu_0 \mu^2}{k_BT\overline{r}^3} \tag{2.5}$$

où $\overline{r}$ est la distance moyenne entre nanocolloïdes, liée à la fraction volumique. Nous verrons dans la partie 2.2.1 qu'une mesure expérimentale de ce paramètre est possible via la susceptibilité magnétique de la dispersion.

A température ambiante, l'énergie potentielle des colloïdes est du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique $k_BT$ ; les ferrofluides appartiennent au domaine de la *matière molle*. La stabilité de la dispersion sera alors dictée par la balance entre les interactions attractives et les répulsions électrostatiques.

Une première constatation est que le diamètre $d$ des particules joue un rôle important sur cette balance. Plus la solution est constituée de grosses particules, plus les forces de van der Waals et dipolaires magnétiques tendent à déstabiliser le système. Nous verrons en revanche par la suite, que l'emploi de grosses particules offre d'autres avantages expérimentaux.

Les ferrofluides constituent donc un système de colloïdes nanométriques en interaction dont le potentiel d'interaction est ajustable, d'un potentiel répulsif vers un potentiel attractif, via la concentration de contre ions en solution. Expérimentalement, l'ajustement des répulsions électrostatiques est obtenu par une variation de la concentration d'ions libres en solution $[\mathrm{cit}]_{libre}$ qui modifie la *force ionique* de la dispersion.[6].

Nous nous concentrerons essentiellement ici sur des dispersions pour lesquelles les répulsions électrostatiques dominent les autres interactions, assurant ainsi la stabilité colloïdale. Dans un tel régime, le potentiel d'interaction total entre colloïdes peut être représenté par un potentiel de type YUKAWA,

$$U_{iso}(r) = \frac{U_0}{\kappa r} e^{-\kappa(r-d)} \tag{2.6}$$

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1, un des paramètres de contrôle de la transition vitreuse colloïdale est la fraction volumique de colloïdes. L'étude de la transition vitreuse des ferrofluides nous amènera à employer des ferrofluides concentrés, et donc en forte interaction. D'autre part, la possibilité de varier les répulsions électrostatiques nous permettra de tester l'influence du potentiel d'interaction entre colloïdes sur le passage de la transition vitreuse, et sur les propriétés dynamiques des ferrofluides vitreux.

[6]La force ionique $I$ d'une solution est définie par $I = \sum_i C_i z_i^2$, où $C_i$ est la concentration de l'ion $i$ et $z_i$ sa charge

### 2.1.2 *Les transitions de phase d'équilibre*

#### *Le diagramme de phase colloïdal*

Prétendre à une description physique exhaustive des ferrofluides est évidemment illusoire, puisque ces systèmes complexes sont des dispersions de nanoparticules magnétiques, tapissées d'ions citrates en surfaces, dans un solvant qui contient des contre-ions et des co-ions. Nous adopterons donc le point de vue à un composant (dénommé également "gaz de soluté") en considérant un ferrofluide comme une dispersion de nanoparticules magnétiques chargées (on ne discutera pas ici l'effet de la couche d'ions citrate) dans un solvant considéré comme un continuum, dont la concentration en sel écrante plus ou moins les interactions électrostatiques entre particules. Dans une telle approximation, une dispersion colloïdale diluée s'apparente à un gaz de particules, dont les propriétés physiques dépendent des grandeurs thermodynamiques comme le volume, la densité, la température... Une différence notable avec les systèmes moléculaires est que la pression pertinente à considérer est la *pression osmotique* $\Pi$ de la solution[7], qui traduit l'intensité des répulsions entre nanoparticules.

Tout comme dans le cas des systèmes moléculaires, un changement de température peut engendrer des transitions de phases dans les dispersions colloïdales. Dans le cas des colloïdes chargés, les transitions de phases peuvent également être obtenues en modifiant l'état d'interaction entre colloïdes. Si par exemple la force ionique est augmentée (les répulsions électrostatiques sont davantage écrantées) et les attractions de Van der Waals peuvent produire une condensation du gaz de particules[8]

Ces transitions de phases ont été étudiées dans les ferrofluides par DUBOIS, COUSIN et.

[7] La pression osmotique d'une solution est la surpression due à la présence des nanoparticules chargées en solution

[8] L'application d'un fort champ magnétique extérieur peut également, en modifiant la nature des interactions dipolaires, induire une transition de phase. De petites goutelettes de phases concentrées apparaissent alors et s'allongent dans le sens du champ magnétique. Nous avons pris soin dans cette étude d'utiliser des supsensions monophasiques, en travaillant avec des champs magnétiques inférieurs à ce champ seuil. Ce phénomène est également minimisé lorsque les répulsions entre nanoparticules sont importantes, c'est à dire à basse force ionique

al. [123–125]. Ces auteurs ont déterminé, par observation au microscope optique, les seuils de transition gaz-liquide dans les ferrofluides en variant la force ionique des dispersions, puis, les reportant dans le plan $\Pi - \Phi$ ont ainsi établi la ligne de coexistence. Le diagramme de phase des ferrofluides présente de fortes similarités avec les diagrammes $P - V$ des systèmes moléculaires[9]. Nous avons représenté figure 2.2 le diagramme des phases colloïdal des ferrofluides. Au sommet de la courbe de coexistence (croix noires) une région critique est observée expérimentalement (voir les photos du bas de la figure 2.2), au voisinage de laquelle de larges fluctuations de densité sont observées. Les mesures de diffusion de rayonnement ont permis de mesurer la compresssibilité osmotique des ferrofluides au voisinage de cette région critique et ont confirmé la présence d'une transition de phase du second ordre. Loin de cette région, la transition gaz-liquide est du premier ordre. Les mesures de diffusion de rayonnement permettent également de caractériser la nature du potentiel d'interaction entre nanoparticules. A haute pression osmotique, celui-ci est globalement répulsif (de type Yukawa) alors qu'il est attractif (de type Lennard-Jones) à basse température.

Une application pratique de cette transition liquide-gaz est la technique de "tri en taille", utilisée par les chimistes de notre laboratoire. Il est possible d'induire une condensation d'une partie d'un ferrofluide en ajoutant du sel. La partie liquide, plus riche en grosse particules peut être isolée, et permet de réduire la polydispersité des suspensions. Grâce à cette méthode, nous avons pu utiliser des ferrofluides avec des distibutions de tailles de particules variées.

Enfin, le diagramme des phases montre l'existence d'un état solide[10], à fortes fractions volumiques. Il y a, au regard du diagramme des phases, deux types de transitions vers l'état solide : la première à haute pression osmotique, à partir de l'état fluide (pour lequel le potentiel est globalement répulsif), la seconde à partir de l'état liquide (potentiel attractif). Nous avons étudié ici uniquement le premier type de transition, en utilisant des échantillons soumis à de fortes répulsions électrostatiques.

[9] $\Pi$ est l'équivalent de $P$, $\phi$ l'équivalent de $1/V$

[10] Le terme "solide" désignera dans cette étude les échantillons qui ne coule pas sous l'effet de la gravité.

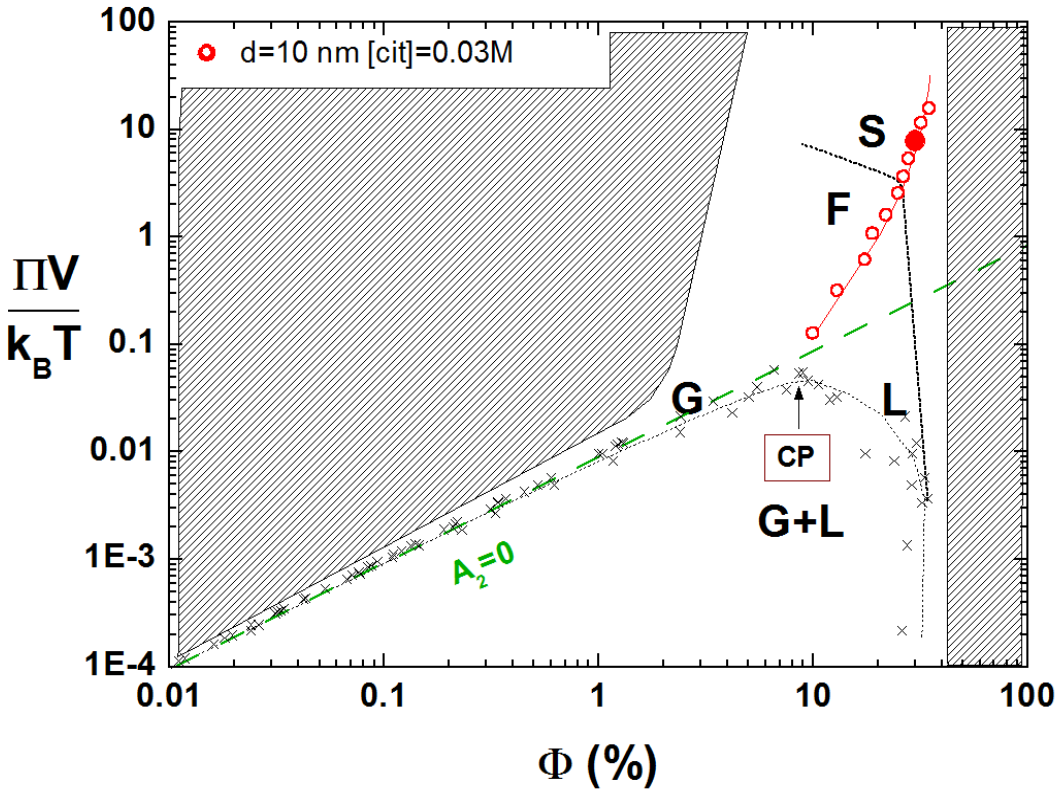
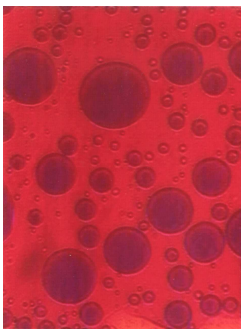
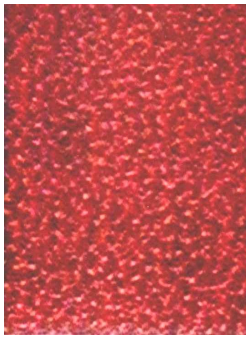


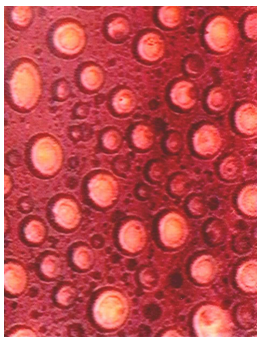

**Diagramme de phase Colloïdal dans le plan (Π – Φ)**



**Gouttes de phases liquides dans une phase gaz**



**Région critique**



**Gouttes de phases gaz dans une phase liquide**

FIG. 2.2 – En haut : diagramme de phase colloïdal des dispersions de nanoparticules de maghémite citratées, dans le plan pression osmotique (Π), faction volumique de nanoparticules ($\phi$). V est le volume moyen d'une nanoparticule. Le symbole (**G**) désigne la phase gaz, **(L)** la phase liquide, **(G+L)** la zone de coexistence gaz-liquide et **(S)** la phase solide, non cristalline. Les croix noires (données extraites de [119]) constituent la courbe de coexistence gaz-liquide, avec un point critique **(PC)** en son sommet. Les lignes pointillées noires sont des guides délimitants les différentes phases. La ligne pointillée verte correspond au gaz parfait de nanoparticules (annulation du second coefficient du viriel $A_2$). Les symboles rouges correspondent au ferrofluide A aux différentes fractions volumiques que nous avons principalement utilisées dans cette étude. Le symbole rouge plein est un ferrofluide vitreux dont nous étudierons les propriétés dynamiques dans le chapitre 3. En bas : clichés de microscopie optique de ferrofluides biphasiques. De gauche à droite : (i) des gouttes de phase liquide dans une phase gaz majoritaire, (ii) la région critique ou d'importantes fluctuations de densité sont observées et (iii) des gouttes de phase gaz dans une phase liquide majoritaire

***La technique de compression osmotique***

Expérimentalement, un ferrofluide peut être mis dans un état précis du diagramme de phase par une technique de compression osmotique, dont un schéma est représenté figure 2.3. Initialement dans un état $\left(\Pi_i ; \Phi_i ; [\mathrm{cit}]_i^{\mathrm{libre}}\right)$, le ferrofluide est introduit dans un boudin formé par une membrane semi-perméable qui est immergé dans une solution de polymère dissous[11], à une force ionique donnée. La membrane est perméable à l'eau et aux ions, mais ni aux polymères ni aux nanoparticules. La fraction massique de polymères, $W = \frac{m^{polymere}}{m^{tot}}$ permet donc d'imposer la pression osmotique $\Pi^{bain}$ du bain de compression, la concentration d'ions libres dans le bain permettant elle d'imposer sa force ionique[12] $[\mathrm{cit}]^{bain}$.

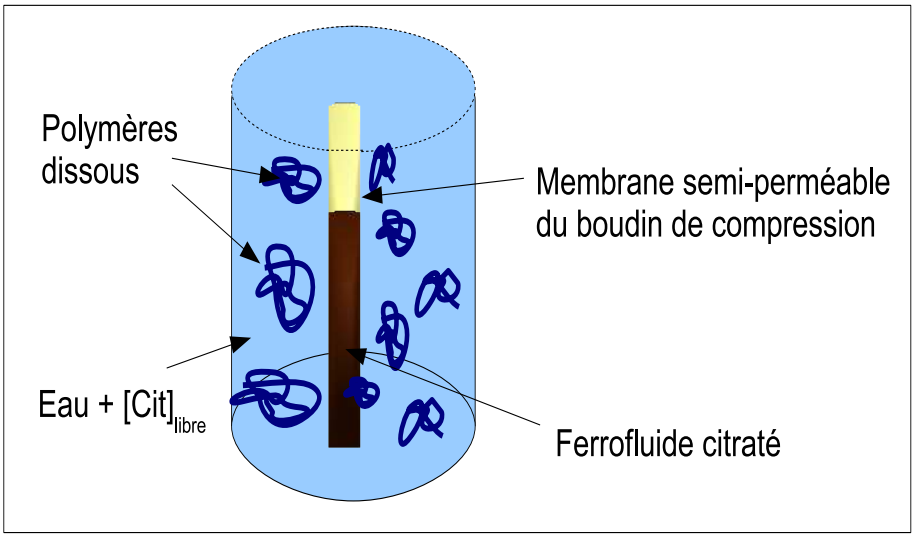



FIG. 2.3 – Schema d'un bain de compression osmotique.

Trois à quatre semaines plus tard, le système a équilibré sa pression osmotique et sa force ionique. Le ferrofluide est sorti de son boudin de compression, et l'on considèrera que son état final vérifie

$$\Pi_f^{ferro} = \Pi^{bain} \text{ et } [\mathrm{cit}]_f^{libre} = [\mathrm{cit}]^{bain}.$$

[11] Nous utilisons du dextran de masse M=500 kg.mol$^{-1}$

[12] Ceci est valable si le volume de ferrofluide initial est petit devant le volume du bain

La fraction volumique du ferrofluide est alors déterminée par dosage du fer.

### 2.1.3 *Un système singulier*

Les ferrofluides constituent un système singulier : tout d'abord, constitués de particules dont la taille nanométrique, ils se situent à la limite basse du domaine colloïdal. Leur synthèse et le contrôle physico-chimique que nous avons présenté permettent par ailleurs de disposer d'un système dont l'état d'interaction est maîtrisé et variable, la portée des répulsions électrostatiques entre nanoparticules étant ajustable par la force ionique de la dispersion. Enfin, le diagramme de phase de ces dispersions présente des analogies fortes avec les systèmes moléculaires.
Les ferrofluides permettent d'étudier deux types de transitions vitreuses distinctes :

- A forte concentration, une transition vers un état macroscopiquement solide est observée. Dans la suite de cette étude, nous étudierons en détail cette transition vitreuse colloïdale des particules nanométriques en forte interaction. Nous verrons que des propriétés originales des ferrofluides permettent de sonder l'ensemble des degrés de liberté structuraux des nanoparticules : leur position et leur orientation.
- A basse température, les dispersions gelées constituent des systèmes désordonnés de moments magnétiques géants en interaction. Nous verrons par la suite que sous cet angle, un ferrofluide (même modérément concentré) présente des analogies fortes avec les verres de spins.

L'objet de la prochaine partie sera notamment de développer les techniques expérimentales qui nous permettront de résoudre la dynamique des nanoparticules (rotation, translation) à l'approche de la transition vitreuse colloïdale et de leur moment magnétique, à haute et basse température.

## 2.2 Les degrés de liberté

Nous verrons dans cette partie que l'ensemble des degrés de liberté (magnétiques et structuraux) des nanoparticules peuvent être sondées. Dans une première sous-partie (§2.2.1), nous étudierons les propriétés magnétiques des nanoparticules. Nous verrons que la mesure de l'aimantation d'une dispersion diluée permet d'avoir accès à la distribution de taille des particules. Nous discuterons brièvement de l'anisotropie magnétique de ces particules et de son origine, puis nous montrerons que le mécanisme de rotation du moment magnétique dépend de l'ordre de grandeur de cette anisotropie. Dans une seconde sous-partie (§2.2.2), nous traiterons des degrés de liberté structuraux des nanoparticules. Nous montrerons que les techniques de diffusion de rayonnement statiques donnent accès à l'organisation moyenne des particules dans la dispersion. La technique de Spectroscopie de Corrélation de Photons X (XPCS) sera par la suite présentée et nous montrerons qu'elle renseigne quant à la dynamique collective des particules à l'échelle du vecteur de diffusion $q$. Enfin, nous introduirons les propiétés d'anisotropie optique des nanoparticules. Nous verrons que l'application d'un champ magnétique entraine une orientation des nanoparticules qui engendre une biréfringence dans la dispersion. Nous présenterons les mesures statiques et dynamiques de biréfringence et montrerons que cette dernière donne accès au temps caractéristique de rotation des nanoparticules.

### 2.2.1 *Les degrés d'orientation magnétique*

A l'issue de la synthèse chimique décrite précédemment, nous obtenons une dispersion de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur. Les propriétés magnétiques du ferrofluide sont alors dictées par celles des nanoparticules magnétiques qui le constituent. Le magnétisme des nanoparticules est un sujet très riche, qui constitue un axe de recherche à lui seul[13]. Nous nous contenterons ici de quelques éléments sur le magnétisme de nos nano-objets.

[13]Le lecteur interessé trouvera une revue assez récente ici [126, 127]

***Les nanoparticules synthétisées***

Des expériences de diffraction de rayons X permettent d'affirmer que ces nanoparticules synthétisées sont des nanocristaux de maghémite, d'un diamètre $d_{RX}$ variant de 4 à 15 nm. La maghémite cristallise sous la structure spinelle inverse, structure cubique lacunaire qui possède un sous-réseau de sites tétraédriques (A) et un sous-réseau de sites octaédriques (B). En dessous d'une température d'ordre[14], les interactions entre atomes d'un même type de sites privilégient un ordre ferromagnétique (cela pour chacun des sous réseaux), alors que les interactions inter-sites privilégient elles un ordre antiferromagnétique. Comme les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation, il n'y a pas compensation et le système total possède une aimantation bien définie. Globalement, un tel comportement est dit *ferrimagnétique*, (voir la Fig.2.4).

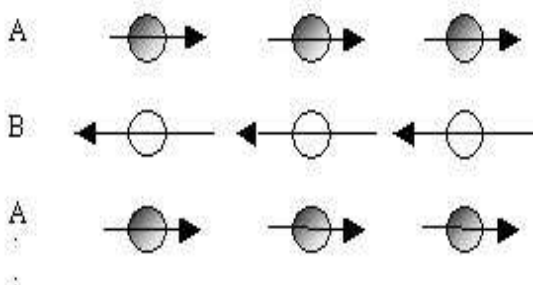



FIG. 2.4 – Représentation schématique d'un réseau de spin dans un matériau ferrimagnétique

Dans un matériau ferrimagnétique massif, comme dans ceux ferromagnétiques, les interactions d'échanges entre moments entrainent l'apparition de domaines magnétiques, séparés par des parois de BLOCH. La taille de ces domaines est imposée par une balance entre énergie d'échange et une énergie d'anisotropie volumique. Elle dépend notamment du type de matériau considéré. Pour la maghémite, la taille des parois de Bloch est superieure à 20 nm [128]. Comme les nanoparticules considérées ici auront toujours une taille inférieure à ce diamètre critique, chacune de nos particules peut donc être considérée en première approximation

[14]La température de Curie $T_c$, qui vaut 695˚C pour la maghémite à l'état massif

comme un monodomaine magnétique[15]. Chaque nanoparticule porte donc un moment magnétique $\vec{\mu}$, dirigé dans une direction de facile aimantation $\vec{n}$ et dont la norme est proportionnelle au volume V de celle-ci, et à l'aimantation à l'intérieur de la particule, $m_s$ :

$$\vec{\mu} = m_s V.\vec{n} \tag{2.7}$$

Pour les nanoparticules de maghémite utilisées ici, $m_s \approx 3.10^5 A/m$

***L'aimantation d'un ferrofluide à température ambiante***

Considérons un ferrofluide en phase liquide, dont la fraction volumique de colloïdes est faible (expérimentalement, inférieure au pour cent) à température ambiante, en absence de champ magnétique extérieur.
D'un point de vue magnétique, nous avons un ensemble de moments magnétiques qui n'interagissent pas entre eux, sensibles à l'agitation thermique et donc désordonnés. L'aimantation globale de la dispersion est alors nulle. Si l'on applique un champ magnétique exterieur uniforme $\vec{H}$, l'hamiltonien $\mathscr{H}$ du système s'écrit

$$\mathscr{H} = -\vec{M}.\vec{H} \tag{2.8}$$

où $\vec{M}$ est l'aimantation du système, reliée à la direction moyenne des moments magnétiques. L'aimantation du système peut se calculer dans le cadre de la mécanique statistique [130] de la même manière qu'un système paramagnétique ; comme les moments mis en jeu sont importants, on parle de *paramagnétisme géant*

$$M = M_s \mathscr{L}_1(\xi) \tag{2.9}$$

$$\xi = \frac{\mu_0 \vec{\mu}.\vec{H}}{k_B T} \tag{2.10}$$

avec $\mathscr{L}_1(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{(\xi)}$ la première fonction de LANGEVIN et $M_s$, l'aimantation à saturation de la dispersion.

[15]La limite de l'approximation monodomaine vient ici du déséquilibre des interactions d'échange des spins se trouvant au voisinage de la surface des nanoparticules [126, 129]

Ce calcul est valable dans le cas idéal où les moments magnétiques sont tous identiques, autrement dit si le système est monodisperse. Dans un cas plus général, si la dispersion en taille est décrite par l'équation 2.1, l'aimantation moyenne de la dispersion se calcule de la même manière que précédemment, en ajoutant une pondération par la distribution de taille P(d).

$$M = M_s \frac{\int_0^\infty d^3 \mathscr{L}_1(\xi(d)) P(d) \mathrm{d}d}{\int_0^\infty d^3 P(d) \mathrm{d}d} \tag{2.11}$$

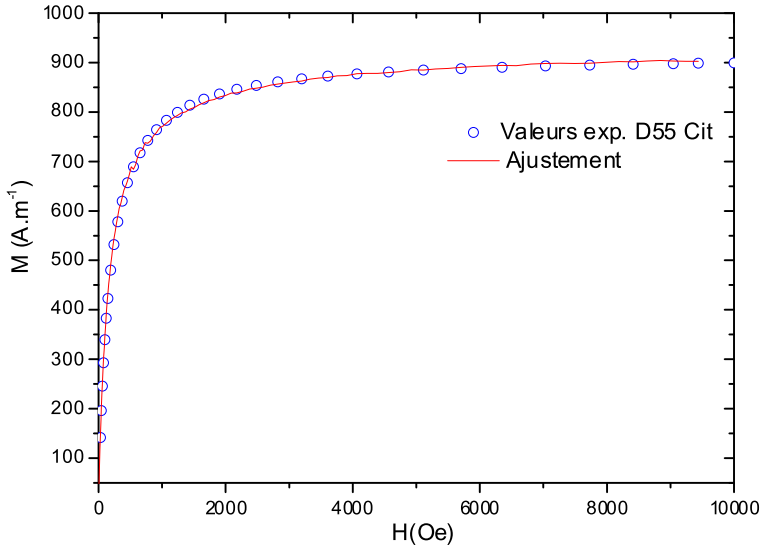



FIG. 2.5 – Courbe d'aimantation du ferrofluide A ($\Phi = 0.3\%$, $[\mathrm{cit}]_{libre} = 0.03M$) à température ambiante. L'ajustement des points expérimentaux par l'équation (2.11) donne les paramètres $d_0$=9.5 nm ; $\sigma$=0.35

La figure 2.5 est une courbe d'aimantation du produit A à une faible fraction volumique (voir tableau 2.1), obtenue avec un magnétomètre vibrant standard. Comme cela est fait dans [120, 131], l'ajustement de la courbe expérimentale par l'équation (2.11) permet d' estimer la taille moyenne $d_0$ des nanoparticules, ainsi que la polydispersité $\sigma$ des nanoparticules.
Dans ce régime dilué à faible concentration, la mesure de la susceptibilité magnétique $\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H\to 0}$ permet en outre d'estimer le paramètre d'interaction dipolaire $\gamma$ défini dans la partie (2.1.1), grâce à la relation :

$$\gamma = 3\chi_0 \tag{2.12}$$

Comme $\gamma$ est proportionnel à $\phi$, le paramètre pertinent pour comparer l'intensité des interactions dipolaires est $\gamma/\phi$. Les paramètres $d_0$, $\sigma$ et $\gamma/\phi$ des ferrofluides que nous avons utilisé

sont présentés tableau 2.1

| *Nom du ferrofluide* | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| $d_0$ *(nm)* | 9.5 | 7 | 9 | 8.5 |
| $\sigma$ | 0.35 | 0.35 | 0.25 | 0.35 |
| $\gamma/\phi$ | 56 | 33 | 34 | 44 |

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques magnétiques des nanoparticules utilisées dans cette étude

Cependant, lorsque la fraction volumique de nanoparticules augmente, les interactions magnétiques entre nanoparticules ne sont plus négligeables et la relation 2.12 n'est plus vérifiée. Nous avons représenté Fig. 2.6 l'évolution de la susceptibilité en fonction du paramètre d'interaction dipolaire $\gamma$. Une déviation à la loi linéaire est observée, mais toutes les susceptibilités mesurées suivent une courbe maîtresse, traduisant le fait que la susceptibilité ne dépend que du paramètre $\gamma$.

Une autre valeur peut être extraite de la courbe d'aimantation : l'aimantation à saturation $M_s$ de la dispersion. Cette aimantation s'écrit $M_s = m_s\Phi$ et l'on trouve alors systématiquement une valeur de $m_s$ inferieure à $\overline{m_s}$, l'aimantation de la ferrite massive, à cause des défauts magnétiques de la nanostructure du grain, principalement en surface [120]. Les évidences expérimentales et théoriques d'un état désordonné des spins de surface de ces nanoparticules sont nombreuses :

- Dans [129], KODAMA et BERKOWITZ proposent un modèle pour expliquer ces anomalies de l'aimantation en supposant qu' une couche de surface des nanoparticules est dans une phase verre de spin.
- Dans [133], GAZEAU et. al. montrent par des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons que les spins de surface, fluctuants à haute température, se figent dans un état désordonné à basse température.
- Cet état désordonné de surface donne lieu à basse température à une contribution spéci-

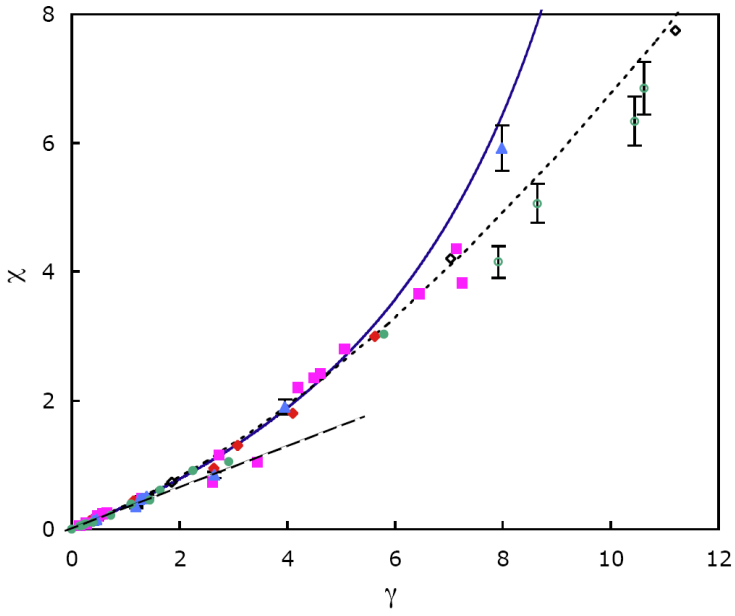



FIG. 2.6 – Extrait de [132]. Susceptibilité magnétique de ferrofluides variés (d, $\sigma$, $\phi$) en fonction du paramètre d'interaction dipolaire $\gamma$. Losanges pleins : échantillons de maghémite ; carrés pleins : échantillons de ferrites de cobalt ; cercles pleins : échantillons de maghémite de polydispersité réduite ; cercles vides : échantillons solides de maghémite de polydispersité réduite ; triangles pleins : détermination pour des ferrites en solution à partir d'expériences de diffusion de neutrons ; ligne continue : modèle de champ moyen ; pointillés : modèle dérivé du "mean spherical model" ; tirets : approximation linéaire de l'éq. 2.12, valable pour des faibles valeurs du paramètre d'interaction dipolaire

fique à $m_s$ [134] et à un élargissement des raies de résonnance ferromagnetique [135]. La recherche actuelle sur les états de surfaces des nanoparticules magnétiquess et ses conséquences sur leurs propriétés magnétiques est encore en plein développement. Notons cependant que depuis de nombreuses années un lien est suggéré entre ce désordre des spins de surface et l'anisotropie magnétique des nanoparticules dont il va maintenant être question.

***L'anisotropie magnétique des nanoparticules***

Chaque nanoparticule de maghémite porte un moment magnétique $\vec{\mu}$ dirigé selon une direction de facile aimantation. La maghémite, comme nous l'avons dit précédemment cristallise dans une structure cubique ; on s'attend donc à priori à un système qui possèderait trois axes d'anisotropie magnétique, liés aux axes du cristal. Pourtant, de nombreuses expériences sur les nanoparticules de maghémite convergent vers l'existence d'une anisotropie uniaxiale.

- Dans [135], GAZEAU et. al. montrent par des mesures de résonnance ferromagnétique que les particules de maghémite possèdent une anisotropie magnétique uniaxiale, positive. Leurs résultats démontrent une origine surfacique à cette anisotropie.
- Dans [136], des mesures de susceptibilité AC montrent que l'anisotropie de surface domine celle de volume.
- Dans [137], la dépendance du champ d'irréversibilité en fonction de la taille des particules appuie également l'hypothèse d'une anisotropie d'origine surfacique pour des nanoparticules à base de ferrites de cuivre et de nickel, et une méthode pour estimer leur énergie d'anisotropie est donnée.

L'origine surfacique de l'anisotropie magnétique, proposée en premier par NÉEL en 1954, semble donc être un fait expérimental avéré pour les nanoparticules de maghémite que nous considèrerons ici. Son origine semble liée au désordre des spins de surface et est donc dépendante de la forme des nanoparticules[16]. [127, 138]. On définit alors la constante d'anisotropie

[16] Pour une particule parfaitement sphérique, un raisonnement géométrique montre que l'anisotropie de surface doit être nulle

surfacique comme

$$E_a = K_s S \tag{2.13}$$

S étant la surface moyenne d'une nanoparticule. Pour des nanoparticules de maghémite d'un diamètre d'environ 10 nm, la constante d'anisotropie de surface vaut [135] 2,7.$10^{-5} J.m^2$ à 3,5K

***Le mécanisme de rotation du moment magnétique***

Supposons dans un premier temps que le grain magnétique est mécaniquement bloqué dans une matrice solide[17]. L'anisotropie magnétique se traduit, d'un point de vue énergétique, par l'existence d'une barrière d'énergie d'anisotropie $E_a$ qui favorise l'orientation du moment magnétique selon l'axe de facile aimantation. A l'équilibre à une température T, l'orientation du moment magnétique fluctue dans un cône autour de cette direction. La bascule d'une orientation à l'autre le long de l'axe se produit avec un temps caractéristique $\tau$ qui s'écrit en première approximation :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \tag{2.14}$$

avec, $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s. C'est le processus de NÉEL de relaxation du moment magnétique. Ce mécanisme d'orientation du moment magnétique est donc dicté par l'ordre de grandeur du rapport :

$$\sigma = \frac{E_a}{k_B T} \tag{2.15}$$

Si ce rapport est petit ou de l'ordre de l'unité, l'orientation du moment magnétique pourra être décorrélée de celle de l'axe d'anisotropie de la nanoparticule : on parle alors de *superparamanétisme*. En présence d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique s'oriente indépendamment de la nanoparticule.

Si par contre, ce rapport est grand devant un, il faudra appliquer un champ magnétique supérieur au champ d'anisotropie de la nanoparticule ($H_a = \frac{1}{2}\frac{E_a}{m_S V}$) pour faire tourner le moment

[17] C'est le cas par exemple à basse température lorsque le solvant est gelé

magnétique. Ceci donne lieu à des phénomènes d'hystérésis.

Cependant, les nanoparticules étant dispersées dans un liquide, un autre phénomène participe à l'orientation du moment magnétique : l'orientation de la nanoparticule elle-même. Si $E_a >> k_BT$, ces degrés de liberté suppriment les effets d'hystérésis et permettent l'orientation mécanique de la nanoparticule. La direction du moment magnétique est alors rigidement liée à celle de l'axe d'anisotropie magnétique : on parle dans ce cas de *dipôle rigide*. En présence d'un champ magnétique extérieur, l'orientation du moment magnétique s'accompagne d'une rotation de la nanoparticule : ce processus est parfois qualifié de *superparamagnétisme extrinsèque*.
Pour les nanoparticules de maghémite dont nous parlerons exclusivement ici, cette énergie l'anisotropie a été quantifiée [139] : $E_a \approx 2k_BT$. Dans ce cas, le couplage du moment magnétique à l'axe d'anisotropie est plus « mou », mais permet malgré tout une orientation mécanique des nanoparticules en phase liquide. Pour simplifier nos raisonnements, nous ferons ici l'hypothèse du « dipôle rigide »pour la maghémite, qui n'est en fait rigoureusement valable que si $E_a >> k_BT$.

### 2.2.2 *Les degrés de liberté structuraux des nanoparticules*

#### *Les degrés de liberté de position, la dynamique de translation*

Les techniques de diffusion de rayonnement, qui se sont apparues au $20^e$ siècle, sont désormais des outils majeurs en physique de la matière condensée, car elles permettent d'avoir accès àla géométrie et la taille des particules constituant une dispersion, la structure locale de ces dispersions et parfois même leur dynamique. Le phénomène de diffusion traduit une interaction matière-rayonnement, interaction qui est spécifique au type de rayonnement utilisé (lumière visible, rayons X, neutrons…). Selon la technique, on sonde différentes échelles spatiales et temporelles. Cependant, pour toutes ces techniques, le principe d'une expérience de diffusion est analogue et il est donc possible de développer un formalisme général pour le décrire. Nous nous contenterons dans un premier temps d'esquisser un tel formalisme, de

nombreux ouvrages [140–143] étant disponibles pour de plus amples détails. La suite de cette partie sera consacrée à montrer que les expériences menées, de diffusion statique aux petits angles de neutrons (SANS[18]) ou de rayons X (SAXS[19]) permettent de caractériser notamment la forme des nanoparticules, la structure des dispersions et leur régime d'interaction. Nous montrerons enfin que la technique de spectroscopie de photons X cohérents (XPCS) est un moyen de mesurer la dynamique de translation des nanoparticules, en régime concentré.

a) *Principes de la diffusion de rayonnement*

De manière générale, le principe d'une expérience de diffusion consiste à envoyer un rayonnement incident sur l'échantillon et à analyser le rayonnement diffusé par celui-ci. Le processus à l'origine de la diffusion dépend de l'interaction entre le rayonnement incident et la matière qui constitue l'échantillon. Dans le cas de la diffusion de neutrons, il s'agit de l'interaction neutron-noyaux (l'interaction forte). Dans le cas de la diffusion de rayons X, il s'agit de l'interaction électromagnétique entre les rayons X et le cortège électronique des atomes de l'échantillon.

En toute rigueur, la radiation incidente présente le double aspect onde-corpuscule et un traitement consciencieux de la diffusion devrait être mené dans le cadre général de la mécanique quantique. Nous nous permettrons cependant, une analyse en mécanique ondulatoire de ce phénomène, en décrivant le rayonnement incident par une onde plane :

$$\vec{E_i}(\vec{r},t) = \vec{E_0} e^{i(\vec{k_i}.\vec{r}-\omega t+\delta)} \tag{2.16}$$

où $\vec{E_0}$ est le vecteur dont la norme traduit l'amplitude de l'onde incidente et dont la direction traduit la polarisation de celle-ci, $\vec{k_i}$ étant le vecteur d'onde de l'onde incidente, traduisant sa direction de propagation, et $\omega$ sa pulsation. L'onde plane incidente est alors diffractée par les éléments diffusants de l'échantillon. Chaque diffuseur ponctuel [142] émet, dans toutes les directions de l'espace, une onde sphérique déphasée par rapport à l'onde incidente et dont l'amplitude $|\vec{E_s}|$ dépend de la distance $R$ entre le diffuseur et le détecteur (voir Fig.2.7), et de la *longueur de diffusion* $b$ du diffuseur[20]. L'ordre de grandeur de $b$ est de quelques $10^{-12}$ cm

[18]Small Angle Neutrons Scattering

[19]Small Angle X-ray Scattering

[20]Dans le cas de la diffusion de neutrons, $b$ est le paramètre d'impact de la collision neutron-noyau

dans le cas de la diffusion de neutrons. Pour la diffusion de rayons X, cette grandeur est proportionnelle au nombre d'électrons $N_{e^-}$ (et donc au numéro atomique de l'atome considéré) : $b = N_{e^-} b_{e^-}$ où $b_{e^-}$=0.282 $10^{-12}$ cm est la longueur de diffusion d'un électron.

$$|\vec{E_s}| = \frac{b}{R}|\vec{E_0}| \tag{2.17}$$

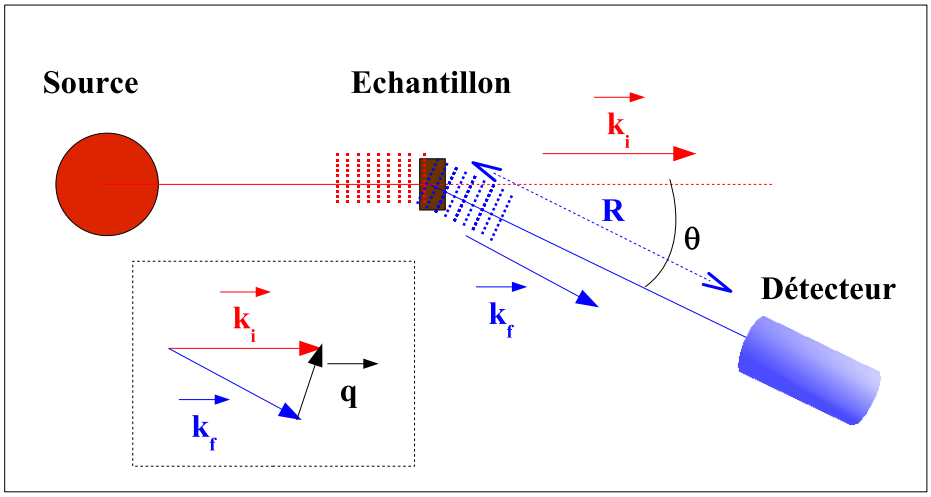



FIG. 2.7 – Principe simplifié d'une expérience de diffusion de rayonnement

Pour un ensemble de N diffuseurs ponctuels, il faut sommer les ondes diffusées par chaque diffuseur ponctuel. L'intensité totale en un point s'écrit comme le module carré de la somme de toutes les ondes diffusées :

$$I_{coh}(q,t) = \frac{I_i}{R^2} \sum_{i,j}^{N} \left\langle b_i b_j e^{-i\vec{q}.(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \tag{2.18}$$

où $I_i$ est l'intensité du rayonnement incident, $\vec{k_f}$ le vecteur d'onde de l'onde diffusée et $\vec{q} = \vec{k_f} - \vec{k_i}$ le vecteur de diffusion (voir Fig. 2.7). Dans le cas de la diffusion *élastique*, la norme du vecteur d'onde est conservée ($|\vec{k_f}| = |\vec{k_i}|$) et celle du vecteur de diffusion s'écrit donc : $q = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\frac{\theta}{2})$ (voir Fig.2.7). La somme est réalisée sur tous les diffuseurs de l'échantillon. Les crochets représentent une moyenne d'ensemble. L'intensité diffusée est proportionnelle à l'intensité incidente et à l'angle solide sous lequel l'échantillon est vu en un point du

détecteur. Il est donc plus aisé de considérer la section efficace différentielle totale de la diffusion, $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q,t)$, au lieu de l'intensité.

Si tous les diffuseurs de notre échantillon sont strictement identiques ($b_i = \langle b \rangle$ quelque soit i), les ondes réémises présentent entre elles une relation de phase définie. En un point situé loin de l'échantillon, toutes ces ondes interfèrent : c'est ce qu'on appelle la diffusion cohérente.

Supposons maintenant que les longueurs de diffusion fluctuent de manière aléatoire de site en site, autour d'une valeur moyenne : $b_i = \langle b \rangle + \delta b_i$. On peut alors schématiser le système en considérant que chaque site est occupé par 2 diffuseurs spatialement confondus :

- un diffuseur ayant une longueur de diffusion $\langle b \rangle$. Cet ensemble réémet des ondes en phase qui interfèrent, de manière identique au cas précédent.
- un diffuseur ayant une longueur de diffusion $\delta b_i$ qui varie de façon aléatoire de site en site, donc sans aucune corrélation entre les valeurs de $\delta b$ sur 2 sites différents ($\langle \delta b_i \delta b_j \rangle = \delta_{ij} \langle \delta b \rangle^2$).

De ce fait, les phases des ondes réémises par ces diffuseurs sont elles aussi aléatoires et, comme pour la lumière issue de 2 sources incohérentes, ne donnent pas d'interférences. L'intensité résultante est dans ce cas la somme des intensités, c'est-à-dire la somme des carrés des amplitudes : c'est *la diffusion incohérente*. Bien que son évolution temporelle puisse rendre compte de la dynamique individuelle de chaque diffuseur considéré isolément, nous ne la considèrerons pas dans cette étude.

Suivant ce raisonnement, la section efficace différentielle cohérente s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh}(q,t) \propto \sum_{i,j}^{N} \langle b \rangle^2 \left\langle e^{-i\vec{q}.(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \tag{2.19}$$

L'intensité cohérente, nous l'avons vu, correspond aux interférences entre différents diffuseurs. Elle traduit donc la structure de la dispersion et est un moyen de sonder les degrés de liberté de position des éléments diffusants dans la dispersion. Nous verrons également par la suite que la mesure de ses fluctuations temporelles, reliées aux fluctuations de densité, permet de sonder la dynamique de translation du système. Nous nous concentrerons cependant dans un premier temps sur le cas de la diffusion *statique,* indépendante du temps, en montrant comment extraire le facteur de structure du rayonnement diffusé de manière cohérente.

b) *Diffusion statique : le cas des dispersions colloïdales*

Dans une expérience de diffusion de rayonnement, deux échelles de temps sont à considérer. La première est imposée par le temps caractéristique $\tau_0$ des particules dans la dispersion. La seconde est le temps expérimental T d'acquisition de l'intensité. Dans le cas où le temps T est très grand devant le temps de relaxation du système, le système peut être considéré comme stationnaire à l'échelle de temps de l'expérience. La mesure de l'intensité est donc une moyenne temporelle :

$$I_s(q) = \langle I_s(q,t) \rangle_{T>>\tau_0} \tag{2.20}$$

Dans le cas où le volume de diffusion $V$ est occupé par une dispersion colloïdale, les particules occupent une fraction du volume de diffusion $\phi V$, le reste du volume $(1-\phi)V$ étant occupé par le solvant. Il est alors pratique de se placer dans le cadre d'une approximation biphasique en séparant la contribution due aux particules (avec la longueur de diffusion $b_p$) et celle due au solvant dans l'intensité diffusée (longueur de diffusion $b_s$). Dans cette approximation [144], la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh}$ s'écrit, en introduisant la densité spatiale de particule $n_p = \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r_i})$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh} = (\Delta\rho)^2 \int\int \left\langle n_p(\vec{r_1}) n_p(\vec{r_2}) e^{i\vec{q}.(\vec{r_2}-\vec{r_1})} \right\rangle d^3r_1 d^3r_2 \tag{2.21}$$

où $(\Delta\rho)^2 = (\frac{b_p}{V} - \frac{b_s}{V})^2$ est appelé *le contraste* de la dispersion et fait intervenir la différence des densités volumiques des longueurs de diffusion. L'intensité diffusée est donc proportionnelle au contraste, et une technique courante consiste à modifier la composition du solvant (en changeant d'isotope dans le cas de la diffusion de neutrons) pour augmenter ou diminuer la contribution des particules au signal. C'est ce qu'on appelle *la variation de contraste*[21].

Exprimée sous cette forme, l'intensité diffusée apparaît comme une transformée de Fourier des corrélations de densité. Un cas particulier intérressant consiste à examiner le cas des colloïdes sphériques, pour lequel les contributions *intraparticulaires* et *interparticulaires* aux corrélations de densité peuvent être séparées, en décomposant chaque vecteur $\vec{r}$ par rapport

[21] Notons également que pour la diffusion de rayons X, les longueurs de diffusion $b_i$ dépendent de l'énergie. Une technique employée consiste donc aussi à changer l'énergie du faisceau incident

aux positions des centres de masse $\vec{r_c}$ : $\vec{r} = \vec{r_c} + \vec{\mathscr{R}}$, $\vec{\mathscr{R}}$ étant le vecteur joignant le centre de masse de la particule à l'élément diffusant considéré (la densité de centres diffusant à l'intérieur de la particule est appelée $n(\mathscr{R})$). Cette situation s'applique dans notre cas, les nanoparticules d'un ferrofluide étant grossièrement sphériques. On montre alors dans cette approximation que l'intensité diffusée peut se décomposer en produit de deux termes, le facteur de forme $P(q)$ et le facteur de structure $S(q)$ :

$$I(q) = \frac{1}{V}\frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh}(q) = (\Delta\rho)^2 \phi V_w P(q) S(q) \tag{2.22}$$

$$P(q) = \left| \frac{1}{V_w} \int n(\mathscr{R}) e^{-i\vec{q}.\vec{\mathscr{R}}} d^3\vec{\mathscr{R}} \right|^2 \tag{2.23}$$

$$S(q) = 1 + n \int g(\vec{r}) e^{i\vec{q}.\vec{r}} d^3\vec{r} \tag{2.24}$$

Le facteur de forme $P(q)$ décrit les corrélations de position intraparticulaires et renseigne sur la structure interne des particules. Le facteur de structure S(q) est lui relié aux corrélations interparticulaires, et s'exprime (à des constantes additives et multiplicatives près) comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire introduite au Chapitre 1. Une décomposition de l'intensité diffusée en produit du facteur de forme et du facteur de structure est reporté Fig. 2.8.

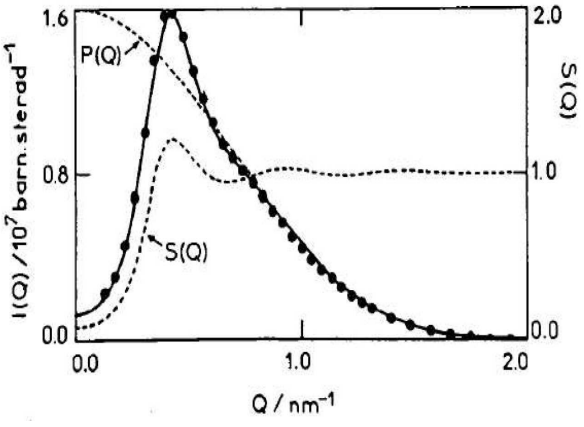



FIG. 2.8 – Intensité diffusée I(q) (cercles pleins) et sa décomposition en produit du facteur de forme P(q) (multiplié par $(\Delta\rho)^2\phi V_w$) et du facteur de structure S(q). Extrait de [145]

c) *Facteurs de forme et facteurs de structure*

Dans un ferrofluide très dilué, les nanoparticules sont dans un régime de très faible interaction et l'hypothèse d'un modèle de type gaz parfait est envisageable pour décrire la dispersion. Dans ce cas, le facteur de structure est constant et égal à l'unité, et l'intensité diffusée est proptionnelle au facteur de forme P(q). D'autre part, nous pouvons considérer, au vu des clichés de microscopie TEM, que l'approximation des particules sphériques est acceptable.
Dans l'approximation des particules sphériques, l'expression 2.23 peut se calculer et l'on obtient :

$$P(q) = \left| 3\frac{sin(qd/2) - (qd/2)cos(qd/2)}{(qd/2)^3} \right|^2 \tag{2.25}$$

Un ajustement du facteur de forme permet donc de déterminer la taille des particules sphériques. D'autre part, il est visible sur l'équation 2.25 que la limite en $q = 0$ du facteur de forme est égale à un. A ce vecteur d'onde l'intensité diffusée (cf Eq. 2.22) est alors proportionnelle au volume $V_w$ des particules et constitue un autre moyen de déterminer la taille des particules, si l'on connait le contraste de la dispersion et sa fraction volumique.
On peut églement montrer que pour des particules sphériques, la limite à très petits angles du facteur de forme $P(q)$ s'écrit :

$$P(q \to 0) \sim e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \approx 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \tag{2.26}$$

où $R_g$ est le rayon de gyration des particules.

Il nous faut en revanche considérer la polydispersité en taille des nanoparticules, de largeur non négligeable. Dans ce cas, l'intensité diffusée par une assemblée polydisperse est la somme des intensités de chaque type de particule de diamètre $d$, pondérée par la distribution de taille des nanoparticules. On peut alors montrer que les comportements asymptotiques du facteur de forme ne sont pas modifiés, mais que les valeurs des rayons $R_g$ et $R_W$ sont des moments d'ordre élevé de la distribution de taille. L'allure du facteur de forme est également modifiée par la polydispersité : la figure 2.9 présente le facteur de forme calculé dans l'hypothèse de nanoparticules sphériques monodisperses de diamètre $d = 10$ nm, comparée à une courbe expérimentale sur le ferrofluide A dont la polydispersité en taille est ($d = 10$ nm, $\sigma = 0.3$).

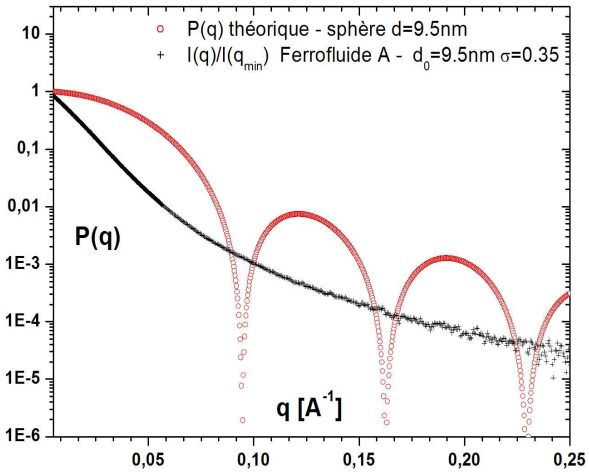



FIG. 2.9 – Comparaison d'un facteur de forme calculé dans l'hypothèse d'une dispersion monodisperse de sphères de rayon d=9.5 nm, avec le facteur de forme expérimental d'un ferrofluide polydisperse. L'obtention du facteur de forme expérimental sera discuté dans le texte.

Lorsque le ferrofluide n'est plus dilué, la présence d'interactions structure la dispersion. Le facteur de structure de la dispersion est relié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire g(r), qui représente la densité de probabilité de trouver une particule à la distance r d'une particule placée en $r = 0$. Le vecteur de diffusion $q_{max}$ pour lequel S(q) est maximal est relié à la distance la plus probable entre nanoparticules, $d_{mp}$. Pour une dispersion homogène, cette grandeur s'identifie avec la distance moyenne entre nanoparticules $\bar{r}$, qui peut se déduire de la fraction volumique ($\phi = V_p/\bar{r}^3$),

$$d_{mp} = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{2.27}$$

On peut également relier, aux petits vecteurs de diffusion, le comportement du facteur de structure aux grandeurs thermodynamiques de la dispersion. Il est ainsi possible de calculer la *compressibilité isotherme* $\chi_T$ de la dispersion :

$$S(0) = \chi_T = \frac{k_B T}{V_w} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \Pi} \right)_T \tag{2.28}$$

A faible fraction volumique, le développement limité de la pression osmotique permet de déterminer l'écart au comportement gaz parfait de la dispersion : c' est le développement du

viriel.

$$\frac{1}{S(0)} \approx 1 + 2\frac{A_2}{V_w}\phi + o(\phi^2) = 1 + \kappa_T\phi + o(\phi^2) \tag{2.29}$$

où $A_2$ est le $2^e$ coefficient du viriel. Le signe de $A_2$ permet de caractériser le caractère, répulsif ($A_2 > 0$) ou attractif ($A_2 < 0$), du potentiel d'interaction. Certains auteurs préfèrent utiliser le coefficient sans dimension $\kappa_T = 2A_2/V_w$ qui permet de quantifier l'intensité des interactions. Plus un système est soumis à des répulsions intenses, plus $\kappa_T$ est grand. Notons cependant que le développement du viriel n'est plus valable à haute fraction volumique, i.e. pour des systèmes en très forte interaction. Des interactions à plusieurs corps ($> 2$) doivent alors être prises en compte.

d) *Diffusion de neutrons et de Rayons X aux petits angles*

Bien que le principe d'une expérience de diffusion de rayonnement soit identique quelle que soit la technique utilisée, les moyens expérimentaux mis en oeuvre diffèrent s'il s'agit d'une expérience de diffusion de lumière, de neutrons ou de rayons X. Economique et facilement utilisable, la diffusion de la lumière visible a cependant du être écartée dans notre cas à cause de la faible transmission de nos échantillons à ces longueurs d'ondes (nos échantillons sont bruns ou noirs et donc fortement absorbants). D'autre part, la taille des particules et la distance moyenne entre particules sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces distances ne peuvent pas être sondées en diffusion de lumière visible. Les techniques de diffusion que nous avons retenues sont donc la diffusion de neutrons et la diffusion de rayons X.

La diffusion de neutrons recquiert de lourds moyens techniques que seule une vingtaine d'installations dans le monde permettent. Une des principales difficultés réside dans l'obtention d'un faisceau de neutrons de longueur d'onde bien définie. Les sources de neutrons sont de deux types : celles à spallation, pour lesquelles les neutrons sont produits après une collision proton-matière, dans un accélérateur. Un autre type de production de neutrons est obtenu à la suite du processus de fission dans un réacteur nucléaire. Nous avons eu accès, dans ce travail, aux installations du Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA, Saclay) qui utilise la deuxième méthode.

Les neutrons produits par la fission dans le réacteur sont ensuite thermalisés par un réservoir d'eau lourde à 20K et l'utilisation d'un monochromateur permet par la suite d'améliorer la dispersion en longueur d'onde du faisceau incident. Lors des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles que nous avons réalisées au LLB, sur le spectromètre PAXY, nous avons utilisé deux configurations différentes du couple (longueur d'onde ; distance échantillon-détecteur) : ($\lambda$=6 Å ; 2m) et ($\lambda$=10 Å ; 5m) avec une précision relative $\Delta\lambda/\lambda \approx 10\%$. Ceci nous a permis de balayer la gamme de vecteurs d'onde : $q \in$[0.005Å$^{-1}$-0.2Å$^{-1}$]. La collimation du faisceau est réalisée par un ensemble de guides (dans des enceintes sous vide). Le faisceau de neutrons incidents, qui a alors une section de l'ordre du cm$^2$ atteint l'échantillon placé dans une cuve en quartz d'épaisseur contrôlée (de 50 $\mu$m à 1 mm). Les neutrons diffusés sont alors recueillis par un détecteur 2D (enceinte gazeuse sous vide) placé à quelques mètres de l'échantillon. Le nombre de neutrons diffusés est alors calculé par un dispositif d'acquisition informatisé, qui conduit à un spectre de 128x128 pixels.

Une des difficultés de la diffusion de neutrons provient de la nature de l'interaction entre le rayonnement incident et l'échantillon : il s'agit de l'interaction forte, entre les neutrons et les noyaux des atomes qui constituent l'échantillon. Les connaissances actuelles sur cette interaction ne permettent pas de prédire théoriquement les sections efficaces de diffusion, en calculant les longueurs de diffusions associées. La normalisation de l'intensité diffusée s'obtient donc à partir d'un échantillon de référence, dont la section efficace est mesurée. D'autre part, l'interaction entre les neutrons, qui portent un spin 1/2 et nos particules, qui ont un moment magnétique, contient une composante magnétique, anisotrope. Cependant, l'ordre de grandeur de cette interaction est faible en regard de la composante nucléaire[22] et sera dans un premier temps négligée.

Une autre difficulté, inhérente à toute expérience de diffusion de rayonnement, provient des diffusions supplémentaires de la cellule qui contient l'échantillon, de la diffusion du solvant et des imperfections du détecteur. Pour pallier à cela nous avons corrigé le signal brut de la

[22]Le signal de diffusion magnétique des nanoparticules de maghémites dans l'eau légère représente 1% du signal nucléaire. Ce rapport peut être augmenté en abaissant le signal nucléaire, par la méthode de variation de contraste, en utilisant de l'eau lourde comme solvant par exemple.

contribution de la cellule vide (mesurée à part) et normalisé l'intensité par rapport au signal de l'eau légère :

$$I_{eau+part.} = \frac{\frac{I_{ech}}{t_{ech}e_{ech}} - \frac{I_{cv}}{e_{ech}}}{\frac{I_{eau}}{t_{eau}} - \frac{I_{cv}}{t_{cv}}} \tag{2.30}$$

Dans l'équation précédente, $I$ représente l'intensité diffusée, $t$ la transmission, $e$ l'épaisseur de l'objet diffusant considéré. L'indice "$ech.$" signifie que l'on se rapporte à l'échantillon, "$cv$" à la cellule vide. La deuxième étape consiste à obtenir l'intensité diffusée cohérente, en soustrayant le signal incohérent, principalement dû aux atomes d'hydrogène du solvant. La contribution du solvant, $(1-\phi)I_{eau}$ est donc soustraite. On obtient alors l'intensité diffusée par les nanoparticules elles-même, sans tenir compte cependant des ions citrates adsorbés à leur surface.

Les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées au synchrotron européen de $3^e$ génération de Grenoble, l'ESRF. Un synchrotron est un instrument qui premet d'accélérer des particules chargées. A l'ESRF, il s'agit d'électrons. Le fonctionnement simplifié du synchrotron de l'ESRF est le suivant :

- Les électrons, produits par un canon à électrons, sont accélérés dans un petit accélérateur linéaire, appelé *injecteur*, puis introduits dans un premier accélérateur circulaire ("Booster") pour obtenir des électrons avec une énergie de 6 GeV.
- Les électrons sont ensuite injectés dans la chambre à vide de l'anneau principal ("anneau de stockage", dont la circonférence est de 844 m à l'ESRF). La présence d'aimants de courbure, qui génèrent des champs magnétiques intenses($\approx 1T$), perpendiculaires au plan de l'anneau, permet de contôler la trajectoire des électrons.
- Des cavités accélératrices permettent localement d'ajuster l'énergie des électrons, qu'ils perdent à chaque tour dans l'anneau, par rayonnement de freinage.
- Des éléments d'insertion (onduleurs ou wrigglers) augmentent le flux du rayonnement synchrotron.

Lorsque les électrons sont accélérés, par exemple au niveau des aimants de courbure, la théorie électromagnétique prédit l'émission d'un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung ou

rayonnement synchrotron), émis tangentiellement à la trajectoire des électrons. Grâce à des effets relativistes, l'ouverture angulaire de la lumière émise est faible ($\approx$ 1 milliradian). La chromaticité du rayonnement émis est à ce stade large.

Les onduleurs présents dans les synchrotrons de $3^e$ génération sont des éléments amovibles qui sont constitués d'aimants qui produisent un champ magnétique alternatif. Au niveau de ces éléments, les électrons subissent de nombreuses accélérations successives et émettent, au fur et à mesure de leur trajectoire oscillante, un rayonnement très intense. Le choix de la période d'oscillation du champ magnétique permet en outre de contrôler le spectre d'émission des photons X.

Le rayonnement X produit par un synchrotron peut alors être récupéré en plusieurs points de l'anneau dans des lignes de lumière[23]. Dans les synchrotrons de $3^e$ génération le rayonnement X est très intense, de longueur d'onde accordabl et partiellement cohérent. La monochromaticité de la lumière émise peut en outre être obtenue grâce à l'utilisation de monochromateurs (réseaux diffractants qui sélectionnent la longueur d'onde), placés entre le dispositif expérimental et la source de rayonnement synchrotron.

Les expériences de diffusion de rayons X aux petis angles ont été réalisées sur la ligne ID 02 de l'ESRF avec la collaboration de P. Panine. Cette ligne, qui bénéficie de trois onduleurs, possède des caractéristiques exceptionnelles de brillance et offre une large gamme de vecteurs de diffusion $q \in$[0.001Å$^{-1}$-0.5Å$^{-1}$]. Quelques secondes par échantillon suffisent la plupart du temps pour obtenir un spectre de diffusion statistiquement acceptable. D'autre part le détecteur employé pour les expériences SAXS permet des temps d'acquisition du signal de l'ordre de la milliseconde et offre la possibilité d'examiner l'évolution temporelle des spectres de diffusion. Un schéma de la ligne ID02 est proposé figure 2.10

L'interaction entre les rayons X incidents et l'échantillon est électromagnétique : sous le champ électrique des rayons X, les électrons des atomes constituant l'échantillon oscillent

[23] Il y a 40 lignes de lumière à l'ESRF.

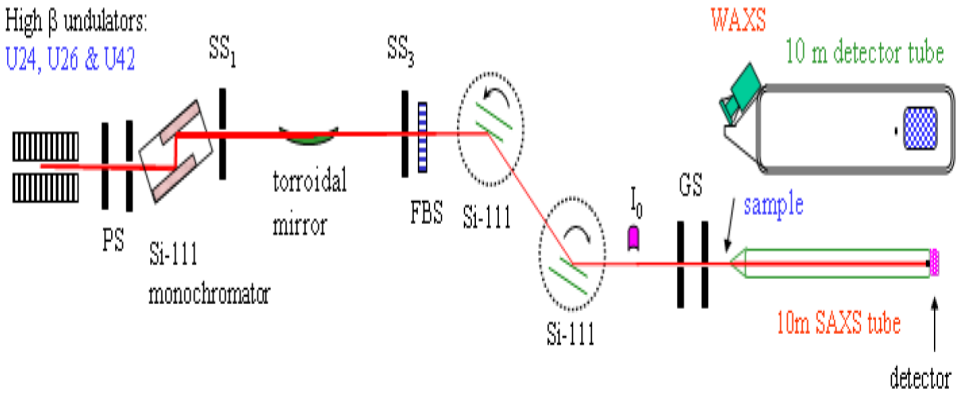



FIG. 2.10 – Le faisceau de rayons X émis au niveau des onduleurs passe à travers un jeu de fentes primaires (PS) puis par un monochromateur (crystal de sillicium). La collimation du faisceau est ensuite contrôlée par un jeu de fentes secondaires (SS). La contribution du faisceau direct est éliminée par un fente de garde. Le rayonnement diffusé est ensuite collecté par le détecteur.

et émettent à leur tour des rayons X. La longueur de diffusion est donc proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome considéré, et donc à son numéro atomique. Le contraste de nos nanoparticules de maghémite sera donc différent pour une expérience SAXS et une expérience SANS[24]. Par ailleurs, pour les expériences SAXS réalisées sur la ligne ID02, la normalisation de l'intensité est réalisée automatiquement par un programme adjoint à l'expérience, qui utilise un échantillon de référence passé préalablement. Le signal de diffusion dû au nanoparticules se calcule comme suit :

$$I_{part} = \frac{1}{e}(I_{ID02} - I_{ID02eau}) \tag{2.31}$$

Il est alors possible, en tenant compte de la différence de contraste de la maghémite vis à vis des neutrons et des rayons X, de comparer les intensités diffusées. L'épaisseur de l'échantillon est un paramètre important pour normaliser l'intensité et est mieux contrôlé dans le cas de la diffusion de neutrons que dans le cas de la diffusion de rayons X, où l'échantillon est contenu dans un capillaire cylindrique. Nous avons donc considéré les expériences SANS comme références et nous nous sommes permis de multiplier par un coefficient proche de l'unité les intensités obtenues par diffusion de rayons X.

[24]Le contraste de la maghémite obtenu est pour la diffusion de neutrons : $(\Delta\rho)^2_n = 54,2.10^{20}\ cm^{-4}$. Pour la diffusion de rayons X $(\Delta\rho)^2_X = 961.10^{20}\ cm^{-4}$

e) *Résultats expérimentaux*

Nous avons représenté figure 2.11 les spectres bruts issus d'une expérience SANS et d'une expérience SAXS.

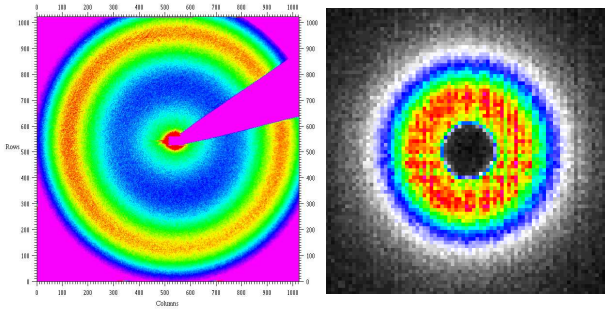


FIG. 2.11 – A droite : spectre de diffusion brut, issu d'une expérience SANS sur le spectromètre PAXY au LLB, sur le ferrofluide A, à la fraction volumique $\phi = 30\%$ et la force ionique [cit]=0.03M. A gauche diffusion de rayons X (SAXS) sur le même échantillon, obtenu sur la ligne ID 02 de l'ESRF.

Suivant la méthode décrite précédemment, l'intensité diffusée est normalisée pour les six ferrofluides dilués de référence (A à F) que nous utilisons ici. Les intensités des échantillons dilués, pour lesquels l'interaction entre nanoparticules est négligeable, permettent d'extraire les facteur de formes et sont présentées figure 2.12. Ces intensités ont de plus été normalisées par la fraction volumique de la dispersion. Il est alors possible, connaissant la fraction volumique de chaque ferrofluide d'extraire le rayon $R_w$ des nanoparticules, en extrapolant l'inverse de l'intensité aux faibles valeurs du vecteur de diffusion :

$$\frac{\phi}{I}(q \to 0) \approx \frac{1}{V_w(\Delta\rho)^2} \tag{2.32}$$

Le rayon de gyration des nanoparticules est également déterminé, en ajustant les courbes expérimentales par l'équation 2.26. Les valeurs des rayons $R_w$ et $R_g$ sont reportées dans le tableau 2.2. Une détermination de la distribution en tailles de la dispersion est également possible en ajustant la courbe par une expression théorique du facteur de forme qui prend en compte la polydispersité.

Pour les échantillons concentrés, la même procédure de normalisation de l'intensité est adoptée mais une imprécision peut être entaînée par une mauvaise évaluation de l'épaisseur

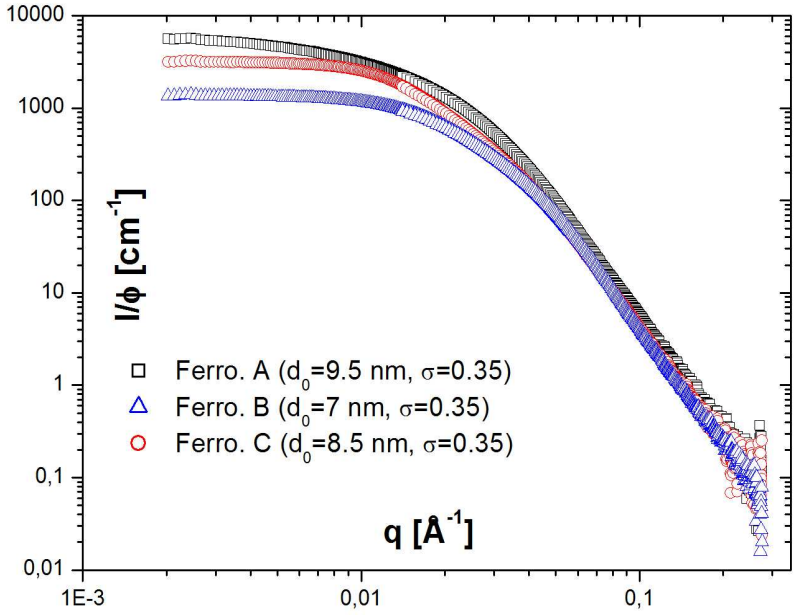



FIG. 2.12 – (SAXS) Intensités normalisées pour les échantillons dilués A-F de cette étude, utilisés par la suite comme facteurs de forme.

| Ferrofluide | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $d_{magn}$ [nm] | 9.5 | 7 | 8.5 |
| $\sigma$ | 0.35 | 0.3 | 0.35 |
| $R_w$ [nm] | 10.5 | 6.8 | 9.3 |
| $R_g$ [nm] | 16.2 | 6.7 | 7.3 |

TAB. 2.2 – Tableau récapitulant les différents rayons des nanoparticules constituant les ferrofluides de cette étude

de l'échantillon. En effet, lors des expériences SAXS, le ferrofluide est placé dans un capillaire cylindrique en quartz, dont l'épaisseur (de 1 à 2 mm) doit être faible pour minimiser l'absorption des rayons X. Les ferrofluides très concentrés, nous le verrons, ont une viscosité importante et doivent être déposés dans le capillaire, sans pouvoir bien contrôler l'épaisseur. Nous gardons donc dans ce cas l'épaisseur de l'échantillon comme paramètre libre, ajustée de manière à ce que le facteur de structure tende vers un à grands angles. Ce problème existe

aussi, mais de manière moindre, pour les expériences SANS, car la cellule utilisée est plate et permet un meilleur contrôle de l'épaisseur. Notons enfin que pour les ferrofluides très concentrés, le capillaire est rempli de dodécane, imperméable à l'eau, afin d'éviter son évaporation qui entraînerait une variation de la fraction volumique de l'échantillon au cours de l'expérience

Pour les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X, le facteur de structure d'une dispersion est obtenu en divisant l'intensité normalisée par le facteur de forme déterminé au préalable en régime dilué :

$$S(q) = \frac{I_{ech}}{I_{dil}} \frac{\phi_{dil}}{\phi_{ech}} \tag{2.33}$$

Un exemple de facteur de structure du ferrofluide A à la fraction volumique $\phi$=13% et à la force ionique [cit]=0.03 M est représenté figure 2.13.

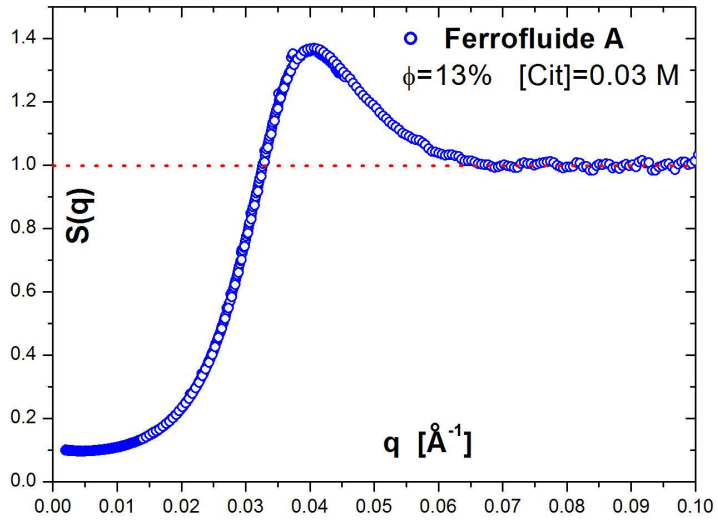



FIG. 2.13 – Exemple de facteur de structure expérimental (SAXS) du ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 13\%$ et force ionique [cit]=0.03 M

f) *Diffusion dynamique de rayonnement - XPCS*

Les techniques de spectroscopie de corrélations de photons sont couramment utilisées dans le domaine de la matière molle pour avoir accès à la dynamique de translation des particules constituant les dispersions. Elles permettent d'étudier la dynamique des suspensions colloidales, des polymères, d'étudier certains phénomènes critiques et notamment la formation de

domaines ainsi que des propriétés de surface. Nous verrons qu'elles sont également à l'heure actuelle des piliers de la recherche expérimentale sur la transition vitreuse.

Le principe de ces expériences est le suivant : lorsqu'un système désordonné de diffuseurs est éclairé par de la lumière cohérente, les ondes diffusées interfèrent et l'intensité résultante est composée de "speckles[25]". Cette figure d'interférence traduit donc la position instantanée à l'instant t des diffuseurs. Si ces diffuseurs sont en mouvement, la figure speckle fluctue au cours du temps. Une quantification de ce mouvement sera apportée par le calcul des fonctions d'autocorrélations temporelles des figures d'intensité.

Le développement des lasers à partir des années 1960 a permis de disposer facilement de sources cohérentes intenses. Elles ont facilité les expériences de photocorrélation dans le domaine visible (PCS). Dans le domaine X, il a fallu attendre les synchrotrons de $3^e$ génération pour atteindre des conditions de luminosité suffisantes pour ce type d'expériences, avec l'avènement des spectroscopies de photons X cohérents (XPCS) dans les années 90. Les deux techniques donnent accès à des gammes de vecteurs de diffusion différentes (voir Fig. 2.14). Les développements technologiques ont cependant conduit à un recouvrement de ces deux techniques qui a permis de les comparer [146]. Notons en outre qu'un des avantages de la diffusion dans le domaine X est la présence réduite de diffusion multiple qui complique souvent les mesures dans le domaine visible.

La première difficulté technique qui accompagne une expérience XPCS est donc tout d'abord l'obtention d'un faisceau de photon X (partiellement) cohérents. A la sortie de l'onduleur, la fraction de photons cohérents à une longueur d'onde $\lambda$ est proportionnelle à la brillance de la source et au carré de la longueur d'onde :

$$F_c = B(\tfrac{\lambda}{2})^2$$

La cohérence du flux de photons incidents peut se représenter comme la distance pour laquelle les relations de phases entre photons sont corrélées. Il y a donc plusieurs types de longueurs

[25]Nous nous permettrons ici cet anglicisme, car le mot est très largement employé par la communauté scientifique, contrairement à sa traduction francaise : tavelure

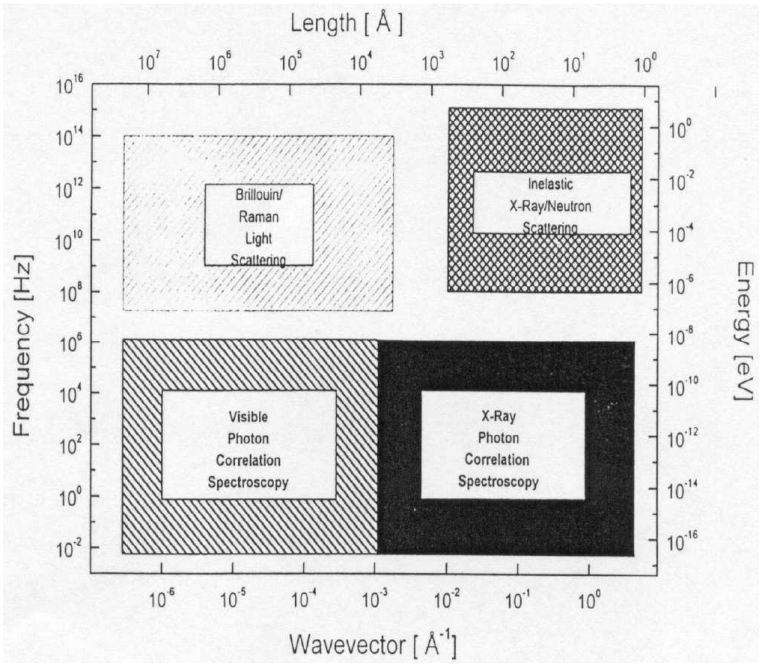



FIG. 2.14 – Echelles spatiales et temporelles accessibles à diverses techniques expérimentales de diffusion de rayonnement permettant une mesure de la dynamique des particules.

de cohérence : l'une longitudinale (ou temporelle) dans la direction du faisceau incident $\xi_l$, et deux autres transverses dans les directions perpendiculaires (horizontale et verticale) $\xi_t$. Ces deux grandeurs s'écrivent [147] :

$$\xi_l = \lambda(\frac{\lambda}{\Delta\lambda}) \tag{2.34}$$

$$\xi_t \approx \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\Delta\theta} \tag{2.35}$$

où $(\Delta\lambda)$ est la monochromaticité du faisceau ($\sim 10^{-4}$) et $\Delta\theta = s/R$ la taille angulaire de la source (s étant la surface de la source).

Les longueurs de cohérences sont donc calculables à partir des conditions de l'expériences et de l'ordre du micromètre. Il s'agit donc dans un deuxième temps de sélectionner un faisceau de cette taille pour assurer son degré de cohérence. Ceci est fait grâce à un dispositif optique minutieux.

Un schéma du dispositif expérimental de la ligne de lumière "Troika" (ID10 C) de l'ESRF sur laquelle nous avons réalisé les expériences XPCS est présenté figure 2.15. Les photons

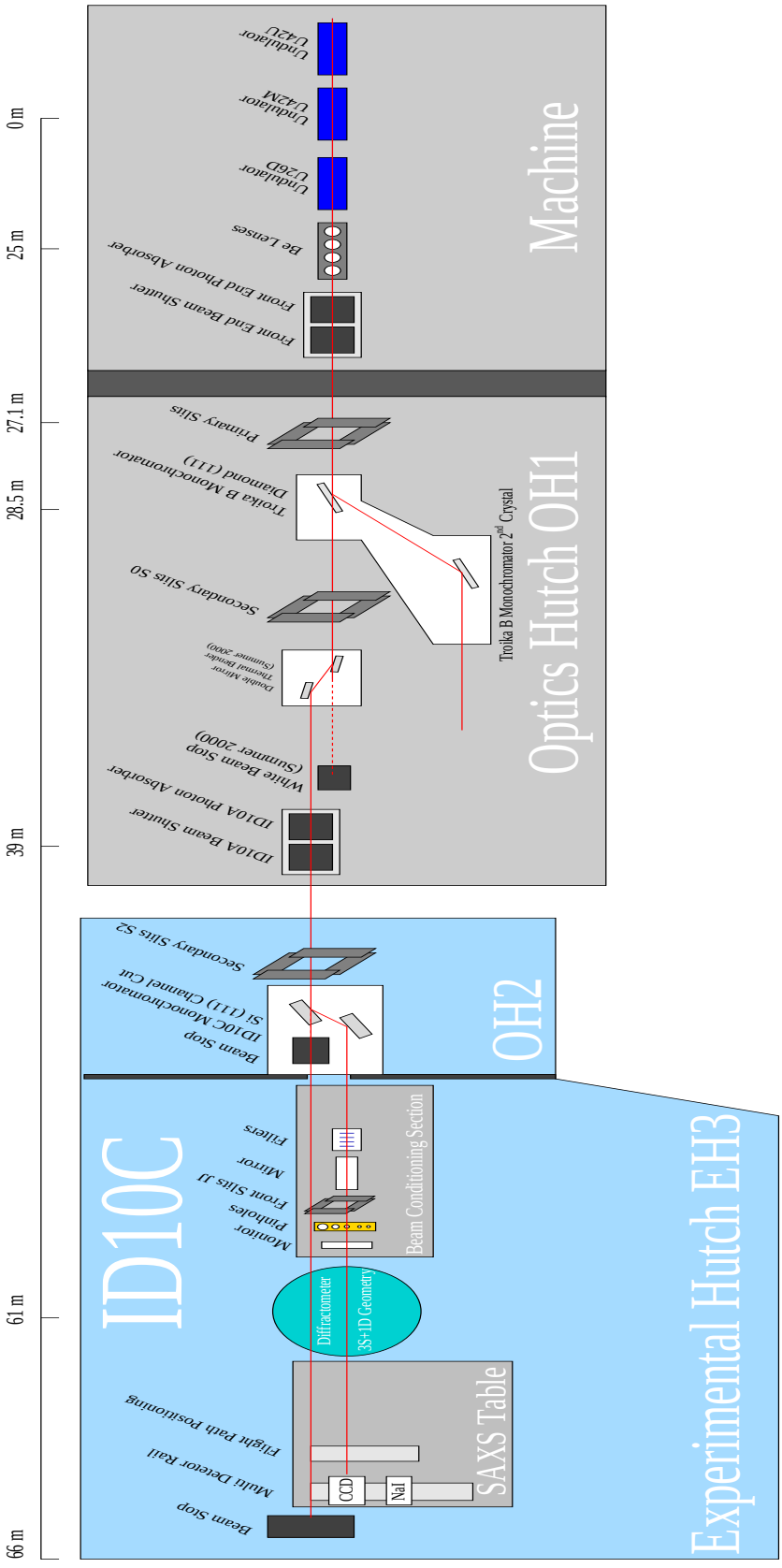



FIG. 2.15 – Schéma du dispositif expérimental de la ligne ID10 C Troïka de l'ESRF pour la diffusion de rayons X cohérents. Les détails sont expliqués dans le texte.

utilisés proviennent des onduleurs. La ligne peut disposer de trois onduleurs qui permettent de contrôler le flux du faisceau. Celui-ci traverse ensuite une série de lentilles de berylium qui assure sa focalisation avant de pénétrer dans le local optique. Un jeu de fentes primaires permet alors de sélectionner la partie centrale du faisceau afin d'améliorer sa cohérence transverse, puis un premier dispositif permet de le rediriger vers la ligne de lumière ID10B (que nous n'avons pas utilisée). Une deuxième paire de fentes secondaires ($S_0$ et $S_1$) améliore la collimation du rayonnement incident. Celui-ci rencontre alors un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde voulue ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$) puis un miroir de silicium recouvert de platine permet de fixer un seuil d'énergie du faisceau. La collimation du faisceau est alors de nouveau réglée par une des fentes (qui permettent de symétriser la cohérence transverse, horizontale et verticale). Un moniteur permet de connaître le flux de photons incidents avant l'échantillon. Ce flux peut être réduit en interposant des atténuateurs. Les photons diffusés par l'échantillon sont alors recueillis par le détecteur. Il peut s'agir d'un détecteur ponctuel et dans ce cas sa position doit être changée pour balayer la gamme de vecteur d'onde désirée. Pour les expériences XPCS, nous avons utilisé une caméra CCD, dont les pixels ont une taille de 20 $\mu$m et une efficacité quantique de 40%, qui donne accès (si la distance échantillon-détecteur est convenablement choisie) à toute la gamme de q en une seule prise. Le temps d'exposition de la caméra nécéssaire pour obtenir une figure speckle statistiquement convenable dépend de la configuration et de l'échantillon et est de l'ordre de la dizaine de seconde lors de nos expériences. Le temps de transfert des images de la CCD est de l'ordre de 1.5 s. Au total, les images speckles sont distantes d'environ 12 s et les fluctuations d'intensité doivent donc être lentes pour être mesurables. Un système informatique permet enfin d'enregistrer les images speckles.

A l'issue d'une expérience XPCS, nous obtenons donc une série d'images speckles espacées entre elles par intervalle de temps fixé par le temps d'exposition et le temps de transfert de la caméra. Un exemple d'image est présenté Fig. 2.16. Il s'agit alors de pouvoir quantifier les fluctuations de position des éléments diffusants. Idéalement il faudrait calculer l'autocorrélation du champ électrique diffusé par l'échantillon, qui dépend de la position relative des

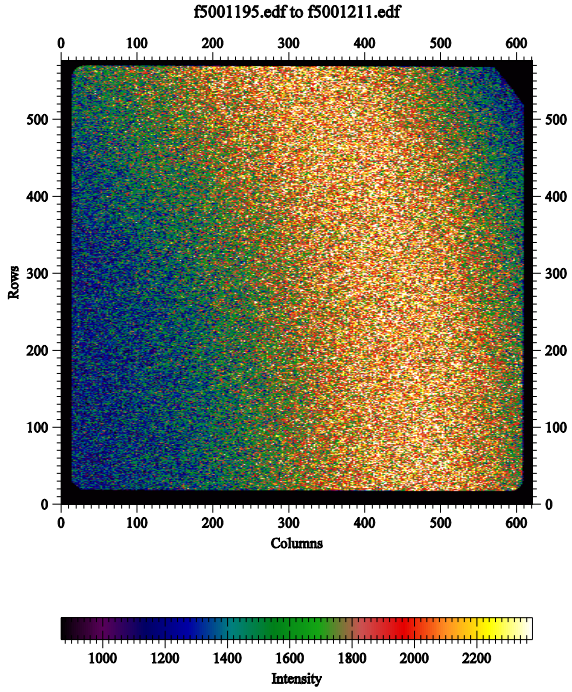



FIG. 2.16 – Image speckle obtenu sur la caméra CCD après diffusion de rayons X cohérents sur le ferrofluide A, à la fraction volumique $\phi$=30% et la force ionique [cit]=0.03M

diffuseurs :

$$g^{(1)}(q,\tau) = \frac{\langle E_s(q,0)E_s^*(q,\tau)\rangle}{\langle |E_s|^2\rangle} \tag{2.36}$$

Cette grandeur n'est évidemment pas accessible expérimentalement et l'on doit se contenter de calculer la fonction d'auto corrélation de l'intensité :

$$g^{(2)}(q,\tau) = \frac{\langle I_s(q,0)I_s(q,\tau)\rangle}{\langle |I_s(q)|^2\rangle} \tag{2.37}$$

Les deux grandeurs sont néanmoins reliées si un certain nombre de conditions sont vérifiées [143] :

1. Le volume de diffusion doit contenir un grand nombre de particules.
2. Les petits ions et molécules du solvant sont négligés.
3. La polarisation est inchangée par la diffusion.

4. L'approximation de Born est vérifiée, c'est à dire que l'intensité diffusée est petite devant l'intensité incidente. Dans ce cas seul le champ incident est pris en compte, en tout point du volume de diffusion.

Dans ce cas, le champ électrique diffusé peut être considéré comme une variable gaussienne aléatoire et les fonctions d'autocorrélation $g^{(1)}$ et $g^{(2)}$ sont liées via la relation de Siegert **??** :

$$g^{(2)}(q,\tau) = 1 + \beta(q)|g^{(1)}(q,\tau)|^2 \tag{2.38}$$

où $\beta(q)$ est une fonction qui dépend de l'appareil. La fonction $g^{(1)}$ n'est rient d'autre que la *fonction intermédiaire de diffusion normalisée* :

$$g^{(1)}(q,\tau) = \frac{F(q,\tau)}{F(q,0)} \tag{2.39}$$

$$F(q,0) = S(q) \tag{2.40}$$

où $F(q,\tau)$ est la fonction intermédiare de diffusion que nous avions introduit au Chapitre 1. Il est alors possible d'étudier la dynamique du système en étudiant l'évolution temporelle de ces grandeurs. Par exemple, pour un système de particules browniennes sans interactions, la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(q,\tau)$ présente une décroissance exponentielle [143] : $g^{(2)}(q,\tau) - 1 = e^{-2\Gamma\tau}$, où $\Gamma = D_0 q^2$ est lié au coefficient de diffusion de translation $D_0$.

Dans le cas de l'XPCS, les temps nécéssaires à l'acquisition sont importants et les particules doivent présenter une dynamique lente, avec des temps de relaxation de l'ordre de la seconde. Cette technique, nous le verrons, sera appliquée avec succès à l'étude de la dynamique de translation des nanoparticules en forte interaction dans les ferrofluides très concentrés. Comme ces systèmes sont hors de l'équilibre thermodynamique et vieillissent, l'âge du système $t_w$ doit être considéré. En pratique, à l'issue de nos expériences XPCS, les images speckles sont découpées en anneaux (qui définissent un vecteur d'onde q) et les corrélations d'intensité entre deux images distantes temporellement de $n\tau$, ($\tau \sim 15s$, $n \in \mathbb{N}^*$) sont calculées entre pixels (i,j) qui définissent le même anneau, la référence temporelle étant l'âge $t_w$ du système.

$$g^{(2)}(q,\tau,t_w) = \frac{\langle I_{ij}(q,t_w) I_{ij}(q,t_w+\tau)\rangle_{ij}}{\langle I_{ij}(q,t_w)\rangle \langle I_{ij}(q,t_w+\tau)\rangle} \tag{2.41}$$

Les techniques de diffusion statique de rayonnements (neutrons et rayons X) nous permettent donc d'étudier les degrés de liberté de position en ayant accès à la structure de la dispersion. La technique de spectroscopie de photons X offre elle la possibilité de quantifier les fluctuations temporelle de densité des nanoparticules à une échelle nanométrique et donne un accès à la dynamique de translation de celles-ci. Cette technique n'est néanmoins adaptée qu'à des dispersions qui présentent des dynamiques lentes, c'est à dire vitreuses. Nous verrons en revanche que la technique de diffusion Rayleigh Forcée donne accès à la dynamique de translation des particules dans les ferrofluides liquides, à une échelle spatiale supérieure ($\sim 100$ $\mu$m). Nous n'avons pas utilisé directement cette technique dans ce travail et nous nous contenterons donc, au paragraphe qui suit, d'une description rapide de cette méthode.

g) *La diffusion Rayleigh forcée*

Le principe d'une expérience de diffusion Rayleigh forcée repose sur le phénomène de thermodiffusion (également appelé "effet Ludwig-Soret") : des modulations spatiales de densité peuvent être induites par un gradient de température. Expérimentalement[26], un gradient de température peut être obtenu en faisant l'image d'une grille (éclairée par une lampe à mercure) au niveau de l'échantillon, ou en créant une figure d'interférence (à l'aide d'un laser Nd :YAG) au niveau de l'échantillon. En raison de la forte absorption des ferrofluides (dans le domaine visible), un échauffement local a lieu dans les zones éclairées de l'échantillon et induit des modulations de la densité par thermodiffusion. Un laser preuve (He-Ne) est alors diffracté par le réseau de concentration et le coefficient de diffusion des nanoparticules peut se déduire de la relaxation de la figure de diffraction lorsque la grille n'est plus éclairée.
Suivant la théorie des phénomènes de transport, le courant de concentration (de fraction volumique) $\vec{J_m}$ dans l'échantillon s'écrit :

$$\vec{J_m} = -D_m \left( \vec{\nabla}\phi + \phi(1-\phi) S_T \vec{\nabla} T \right) \tag{2.42}$$

[26]Pour des détails sur le dispositif, voir [148]

où $D_m$ est le coefficient de diffusion collectif de masse et $S_T$ le coefficient Soret. Ces deux coefficients s'écrivent :

$$D_m = \frac{k_B T}{f(\phi)\chi(\phi)} \tag{2.43}$$

$$S_T = S_{T0}\chi(\phi) \tag{2.44}$$

où $\chi(\phi)$ est la compressibilité osmotique isotherme, $f(\phi)$ la friction visqueuse et $S_{T0}$ le coefficient Soret à dilution infinie. Si l'on développe le terme de droite de l'équation 2.42, le terme en $D_m$ traduit la diffusion de particules liée au gradient de concentration $\vec{\nabla}\phi$, alors que le terme en $D_m S_T$ traduit la diffusion de particules liées au gradient de température $\vec{\nabla}T$. On peut ainsi définir un coefficient de diffusion thermique $D_T$ :

$$D_T = D_m S_T = \frac{k_B T S_{T0}}{f(\phi)} \tag{2.45}$$

Les deux phénomènes de diffusion (liés respectivement à $\vec{\nabla}\phi$ et $\vec{\nabla}T$) ont lieu à des échelles de temps distinctes ($\sim$ 0.1 à 10 s pour le premier et $\sim$ 10 ms pour le second) et peuvent donc être décorrélés. Il est ainsi possible [148] de mesurer indépendamment $S_T$ et $D_m$ (et donc d'en déduire $D_T$)

L'échelle spatiale $q$ à laquelle est sondée la diffusion est fixée par la periodicité $\Lambda$ de la grille ($q = 2\pi/\Lambda$). Dans [149], les auteurs mesurent la relaxation (lente) du premier pic de l'intensité diffracté du laser preuve. Ils montrent que dans les ferrofluides liquides ($\phi < 10\%$), cette relaxation est exponentielle, avec un temps caractéristique $\tau_m$ inversement proportionnel à $q^2$ (dans la gamme $0.1\ \mu^{-1} < q < 0.3\ \mu^{-1}$), traduisant le caractère diffusif de la dynamique des nanoparticules à ces fractions volumiques. Le coefficient de diffusion $D_m$ s'écrit alors :

$$D_m = \frac{\Lambda}{8\pi^2 \tau_m} \tag{2.46}$$

La diffusion Rayleigh forcée permet donc de mesurer la diffusion de translation des nanoparticules dans les ferrofluides liquides. L'effet des interactions répulsives (par une variation de la force ionique) sur le coefficient de diffusion est étudié dans [150] ; l'effet du champ magnétique est considéré dans [149]. Cette technique n'est cependant pas adaptée à l'étude des ferrofluides vitreux, pour lesquels la viscosité importante des dispersions empêche la création

d'un réseau de concentration, nécéssaire à la mesure. Nous verrons malgré tout dans la partie 2.3.1 que cette technique dévoile un ralentissement de la dynamique de translation à haute fraction volumique.

Les techniques (SAXS, SANS, XPCS, Diffusion Rayleigh forcée) que nous avons présenté dans cette partie nous permetttons dans la suite d'étudier les degrés de liberté de position des nanoparticules dans les ferrofluides concentrés. Nous verrons dans ce qui suit, que d'autres propriétés originales des ferrofluides permettent de mesurer les degré de libertés d'orientation des nanoparticules, donnant un accès expérimental à la totalité des degrés de liberté structuraux.

***Le degré de liberté d'orientation et la dynamique de rotation des nanoparticules***

D'un point de vue optique, les ferrofluides peuvent être considérés soit comme un milieu homogène, soit comme un mileu inhomogène selon la valeur de la longueur d'onde du rayonnement incident. Lorsque les ferrofluides sont éclairés par de la lumière visible ($d << \lambda$), ils peuvent être considérés comme un milieu homogène et isotrope en absence de champ magnétique. Cependant, en présence d'un champ magnétique extérieur et lorsque celui-ci est capable d'orienter mécaniquement les grains magnétiques, ces dispersions deviennent *optiquement anisotropes* : l'indice du milieu est différent dans la direction parallèle et dans la direction perpendiculaire au champ magnétique. Le milieu est devenu biréfringent [131].
Ce phénomène a été découvert expérimentalement il y a plus d'un siècle dans des suspensions de ferrites par MAJORANA [151], qui cherchait un analogue magnétique à l'effet Kerr en électrostatique. Il a donné lieu depuis à de nombreuses applications[27].
Pour notre part, nous essayerons ici principalement d'expliquer comment la mesure de la biréfringence d'un ferrofluide permet de sonder les degrés de libertés d' orientation des nanoparticules.

[27]Notamment en biologie, où il permet de tester l'association antigène-anticorps, voir [152, 153]

a) *La biréfringence magnéto-optique : principes*

En étudiant dans les suspensions de ferrites le phénomène décrit par Majorana, COTTON et MOUTON [154] ont pu montrer que cette anisotropie optique était d'origine *particulaire*[28] et qu'elle était *uniaxiale*. L'indice optique de chaque nanoparticule est différent suivant les directions de ses axes cristallins. Ceci est également vrai dans le cas de nos nanoparticules de maghémite. Notons cependant que l'origine précise de cette anisotropie optique particulaire est encore discutée à l'heure actuelle, bien que des résultats récents [155, 156] convergent, comme pour l'anisotropie magnétique uniaxe, vers un phénomène d'origine surfacique
Plaçons nous à l'échelle de la dispersion dans son ensemble. Comme nous l'avons dit précédemment, chaque nanoparticule porte un moment magnétique et une dispersion suffisamment diluée et homogène est assimilable à un ensemble de moments magnétiques sans interactions entre eux. Rappelons-nous alors que nous avons fait dans la partie 2.2.1 l'approximation du *dipôle rigide* pour la maghémite : l'orientation du moment magnétique est rigidement liée à celles des axes cristallins de la nanoparticule. Par conséquent, l'orientation de l'axe d'anisotropie optique d'une nanoparticule suit celle de son moment magnétique. On trouvera une représentation schématique d'une nanoparticule Fig.2.17.

En absence de champ magnétique extérieur et à température ambiante, l'agitation thermique tend à désordonner les moments magnétiques des particules et par suite, les axes d'anisotropie. Globalement, la dispersion est isotrope. En revanche lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans la direction de celui-ci et par suite, les axes d'anisotropies s'orientent également. La dispersion devient macroscopiquement anisotrope et présente une biréfringence mesurable. La figure 2.18 schématise ce phénomène.
De manière plus quantitative, la biréfringence d'un ferrofluide dilué et homogène peut se calculer [155] dans le cadre de la mécanique statistique, en écrivant la partie orientationelle du

[28] C'est à dire que chaque nanoparticule porte un anisotropie optique

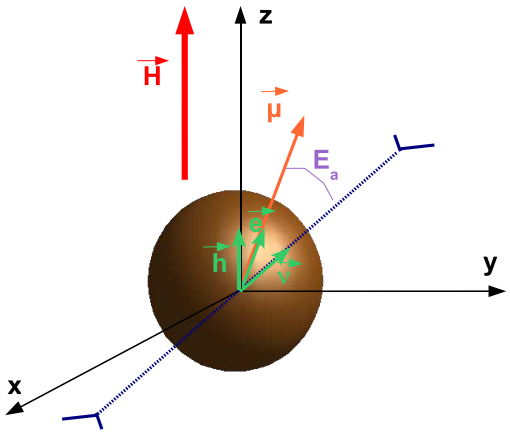



FIG. 2.17 – Représentation schématique d'une nanoparticule de maghémite, hors de l'équilibre. Le champ magnétique $\vec{H}$ est dirigé selon le vecteur unitaire $\vec{h}$, le moment magnétique $\vec{\mu}$ selon le vecteur unitaire $\vec{e}$ et l'axe d'anisotropie de la nanoparticule (symbolisé par une une double flèche pointillée) selon $\vec{\nu}$

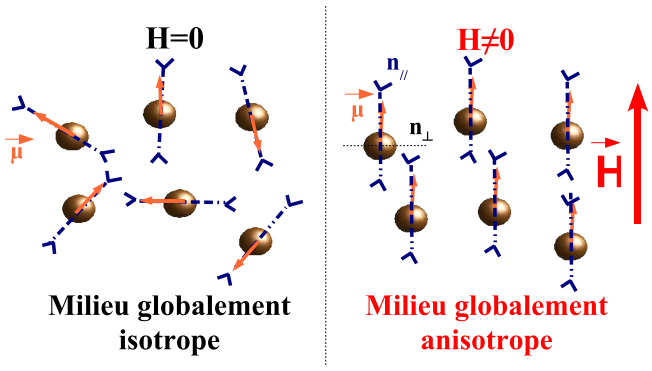



FIG. 2.18 – Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques et des axes d'anisotropie optique de nanoparticules en absence (à gauche) ou en présence (à droite) d'un champ magnétique extérieur, dans l'hypothèse du dipôle rigide

hamiltonien d'une nanoparticule dans un champ magnétique :

$$\mathscr{H} = -\mu H(\vec{e}.\vec{h}) - E_a(\vec{e}.\vec{\nu})^2 \tag{2.47}$$

Les vecteurs $\vec{e}, \vec{h}, \vec{\nu}$ sont définis sur la figure 2.17.

La biréfringence de la dispersion est alors déterminée par l'orientation du tenseur de susceptibilité diélectrique. Dans l'ensemble statistique canonique, le calcul donne [131, 155] :

$$\Delta n = \Delta n_S \mathscr{L}_2(\xi) \tag{2.48}$$

$$\Delta n_S = \phi \delta n_0 = \frac{\phi}{2n_{solv}}(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el}) \tag{2.49}$$

Dans ces deux dernières équations, $\Delta n_S$ est la biréfringence à saturation du ferrofluide, $\xi$ est le paramètre de LANGEVIN introduit précédemment, $n_{solv}$ est l'indice optique du solvant, $\chi_{\parallel}^{el}$ (resp. $\chi_{\perp}^{el}$) est la composante du tenseur de susceptibilité diélectrique dans la direction (resp. perpendiculaire) de l'axe d'anisotropie. La grandeur $\delta n_0$ est caractéristique des nanoparticules. Pour la maghémite, $\delta n_0$ est au premier ordre proportionnel à l'énergie d'anisotropie et donc à la surface des particules ; il est donc d'autant plus grand que les nanoparticules sont grandes.

$\mathscr{L}_2(\xi)$ est la deuxième fonction de LANGEVIN définie par :

$$\mathscr{L}_2(x) = 1 - \frac{3}{x}\coth(x) + \frac{3}{x^2} \tag{2.50}$$

Deux cas limites sont alors intéressants à examiner : le comportement à bas champ $\xi << 1$ , et le comportement à haut champ $\xi >> 1$ :

$$\text{Pour } \xi << 1 \qquad \Delta n = \Delta n_S \frac{\xi^2}{15} \propto H^2 \tag{2.51}$$

$$\text{Pour } \xi >> 1 \qquad \Delta n = \Delta n_S (1 - \frac{3}{\xi}) \approx \Delta n_S \tag{2.52}$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas idéal d'une dispersion monodisperse, et infiniment diluée. La prise en compte de la polydispersité du ferrofluide pourra cependant être réalisée par le biais de l'équation 2.1. La biréfringence s'écrit alors, de manière analogue à ce que nous avions fait pour l'aimantation :

$$\Delta n = \Delta n_S \frac{\int_0^\infty d^3 \mathscr{L}_2(\xi(d)) P(d) \mathrm{d}d}{\int_0^\infty d^3 P(d) \mathrm{d}d} \tag{2.53}$$

b) *Biréfringence magnéto-optique : mesure statique*

Il existe de nombreux dispositifs permettant de mesurer la birefringence des matériaux [157]. Nous utilisons pour notre part un dispositif à détection synchrone en modulant la polarisation de l'onde lumineuse incidente, et en mesurant l'intensité transmise $I_\omega$ après l'échantillon à la même fréquence. Ce dispositif expérimental, décrit en détail dans [155] est schématisé sur la figure 2.19. Il permet de mesurer le *sinus* du déphasage optique $\varphi$ introduit par l'échantillon biréfringent en fonction du champ magnétique.

$$I_\omega \propto |\sin\varphi| \tag{2.54}$$

$$\varphi(H) = \frac{2\pi\Delta n(H)e}{\lambda} \tag{2.55}$$

où $e$ est l'épaisseur de l'échantillon et $\lambda$ la longueur d'onde du laser.
Un exemple de l'intensité à la fréquence du modulateur photoélastique est représenté Fig.2.20. L'extraction de la biréfringence à partir de l'intensité recueillie sur la photodiode de l'Eq. 2.54 se fait donc en prenant l'arcsinus de cette intensité. Cette opération n'est possible que si l'on dispose d'au moins un point de référence, c'est à dire de points où ce sinus est maximum ($\varphi = k\pi/2$) ou bien où il s'annulle ($\varphi = k\pi$).

La figure 2.21 présente la biréfringence[29] du ferrofluide A à basse fraction volumique, extraite à partir de l'intensité de la figure 2.20, ainsi qu'un ajustement de cette courbe par l'équation 2.53. Quelques remarques s'avèrent nécéssaires :

i) : Les ferrofluides peuvent, à haut champ magnétique, entamer une séparation de phase et devenir *biphasiques*. Des gouttes de phases concentrées naissent alors dans la phase diluée majoritaire, et ont tendance à s'allonger dans le sens du champ magnétique. Lorsque le champ magnétique augmente, la taille de ces gouttes atteint une taille comparable à la longueur d'onde du laser, la lumière du laser est alors diffractée par l'échantillon. Expérimentalement, il apparaît alors une ligne de diffusion perpendiculaire à la

[29] normalisée par la fraction volumique $\Phi$

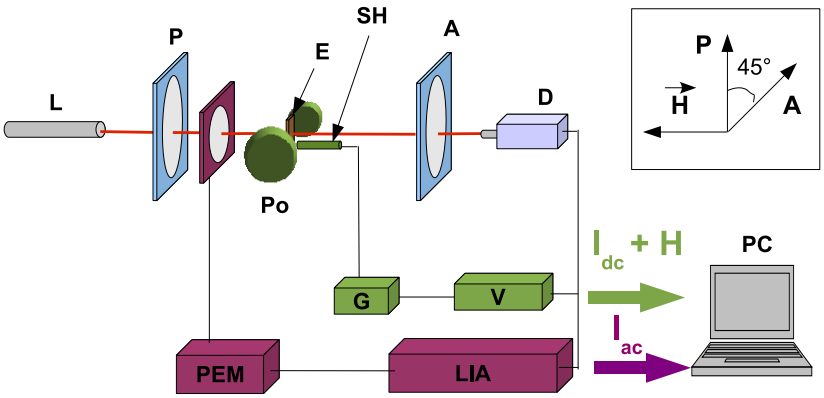



FIG. 2.19 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de la biréfringence magnéto-optique. Le faisceau du laser (L) Hélium-Néon ($\lambda = 632.8nm$) traverse le polariseur (P), le modulateur photo-élastique (PEM) puis l'échantillon (E) dont l'épaisseur est controlée et qui est placé entre deux pièces polaires (Po)d'un aimant. Le faisceau transmis passe alors à travers un analyseur (A) et est recueilli sur la photodiode (D). Le champ magnétique est mesuré par une sonde de Hall (SH) connectée à un gaussmètre (G) puis à un voltmètre (V). La fréquence d'oscillation du modulateur photo-élastique (50kHz) est utilisée comme fréquence de référence de la détection synchrone (LIA) pour détecter la composante à $\omega$ de l'intensité lumineuse transmise par le dispositif. Le champ, ainsi que les composantes continues et alternatives de l'intensité sont ensuite recueillies sur un ordinateur (PC).

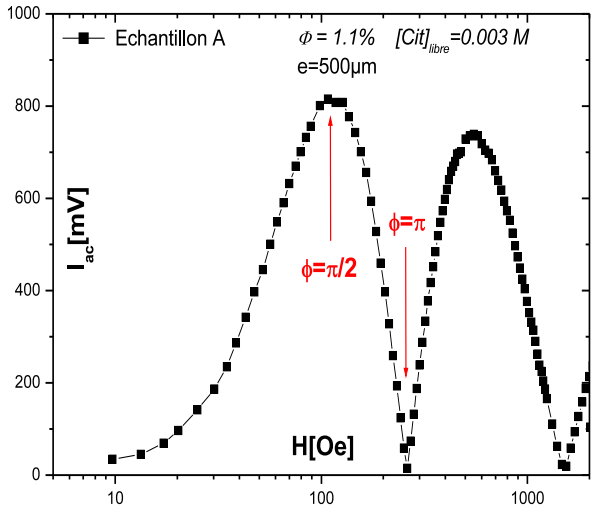



FIG. 2.20 – Intensité à la fréquence $\omega/2\pi$=50 kHz du PEM obtenue en fonction du champ magnétique pour le ferrofluide A dilué et homogène. Les flèches rouges indiquent des valeurs particulières de la phase qui sont utiles pour extraire la biréfringence à partir de cette intensité.

direction du champ. Nous avons veillé, lors de nos expériences, à travailler avec des ferrofluides *monophasiques* (homogènes) en travaillant avec des champs magnétiques

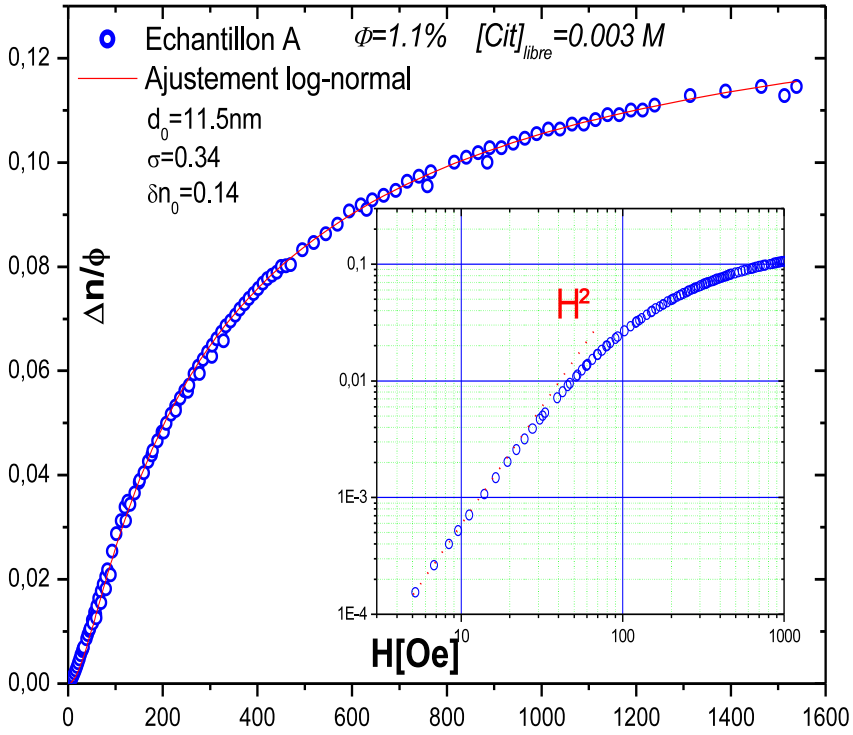



FIG. 2.21 – Biréfringence statique du ferrofluide A dilué. La courbe rouge est un ajustement des données par l'équation 2.53. En insert, représentation en échelle log-log, explicitant le comportement en $H^2$ à bas champ décrit par l'équation 2.51

inférieurs à ce champ seuil de démixion[30].

ii) : La biréfringence d'un ferrofluide à un champ H donné est une fonction croissante de la taille $d$ des particules. L'emploi de grosses particules ($d \sim$10 nm) permet donc d'augmenter le signal de biréfringence des ferrofluides. En revanche, les phenomènes de démixion décrits précédemment apparaissent à des champs plus faibles et la biréfringence à saturation doit parfois être extrapolée (c'est le cas sur la figure 2.21).

iii) : Comme cela est montré dans [158, 159], un ajustement de la biréfringence magnéto-induite (par l'eq.2.53) permet d'estimer la taille des particules et la polydispersité de la dispersion. La taille extraite des mesures de biréfringence est alors systématiquement plus grande que celle déduite des mesures d'aimantation, ceci en raison de la couche de surface non magnétique, qui minimise la taille extraite des mesures d'aimantation. De

[30] Une détermination plus précise de ce seuil de démixion est en préparation dans notre laboratoire

plus, les petites particules de la distribution de taille sont superparamagnétiques et ne contribuent donc pas à la biréfringence.

iv) : Le temps expérimental des paliers de champ magnétique est de l'ordre de la dizaine de secondes. Pour les ferrofluides dilués, nous verrons que le temps caractéristique de rotation des particules dans le champ, qui induit la biréfringence est un temps microscopique individuel à chaque particule. Comme ce temps est très petit devant le temps expérimental, la mesure est donc ici *statique* ; nous verrons cependant que pour les ferrofluides vitreux, cette propriété n'est plus vérifiée.

c) *La mesure de la dynamique de rotation*

Nous avons vu que la biréfringence magnétique des ferrofluides était induite par l'orientation mécanique des nanoparticules dans la dispersion. Imaginons que nous appliquons un petit champ magnétique $H$ pendant un temps $T_p$[31]. Les nanoparticules vont quitter brièvement l'équilibre thermodynamique et s'orienter pour minimiser leur énergie libre dans une configuration partiellement anisotrope. Si $T_p$ est suffisamment grand, le ferrofluide atteint un état stationnaire et la biréfringence est une grandeur statique. Si à présent on coupe le champ, les nanoparticules vont relaxer, du fait de l'agitation thermique, vers l'état d'équilibre isotrope. Le temps caractéristique de relaxation est alors le temps de la diffusion *brownienne* de rotation des nanoparticules[32]. L'étude de ce mouvement brownien de rotation a été effectuée par PERRIN [160]. Le coefficient de diffusion de rotation $D^r$, ainsi que le temps caractéristique de rotation $\tau_B$ qui lui est associé s'écrivent :

$$\tau_B = \frac{1}{6D^r} = \frac{3\eta V_h}{k_B T} \tag{2.56}$$

avec $\eta$ la viscosité du solvant et $V_h$ le volume hydrodynamique de la particule.

Expérimentalement, nous mesurons avec le dispositif décrit sur la figure 2.22 la réponse

[31] H est dans la gamme 0-100 Oe, $T_p$ dans la gamme 10 $\mu$s - 2 s

[32] Nous étudions uniquement la relaxation en champ nul, la dynamique de rotation en présence d'un champ extérieur n'étant plus un phénomène purement brownien

du signal de biréfringence à un pulse de champ magnétique. Ce dispositif donne accès au sinus du déphasage optique.

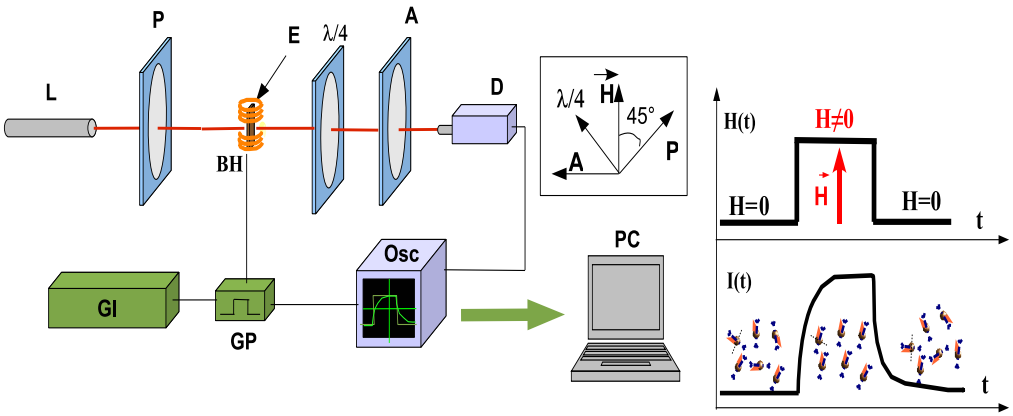



FIG. 2.22 – Dispositif de mesure de la relaxation de biréfringence magnéto-induite. L'échantillon (E) est placé à l'intérieur de deux bobines (BH) en position de Helmoltz entre un polariseur (P), un analyseur (A) et une lame quart d'onde ($\lambda/4$), dont les positions relatives sont rappelées dans l'insert . Il est éclairé par le laser (L) de longueur d'onde $\lambda$=632.8 nm. Les bobines sont alimentées par un courant de forme créneau fourni par une alimentation (GI) et un générateur de créneau (GP) et créent periodiquement un champ magnétique H pendant la durée $T_p$, induisant ainsi une biréfringence dans l'échantillon. La lumière transmise est recueillie sur le détecteur (D), puis transmise à un ordinateur (PC) via l'oscilloscope (Osc). Un schéma décrivant l'orientation des particules pendant le pulse de champ magnétique est proposé à droite.

$$I(t) \propto \sin\varphi(t) \sim \varphi(t) \qquad \text{si} \quad \varphi << 1 \tag{2.57}$$

Dans le cas idéal d'une solution diluée monodisperse, la relaxation de l'intensité est exponentielle avec un temps caractéristique qui est le temps de relaxation lié à la rotation brownienne (voir [156]) :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}} \tag{2.58}$$

$$\tau_R = \tau_B/3 \tag{2.59}$$

Expérimentalement un certain nombre de précautions s'avèrent utiles pour interpréter correctement ces relaxations :

i) : L'intensité est proportionnelle au sinus du déphasage optique, lui-même proportionnel à la biréfringence. L'approximation $\sin(\varphi(t)) \sim \varphi(t)$ n'est valable que si $\varphi$ est petit devant un et il faut pour cela choisir correctement l'épaisseur $e$ de la cuve et le champ

$H$ de travail. Il est alors utile de s'appuyer sur une courbe de biréfringence statique et de calculer la phase optique pour le champ $H$ et l'épaisseur $e$ choisis. Conscients de cela, nous avons opté pour des champs de travail inférieurs à 40 Oe, et des épaisseurs les plus petites possibles pour nos dispersions très concentrées.

ii) : Les relaxations de biréfringence magnéto-induite n'ont véritablement de sens que si le ferrofluide a atteint un état stationnaire pendant le temps $T_p$ d'application du champ. Ceci se traduit expérimentalement par le choix judicieux d'un $T_p$ suffisamment grand pour assurer une saturation de l'intensité biréfringente. Nous verrons cependant que pour les ferrofluides très concentrés, les temps de relaxation du système atteignent le temps maximal autorisé par le montage ; les relaxations sont alors $T_p$ -dépendantes.

iii) : Il est également nécessaire de s'assurer que les relaxations mesurées, qui sont des mesures de réponse, s'inscrivent dans le cadre de la réponse linéaire décrite dans la partie. Pour cela, la perturbation induite par le champ doit être petite et nous avons vérifié expérimentalement qu'une variation du champ ne modifiait pas la dynamique de relaxation.

L'hypothèse d'un ferrofluide monodisperse n'est bien sûr pas réaliste. L'influence de la polydispersité sur les relaxations de biréfringence magnéto-induite a été étudiée notamment dans la référence [161]. En étudiant des ferrofluides de même taille magnétique $d^{magn}$, mais de polydispersités différentes, les auteurs montrent que les grosses particules participent plus à la relaxation de biréfringence que les petites particules. Ceci explique en partie les valeurs élevées des diamètres hydrodynamiques issus de ces expériences.
Nous ajouterons également que pour des ferrofluides polydisperses, la relaxation de la biréfringence n'est pas exactement exponentielle, car deux particules de diamètres différents n'ont pas le même temps caractéristique de rotation. Chaque relaxation exponentielle doit donc être pondérée de la densité de probabilité d'avoir un temps caractéristique $\tau$. Autrement dit, il est proposé dans [153] d'écrire :

$$\Delta n(t) = \int_0^\infty \Delta n(d,H) e^{\frac{-t}{\tau}} Q(\tau) \mathrm{d}\tau \tag{2.60}$$

$$Q(\tau)\mathrm{d}\tau = d^3 P(d) \mathrm{d}d \tag{2.61}$$

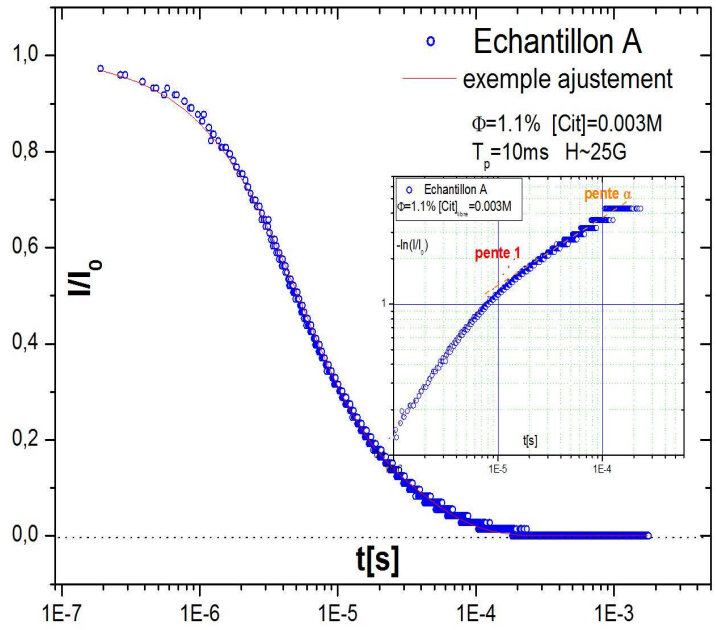



FIG. 2.23 – Relaxation de la biréfringence du ferrofluide A à la fraction volumique $\Phi = 1.1\%$. La ligne rouge continue représente l'ajustement de cette relaxation par l'équation 2.63 avec les paramètres : $I_1 = 0.7, \tau_1 = 5\mu s, \tau_2 = 30\mu s, \alpha = 0.8$

La figure 2.23 présente la relaxation de biréfringence du ferrofluide A à basse fraction volumique. Cette relaxation n'est pas simplement exponentielle, puisque la représentation de la fonction $-ln(I/I_0) = f(t)$ en échelle log-log n'est pas une droite de pente 1. Expérimentalement, nous avons souvent constaté que la relaxation vue sous cette représentation présentait une partie exponentielle à temps court, et une partie de pente $\alpha$, à temps plus longs (voir l'insert de la Fig.2.23).

Il a été suggéré dans [153, 162] (pour des systèmes aggrégés) d'ajuster les relaxations par des exponentielles étirées.

$$\frac{I}{I_0}(t) = e^{-(\frac{t}{\tau})^{\alpha}} \qquad \textit{exponentielle étirée} \tag{2.62}$$

Cependant, cet ajustement ne permet pas bien de décrire ici la dynamique à temps courts, une expression associant une exponentielle simple et une exponentielle étirée est utilisée.

$$\frac{I}{I_0}(t) = I_1 e^{-(\frac{t}{\tau_1})} + (1 - I_1) e^{-(\frac{t}{\tau_2})^{\alpha}} \qquad \textit{exp. étirée à 2 temps} \tag{2.63}$$

Le paramètre $\alpha$ est alors une mesure de l'étalement de la distribution de temps catactéristique. Si ce paramètre est proche de 1, la relaxation est presque exponentielle ; s'il est inférieur à 1, la relaxation n'est pas exponentielle et traduit une polydispersité non négligeable de la dispersion.
La distribution de temps caractéristiques peut d'ailleurs être extraite de ces relaxations [153], de la même manière que nous le décrivions pour les relaxation TRM dans les verres de spins, dans la partie 1.2.1.

L'analyse des relaxations de biréfringence permet donc d'extraire un temps caractéristique de rotation et la largeur de la distribution de temps caractéristiques. Cette expérience permet également, comme cela est décrit dans [163], de sonder la *viscosité locale* d'un fluide. En effet, si l'on connaît le temps caractéristique de rotation des nanoparticules dans un fluide de référence (de l'eau par exemple), il est possible de mesurer la viscosité d'un autre fluide en y ajoutant une faible quantité de ferrofluide. Dans [163], les auteurs utilisent cette propriété de *nano-viscosimètre* des nanoparticules et mesurent la viscosité du glycérol en fonction de la température. Une divergence de la viscosité est alors constaté à $T_g$, conformément aux mesures macroscopiques de viscosité.
La technique de biréfringence dynamique permet également d'étudier les transitions de phase de ferrofluides. Dans [162], les auteurs étudient la transition sol-gel, d'une dispersion stable vers un gel thixotrope en variant le pH de la dispersion. Une augmentation du temps caractéristique de rotation, ainsi qu'une diminution du paramètre $\alpha$ traduisant un étalement de la distribution de temps caractéristique sont observés au voisinage de la transition sol-gel.

La relaxation de biréfringence magnéto induite nous sera utile dans ce qui suit pour sonder la dynamique de rotation des nanoparticules dans des ferrofluides en fonction de leur fractions volumique. Cette technique est, nous le verrons, adaptée à l'étude de la transition fluide-solide des ferrofluides concentrés.

## 2.3 Les transitions vitreuses des ferrofluides

Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment, les ferrofluides sont des systèmes singuliers pour étudier la transition vitreuse, puisqu'ils permettent d'étudier deux grandes classes de transitions vitreuses que nous avons développées au Chapitre 1 : la transition vitreuse colloïdale à haute fraction volumique et la transition verre de superspins à basse température. La suite de ce manuscrit sera consacré à l'étude des phénomènes dynamiques associés à ces deux transitions.

Dans une première sous-partie (§2.3.1) consacrée à la transition vitreuse colloïdale, nous présenterons les dispersions concentrées obtenues par compressions osmotiques. Nous analyserons les résultats des expériences de diffusion de neutrons (statiques) sur ces échantillons et nous montrerons que la structure des ferrofluides est amorphe à forte concentration, même pour des échantillons macroscopiquement solides. Nous terminerons en montrant que les expériences de diffusion Rayleigh forcée et de biréfringence dynamique sur les ferrofluides concentrés explicitent le gel des dynamiques de translation *et* de rotation au voisinage d'une fraction volumique seuil $\phi^*$. L'étude détaillée des dynamiques lentes au delà de $\phi^*$ sera l'objet du Chapitre 3.

Dans une seconde sous-partie (§2.3.2) nous montrerons que les dispersions à basse température peuvent subir une transition analogue à celle des verres de spins, vers un état désordonné de spins géants frustrés. Nous présenterons les propriétés dynamiques essentielles de cette phase à basse température en insistant sur les analogies existantes avec les verres de spins.

### 2.3.1 *La transition vitreuse colloïdale*

#### *Propriétés physico-chimiques des ferrofluides concentrés*

Les ferrofluides à différentes fractions volumiques sont obtenus par la technique de compression osmotique décrite au paragraphe 2.1.2. La compression osmotique est effectuée pendant quatre semaines afin d'obtenir un équilibre entre la pression osmotique du bain et celle

du ferrofluide.[33]

A la sortie du bain, l'aspect macroscopique des ferrofluides est relevé. Bien qu'il s'agisse d'une approche qualitative, l'aspect macroscopique des ferrofluides et leur capacité à couler lorsque l'on incline le récipient qui les contient sont des témoins utiles du passage de la transition fluide-solide. La figure 2.24 présente des clichés photographiques de ferrofluides liquides (qui coulent aux échelles de temps expérimentales), liquides très visqueux (qui coulent sur des échelles de temps supérieures à la minute) et solides (qui ne coulent pas à l'échelle de cette thèse).

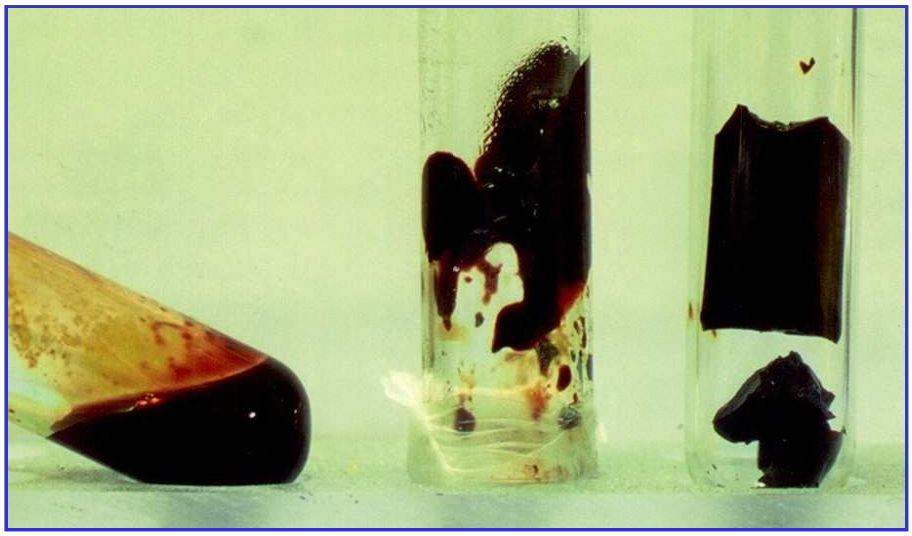


FIG. 2.24 – Aspects macroscopiques de ferrofluides (de gauche a droite) liquides, liquides concentrès, solides

La fraction volumique $\phi$ du ferrofluide est déterminée par dosage du fer comme cela est décrit dans la partie 2.1.2. Pour des ferrofluides liquides, cette méthode est efficace et la dispersion des mesures expérimentales n'excède pas $0.5\%$. En revanche pour les ferrofluides plus concentrés, la viscosité importante des échantillons entraîne une incertitude sur le prélèvement d'un volume contrôlé (nécéssaire pour doser le fer) et la dispersion des valeurs expérimentales de la fraction volumique augmente. Une mesure de densité de l'échantillon est alors employée pour estimer la fraction volumique, méthode efficace, mais qui présente des dispersions ex-

[33]Notons que l'équilibration de la pression osmotique après cette période pour les ferrofluides vitreux n'est pas démontrée, mais constituera notre protocole.

périmentales élevées, qui peuvent atteindre $3\%$ pour les ferrofluides les plus concentrés. Une estimation de la fraction volumique par mesure de transmission[34] est consistante avec la méthode chimique à basse fraction volumique, mais échoue à forte concentration, l'épaisseur de la cuve employée n'étant plus alors assez bien contrôlée. Notons enfin que les ferrofluides sont conservés dans des pots remplis de n-dodécane, composé chimique choisi pour son absence d'interaction avec les particules et son imperméabilité à l'eau, pour éviter une évaporation de l'eau du ferrofluide qui entrainerait une variation de la fraction volumique. De plus quelques gouttes de chloroforme sont ajoutées dans le pot, afin d'éviter la prolifération bactérienne, possible à pH 7. Le tableau 2.3 résume les caractéristiques relatives aux ferrofluides A ($d = 10$ nm, $\sigma$=0.35, [cit]$_{libre}$=0.03 M).

Nous avions déjà placé, dans la partie 2.1.2, le ferrofluide A sur le diagramme des phases des nanoparticules de maghémites (voir figure 2.2, page 64). Notons que tous les échantillons utilisés se situent au dessus de la droite de pente unité d'équation $\frac{\Pi V_p}{k_B T} = 0$ qui représente un système parfait sans interactions. Le système est donc à toutes les concentrations dans un régime répulsif de l'espace des phases. L'intensité des répulsions entre nanoparticules augmente, cela est compréhensible, lorsque la pression osmotique imposée augmente. D'autres arguments en ce sens sont également apportés par l'évolution des facteurs de structure obtenus par diffusion de rayonnement aux petis angles .

[34]En utilisant la loi de Beer-Lambert : $t = e^{-\alpha e \phi}$ où $e$ est l'épaisseur de la cuve contenant le ferrofluide et $\alpha$ un coefficient qui dépend du ferrofluide employé et de la longueur d'onde du laser

| Aspect macroscopique | $W(\%)$ | $\Pi(kPa)$ | $\frac{\Pi V_p}{k_B T}$ | $\phi$ |
|---|---|---|---|---|
| Liquides | 1.9 | 0.6 | 0.126 | 0.01 |
| | 3.5 | 1.5 | 0.315 | 0.13 |
| | 5.1 | 2.9 | 0.609 | 0.175 |
| | 6.7 | 5.1 | 1.07 | 0.19 |
| | 8 | 7.5 | 1.58 | 0.22 |
| Liquides pâteux | 9.9 | 12.1 | 2.54 | 0.25 |
| | 11.5 | 17.2 | 3.61 | 0.265 |
| | 13.5 | 25.3 | 5.31 | 0.28 |
| | 15.5 | 37.2 | 7.81 | 0.30 |
| Solides | 18 | 54.6 | 11.5 | 0.32 |
| | 20 | 74 | 15.5 | 0.35 |

TAB. 2.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des ferrofluides A utilisés dans cette étude. Les $1^{ere}$ et $2^e$ colonnes concernent respectivement l'aspect macroscopique des ferrofluides à leur sortie du bain de compression osmotique et la fraction massique W de polymères dissous dans le bain. Les $3^e$ et $4^e$ colonnes représentent respectivement la pression osmotique correspondante et la variable sans dimension $\frac{\Pi V_p}{k_B T}$, où $V_p$ est le volume des particules, utilisé pour placer le ferrofluide dans le diagramme de phase colloïdal. La dernière colonne représente la fraction volumique mesurée

### *La structure des ferrofluides concentrés*

La structure locale des ferrofluides A à diverses concentrations est obtenue par diffusion de neutrons au petits angles sur le spectromètre PAXY (voir les détails dans la partie 2.2.2), dans la gamme de q (0.005 - 0.1 $Å^{-1}$). La figure 2.25 montre les facteurs de structure des ferrofluides A à différentes fractions volumiques, calculés selon la méthode décrite précédemment. L'allure générale des facteurs de structure des échantillons considérés dans la figure 2.25 témoigne d'un ordre de portée limitée dans toute la gamme de concentrations, même aux fractions volumiques où le système est macroscopiquement solide. Nous n'avons donc pas formé de cristal colloïdal qui serait constitué d'un arrangement périodique de nanoparticules. Ceci s'explique notemment par la polydispersité importante[35] des échantillons utilisés ($\sigma \approx 0.3$).

[35]Un argument simple dans ce sens est de remarquer que pour un système polydisperse, l'invariance par translation est brisée

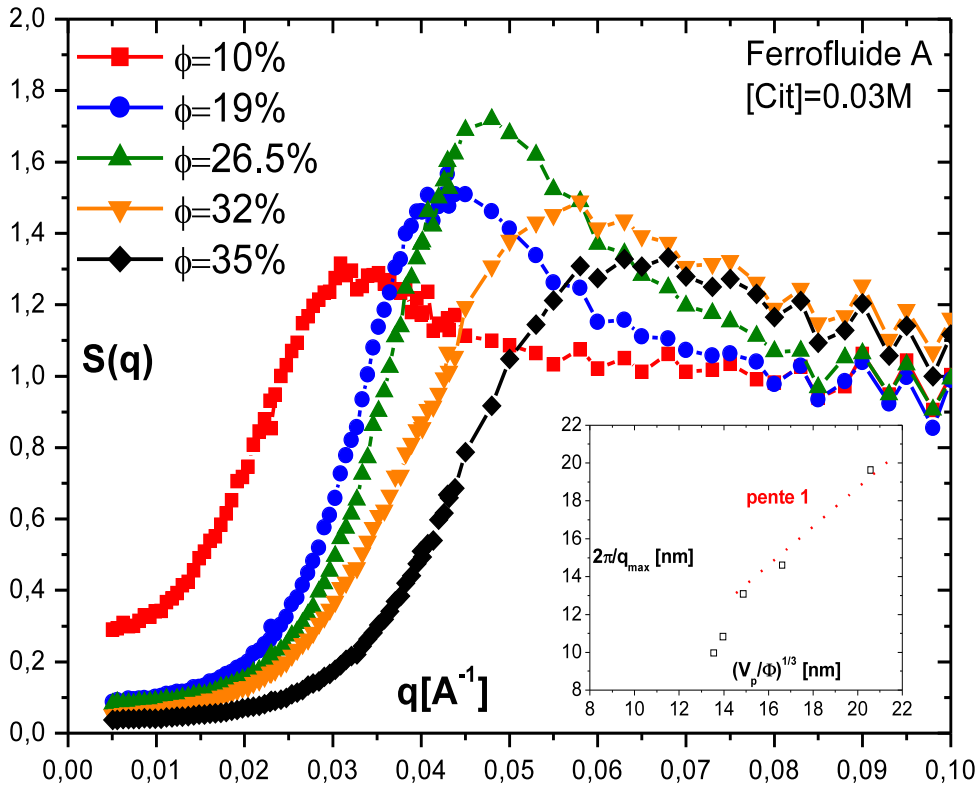



FIG. 2.25 – Facteurs de structure statiques S(q) des ferrofluides A à différentes fractions volumiques, obtenus par diffusions de neutrons aux petits angles sur le spectromètre PAXY. En insert : distance la plus probable entre nanoparticules $2\pi/q_{max}$ ($q_{max}$ est l'abscisse du pic de facteur de structure) en fonction de la distance moyenne $(V_p/\phi)^{1/3}$ issue de la fraction volumique.

En effet, dans [164] les auteurs montrent que le processus de cristallisation est dépendant de la polydispersité.

La hauteur du pic du facteur de structure augmente de $\phi = 10\%$ jusqu'à $\phi = 26.5\%$, traduisant une augmentation des répulsions dans la dispersion. La position du pic, qui est comme nous l'avons vu relié à la distance la plus probable entre objets diffusants, se décale vers les grands q. Dans l'insert de la figure 2.25, nous avons représenté la distance la plus probable en fonction de la distance moyenne entre particules extraite de la fraction volumique. Nous trouvons que jusqu'à la fraction voumique $\phi = 26.5\%$ ces deux grandeurs sont assez bien comparables. A plus forte concentration ($\phi > 30\%$), le pic à tendance à s'étaler, à diminuer d'intensité, traduisant un élargissement de la distribution statistique des positions des nanoparticules. La position de ce pic amoindri se décale encore vers les grands q, mais la compaction

du système est alors empêchée par la mise en contact des nanoparticules elle-mêmes. Pour la fraction volumique $\phi = 35\%$, les nanoparticules sont très proches du contact.
Une autre grandeur intéressante est la compressibilité, reliée à la valeur du facteur de structure lorsque le vecteur d'onde q tend vers zéro (voir Eq. 2.28). Il est visible sur la figure 2.25 que cette compressibilité a tendance à diminuer lorsque la fraction volumique augmente, traduisant l'augmentation des répulsions entre nanoparticules. Notons également qu'aucune remontée du facteur de structure n'est visible aux petits angles, écartant la formation d'agglomérats géants de particules à forte concentration. L'étalement du pic de structure mentionné précédemment est par contre une empreinte de l'existence de domaines hétérogènes de densités différentes, dans les échantillons à haute fraction volumique.

***Le gel des dynamiques de translation et de rotation***

De premiers résultats sur le ralentissement dynamique dans les ferrofluides concentrés ont été apportés par MÉRIGUET, au cours de son travail de thèse [144], en utilisant les techniques de biréfringence pour sonder la dynamique de rotation des nanoparticules [165] et la technique de diffusion Rayleigh forcée pour sonder leur dynamique de translation [150, 166].

Dans [165], les auteurs utilisent la technique de biréfringence dynamique (paragraphe 2.2.2) et montrent que la dynamique de rotation des nanoparticules du ferrofluide B se gèle à partir d'une fraction volumique $\phi^*$ qui dépend de l'intensité des répulsions électrostatiques entre particules. Pour les ferrofluides liquides dont la fraction volumique est inférieure à $\phi^*$, la biréfringence statique $\Delta n_0$ obtenue après l'application d'un pulse de champ magnétique de faible intensité ($H_0 \sim 30$ Oe), normalisée par la fraction volumique $\phi$, est à peu près constante en fonction de $\phi$ (voir figure 2.26). Au delà de la fraction volumique $\phi^*$, $\Delta n_0$ s'effondre. L'orientation mécanique des grains (qui crée la biréfringence $\Delta n_0$) est plus difficile, mais un état stationnaire peut être atteint. Pour des ferrofluides très concentrés, des dynamiques lentes

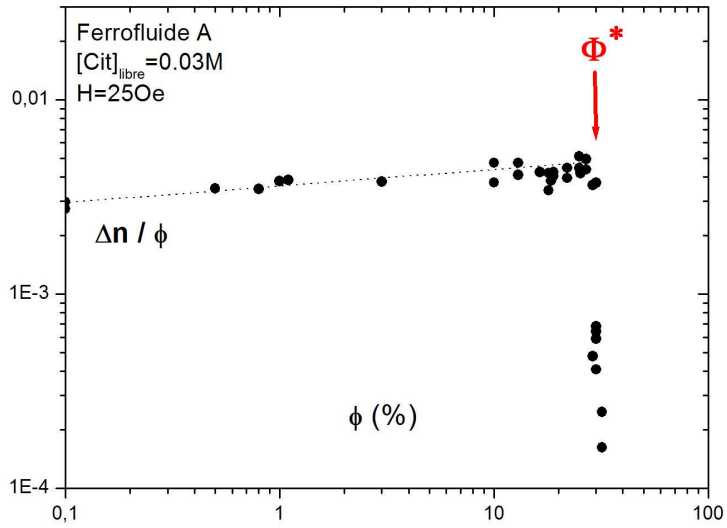



FIG. 2.26 – Biréfringence magnéto induite normalisée, pour un champ $H = 25Oe$ à différentes fractions volumiques. La flèche rouge indique la concentration $\phi^*$ pour laquelle le signal de biréfringence s'effondre.

de rotation sont observées.

Dans ce travail, nous avons également utilisé les techniques de biréfringence dynamique pour sonder la dynamique de rotation des nanoparticules. L'emploi de grandes nanoparticules ($d \sim 10$ nm, ferrofluide A) nous a permis d'augmenter sensiblement le niveau de biréfringence $\Delta n_0$ obtenu après application du champ $H_0$, par rapport aux particules utilisées dans [165]. Ceci nous a permis d'augmenter le rapport signal/bruit et d'étudier en détail les dynamiques lentes en rotation dans les ferrofluides concentrés ($\phi > \phi^*$) ainsi que les phénomènes de vieillissement qui ont lieu à ces concentrations. Nous développerons nos résultats dans la partie 3.2. Notons simplement que pour le ferrofluide A également, le signal de biréfringence $\Delta n_0$ s'effondre à partir d'une fraction volumique $\phi^* = 25\%$ comme nous l'avons représenté figure 2.26.

Dans [150, 166] les auteurs utilisent la diffusion Rayleigh forcée (RFS, voir paragraphe 2.2.2) couplée à des mesures de diffusion de neutrons pour sonder la dynamique de translation des nanoparticules dans les ferrofluides liquides et à l'approche de la transition vitreuse colloïdale. Nous avons reporté figure 2.27 le coefficient Soret normalisé $S_T/S_{T0}$ (voir Eq. 2.44 page 98) ainsi que la compressibilité osmotique isotherme $\chi_T$ issue d'une expérience de

diffusion de neutrons statiques. Les deux quantités sont comparables (conformément à l'Eq. 2.44) et décroissent de plus d'un ordre de grandeur lorsque la fraction volumique augmente. De la même manière le coefficient de friction visqueuse $f(\phi)$ déterminé grâce à la mesure du coefficient de diffusion thermique

$$|D_T| = \frac{k_B T |S_{T0}|}{f(\phi)} \tag{2.64}$$

diverge au voisinage de la fraction volumique $\phi^*$, c'est à dire à la fraction volumique à partir de laquelle la dynamique de rotation commence à ralentir :

$$f(\phi) \sim \left( \frac{\phi^* - \phi}{\phi^*} \right)^{-\alpha} \tag{2.65}$$

avec $\alpha \approx 1.2$. Notons que $D_T$ est proportionnel à un coefficient de diffusion individuel des nanoparticules.

Si les mesures RFS dévoilent un gel de la dynamique de translation des nanoparticules au voisinage de $\phi^*$, celles-ci ne permettent pas d'étudier la dynamique lente qui apparaît à ces concentrations, ni son vieillissement. Nous utiliserons dans la partie 3.1.2 la technique XPCS pour étudier ces phénomènes, à des échelles spatiales inférieures, proches de la distance interparticulaire.

Notons pour conclure que dans les ferrofluides, ces résultats préliminaires montrent que les gels de la dynamique de translation et de rotation ont lieu à des fractions volumiques voisines (aux alentours de $\phi^*$, à l'imprécision expérimentale près). La divergence du coefficient de friction visqueuse $f(\phi)$ précède de peu la divergence du temps caractéristique de rotation, autrement dit, le découplage rotation/translation observé dans les liquides surfondus n'est donc pas évident dans nos systèmes. L'emploi de grandes particules nous permettra cependant d'étudier plus en détail la dynamique de rotation au delà de $\phi^*$ et nous discuterons plus en détail de ce couplage des dynamiques de translation et de rotation dans la partie 3.2.

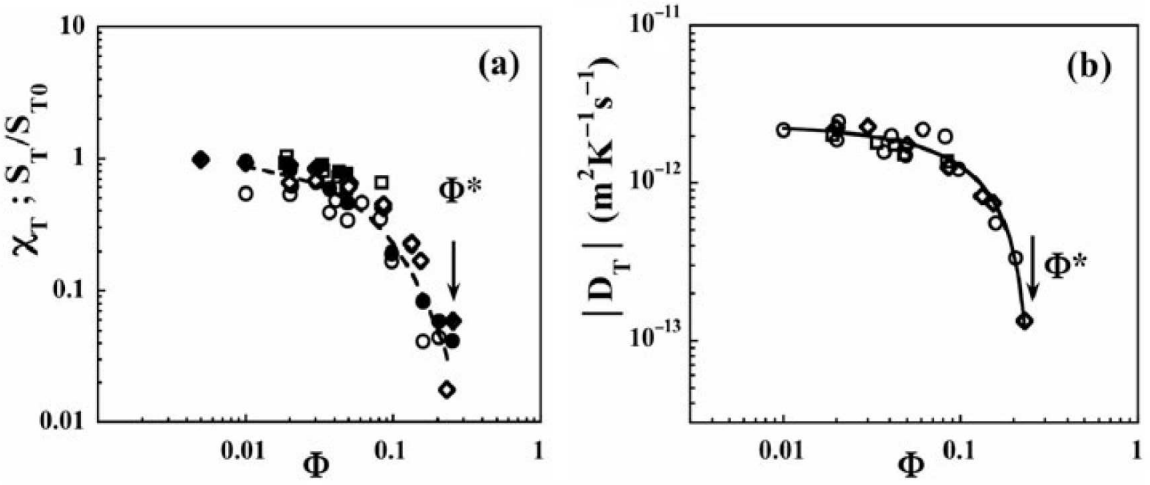



FIG. 2.27 – Extrait de [166]. Dépendance du coefficient Soret normalisé $S_T/S_{T0}$, de la compressibilité $\chi_T$ et du coefficient de diffusion thermique $D_T$ en fonction de la fraction volumique, pour le ferrofluide C aux force ioniques [cit]=0.03 M (cercles) 0.08 M (diamants) et 0.1 M (carrés). **(a)** Dépendance en $\phi$ de la compressibilité (symboles pleins) et du coefficient Soret. La ligne est un guide pour l oeil. **(b)** Dépendance en $\phi$ du coefficient de diffusion thermique (valeur absolue). La ligne est un ajustement par une loi de puissance (cf Eq. 2.65). La flèche indique la fraction volumique seuil $\phi^*$ au-delà de laquelle des dynamiques lentes sont observées.

### 2.3.2 *La transition verre de superspins*

L'engouement pour la recherche sur les nanoparticules magnétiques s'explique, nous l'avons vu, pour ses applications possibles en médecine et en science des matériaux. Une autre application prometteuse des ces nanoparticules concerne le stockage magnétique d'information à haute densité[36] [167]. Une meilleure compréhension des comportements collectifs des moments magnétiques à forte concentration et de leur effet sur la dynamique individuelle des moments, est nécessaire pour disposer de produits fiables. Sur un plan fondamental, les dispersions gelées de nanoparticules magnétiques sont également largement étudiées depuis une dizaine d'année [127, 168], dans le domaine du magnétisme pur (notamment l'étude des effets de surface et des effets de tailles) et dans le domaine de la physique statistique des systèmes désordonnés : nous verrons que ces dispersions sont, à forte concentration et à basse température, des systèmes magnétiques désordonnés et frustrés qui présentent certaines analogies avec les verres de spins atomiques.

En effet, lorsque l'on gèle un ferrofluide en absence de champ magnétique extérieur, le sys-

[36] En codant des bits "0" et "1" sur l'orientation du moment magnétique d'une nanoparticule

tème constitue une assemblée désordonnée de moments magnétiques géants (souvenons-nous que $\mu \sim 10^4 \mu_B$) en interaction : on parle de *superspins*. Une des premières différences entre ces systèmes et les verres de spins provient de la nature de l'interaction entre moments magnétiques. Dans le cas des nanoparticules dispersées dans un solvant gelé, les moments magnétiques interagissent par l'interaction dipolaire magnétique, anisotrope et de longue portée. La distance caractéristique entre nanoparticules est de l'ordre de la dizaine de nanomètre et les interactions d'échange, de courte portée sont négligeables. Dans le cas des spins atomiques, nous avons vu au contraire que les interactions étaient des interactions d'échange. Les interactions dipolaires existent également dans le cas des verres de spins, mais sont généralement négligeables devant celles d'échange. Une seconde différence provient des échelles de temps mises en jeu : là où le temps individuel d'essai $\tau_0$ d'un spin atomique est de l'ordre de $10^{-12}$ s, ce temps est beaucoup plus long $\sim 10^{-8}$ s dans le cas de nos particules magnétiques, et peut être thermiquement activé. Ce décalage des échelles de temps a une conséquence : dans le cas des verres de spins, le rapport entre le temps accessible expérimentalement $t_{exp}$ et le temps d'essai est de l'ordre de $10^8$ à $10^{17}$. Dans le cas des simulations numériques ce rapport ($t_{exp}$ est alors le temps de simulation) varie de 1 à $10^5$. Les systèmes de particules magnétiques possède une échelle de temps incluse entre ces deux extrêmes et se rapproche donc des temps accessibles aux simulations numériques.

Il existe d'autres avantages expérimentaux inhérents à ces systèmes : tout d'abord, la sélection de la taille des particules permet d'ajuster l'intensité des interactions dipolaires et également d'utiliser des superspins plus ou moins anisotropes. Par la suite, la fraction volumique de particules, qui peut être variée facilement permet un second ajustement du niveau d'interaction entre moments.

En gelant le ferrofluide nous avons introduit deux types de désordre : le premier provient de la position aléatoire des particules les unes par rapport aux autres, le second du désordre d'orientation des axes d'anisotropie magnétiques, puisque le système a été gelé en absence de champ magnétique extérieur. A faibles fractions volumiques, les interactions dipolaires sont négligeables et le système est bien décrit par des modèles à particules indépendantes

(lois de Langevin, voir partie 2.2.1). En revanche, à fortes concentrations, les interactions dipolaires magnétiques ne sont plus négligeables et le désordre induit une frustration entre moments magnétiques qui ne peuvent pas toute à la fois minimiser leur énergie libre, une telle situation laissant présager de fortes analogies avec les verres de spins atomiques. Alors qu'à "haute température" ($T > T_g$) le système est superparamagnétique, la phase à basse température ($T < T_g$) est un état bloqué qui relaxe lentement et présente des dynamiques non-stationnaires. Néanmoins, il faut s'assurer expérimentalement que le système subit effectivement une transition à basse température vers un verre de superspins. Pour cela un certain nombre de protocoles expérimentaux standards aux verres de spins sont appliqués, afin de s'assurer notamment du ralentissement critique de la dynamique au voisinage de $T_g$. Les résultats expérimentaux présentés dans [169, 170] montrent qu'effectivement les dispersions concentrées de nanoparticules de maghémite forment une phase verre de superspins à basse température. Les scalings dynamiques montrent que ces systèmes sont plus proches des verres de spins Ising (anisotropes) que des verres de spins Heisenberg.

Nous avons vu dans la partie 1.2.1 que le ralentissement de la dynamique au cours du vieillissement dans les verres de spins, pouvait s'interpréter comme la croissance au cours du temps d'une longueur de corrélation au voisinage de $T_g$. Dans cette thèse, notre objectif sera d'étudier le vieillissement de la dynamique des superspins dans leur phase vitreuse à basse température. Plus précisémment, il s'agit d'extraire cette longueur de corrélation, en utilisant la méthode décrite dans la partie 1.2.1 et de mesurer son évolution (sa croissance) au cours du vieillissement et de comparer nos résultats à ceux obtenus dans les verres de spins d'Ising et d'Heisenberg.

Cette étude a été effectué en collaboration avec S. NAKAMAE et. al. de l'équipe "Magnétisme à basse température" du Service de Physique de l'Etat Condensé, au CEA et vient s'associer à une étude en cours de réalisation dans leur laboratoire, sur la fabrication de micro-sondes de Hall, afin de mesurer localement une longueur de corrélation dynamique dans un verre de superspins. Pour des raisons pratiques associées à cette "expérience-compagnon" nous avons

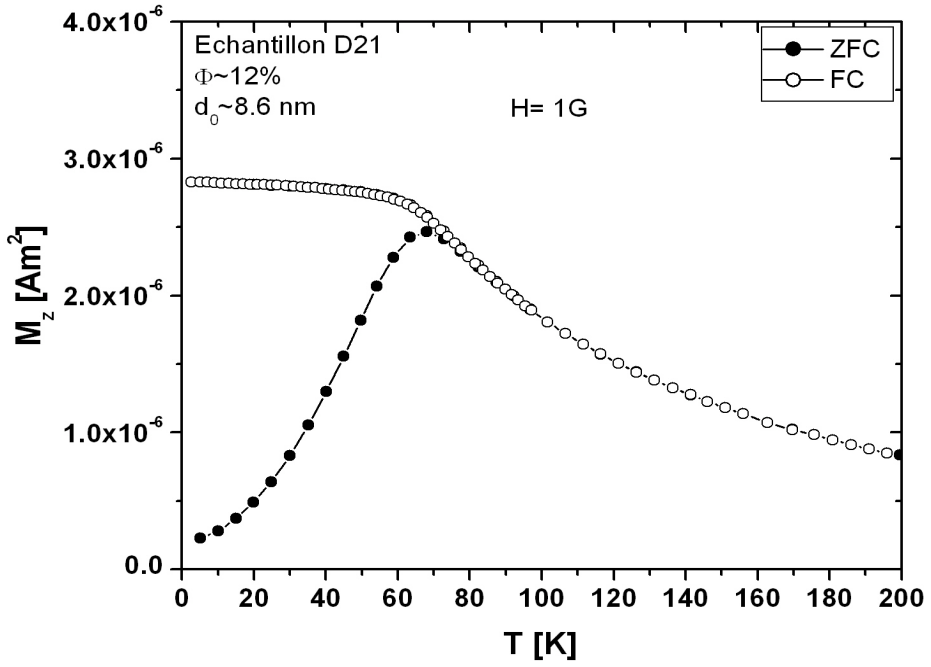



FIG. 2.28 – Susceptibilité statiques ZFC (symboles creux) et FC (symboles pleins), obtenus sur l'échnatillon D21 à la fraction volumique $\phi = 12\%$.

choisi d'utiliser des nanoparticules de maghémite ($d_0 \sim 8.6$ nm) dispersées dans du *glycérol*, à la fraction volumique $\phi \approx 12\%$. Nos résultats relatifs à la mesure d'une longueur de corrélation dynamique seront présentés dans la partie 3.3.2. Nous présentons ici les caractéristiques magnétiques de notre échantillon, ainsi que les évidences expérimentales qui permettent d'affirmer que le système est dans une phase verre de superspins à basse température. Les mesures ont été effectuées sur un SQUID commercial *Cryogenic* S600, qui permet de mesurer une aimantation avec une précision de l'ordre de $10^{-9}$ Am$^2$. Une description de l'appareil est fournie dans [34].

Nous avons reporté figure 2.28 les mesures de susceptibilité statiques ZFC/FC[37] en fonction de la température. Alors que la susceptibilité $\chi_{ZFC}$ présente un pic à la température

[37] Voir les définitions de ces procédures partie 1.2.1

$T_g = 67$ K qui indique un blocage de la dynamique des moments[38], la susceptibilité $\chi_{FC}$ est plate à basse température. La loi de CURIE-WEISS (qui prévoit un comportement en 1/T pour la susceptibilité dans les sytèmes paramagnétiques) est violée à basse température, ceci constituant un premier indice d'une transition de phase à basse température. Une autre indication provient des phénomènes de vieillissement visible lors des expériences TRM[39] à des température inférieures à $T_g$. Nous avons représenté figure 1.3 les relaxations de l'aimantation, après différents temps d'attente $t_w$ (dans la gamme 1500-24000 s). La dynamique du système dépend de $t_w$ et présente donc des phénomènes de vieillissement. Un rescalling des courbes, tel qu'il est fait dans les verres de spins (voir partie 1.2.1) ne permet pas de rassembler les courbes sur une courbes maîtresse. D'autre part, la forme des courbes TRM (relativement linéaires en échelle semi-logarithmique) suggère la présence d'une composante logarithmique dans les relaxations. Dans [169, 170] les auteurs interprètent ces comportements comme la présence d'une composante superparamagnétique dans la relaxation, liée à une large distribution des constantes de couplage. Cette dispersion des constantes de couplages est due à la polydispersité de la distribution de taille des nanoparticules qui induit une dispersion de la distribution des moments magnétiques. Certains spins ont un comportement superparamagnétique, à la température de travail et ne contribuent pas au vieillissement. L'introduction d'un terme prenant en compte cette composante superparamagnétique permet effectivement d'obtenir un rescalling satisfaisant des coubes de relaxation (voir [169, 170]).

Une véritable preuve que l'état à basse température est un verre de superspins est fournie par les mesures de susceptibilités alternatives. A chaque température (dans la gamme 5-200 K), la réponse du système à un champ oscillant (de fréquence $f$=0.04 Hz–8 Hz, d'intensité 1 Oe) est mesurée. La réponse en phase $\chi'$ est représentée figure 2.30 en fonction de la température,

[38]Ce résultat n'est cependant pas suffisant pour affirmer qu'il s'agit d'un état verre de superspins, le même comportement étant observé pour des systèmes superparamagnétiques bloqués par une barrière d'anisotropie, comme nous le discutions dans la partie 1.2.1.

[39]TRM=Thermo Remanent Magnetization : l'échantillon est refroidi à la température $T = 0.7T_g = 47$ K en présence d'un champ magnétique $H = 1$ G puis évolue pendant le temps $t_w$ en présence de ce champ. Le champ est alors coupé, et la relaxation de l'aimantation rémanente est enregistrée au cours du temps.

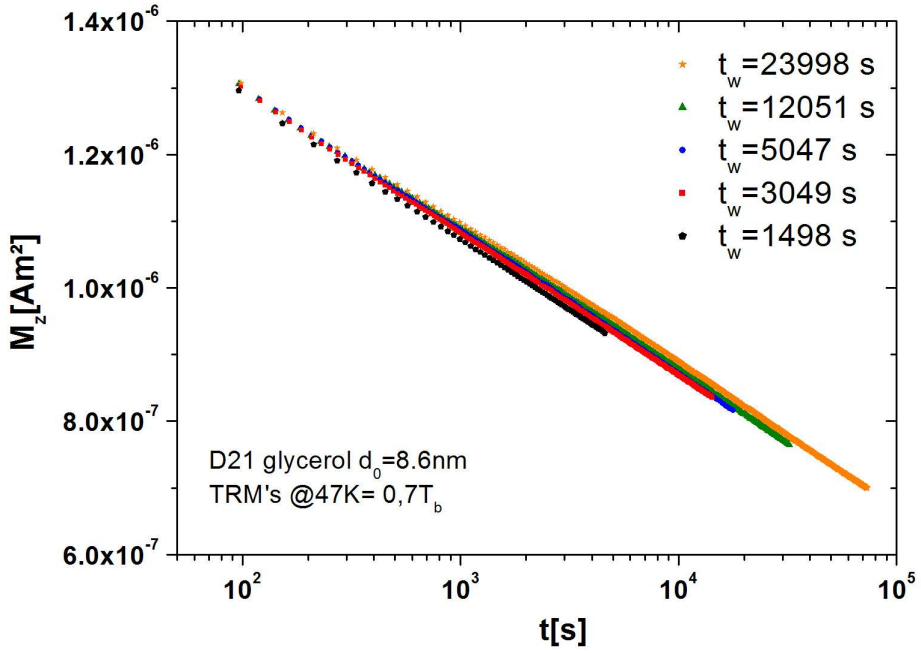



FIG. 2.29 – Relaxations thermorémanentes de l'aimantation (normalisée par l'aimantation "Field Cooled" $M_{FC}$) obtenues sur l'échnatillon D21 à la fraction volumique $\phi = 12\%$, pour différents temps d'attente $t_w$.

pour les différentes fréquences employées. Pour chaque fréquence, $\chi'$ présente un pic à une température de blocage $T_b(\omega)$. Si la dynamique lente du système était due à un blocage paramagnétique, liée à l'existence de barrière d'anisotropie $E_a$, la dépendance en fréquence de $T_b(\omega)$ devrait suivre un comportement de type Arrhenius :

$$log(\frac{1}{\omega}) = log(\tau_0) - \frac{E_a}{k_B T} \tag{2.66}$$

Nous avons représenté figure 2.30 l'évolution de $\frac{1}{\omega}$ en fonction de l'inverse de la température de blocage $T_b(\omega)$ . L'extrapolation de nos données conduit à une valeur de $\tau_0 \approx 10^{-18}$ s, soit une valeur non physique qui invalide l'hypothèse d'un blocage superparamagnétique pour expliquer le ralentissement dynamique à basse température.

L'ensemble de nos résultats montrent donc que notre échantillon subit une transition vers un état verre de superspins à basse température. Le vieillissement de la dynamique et le lien avec la croissance d'une longueur de corrélation sera traité dans la partie 3.3.2.

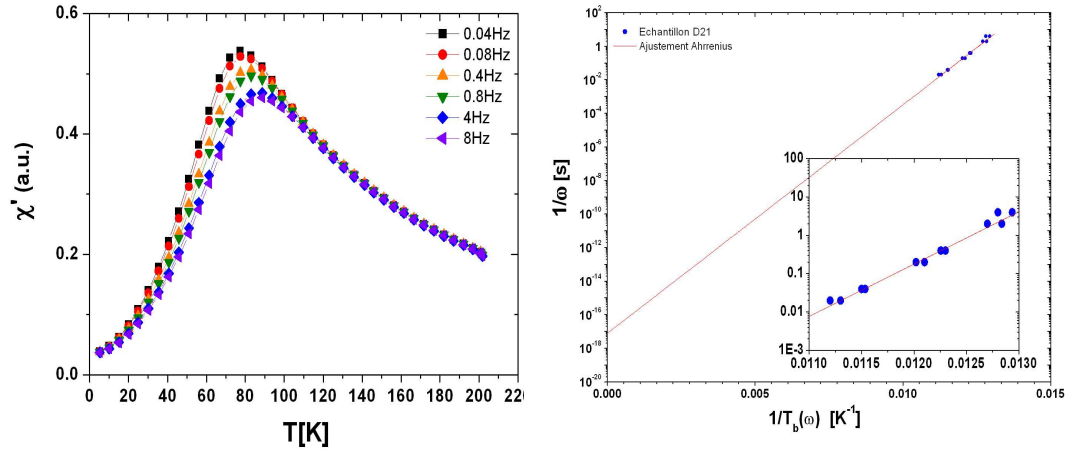



FIG. 2.30 – A gauche, partie réelle $\chi'$ de la susceptibilité alternative en fonction de la température, à différentes fréquences. A droite, tracé d'Ahrrenius et ajustement par l'équation (2.66)

# Chapitre 3

# Dynamique lente et vieillissement

## 3.1 La dynamique de translation

### 3.1.1 *Introduction*

Nous avons vu dans la partie 2.3.1 qu'à haute fraction volumique, les ferrofluides ont une structure amorphe (dévoilée par diffusion statique de neutrons) et une dynamique de rotation lente à partir d'une fraction volumique $\phi^*$(dévoilée par des mesures de biréfringence magnéto-induite), ces deux observations étant des témoins forts de la transition vitreuse colloïdale dans les dispersions concentrées. D'autre part, les mesures de diffusion Rayleigh forcée nous ont permis de montrer que le coefficient de diffusion thermique de translation $D_T$ diminue fortement au voisinage de la fraction volumique $\phi^*$, mais ces mesures ne permettent pas d'étudier précisémment la dynamique lente au delà de cette fraction volumique.

Les deux articles qui suivent, concernent la dynamique de translation des nanoparticules d'un ferrofluide vitreux répulsif, à l'échelle nanométrique, étudiée grâce à la technique de Spectroscopie de Rayons X Cohérents (XPCS) que nous avons présentée dans la partie 2.2.2. Ces expériences étant réalisées en absence de champ magnétique, le caractère magnétique des nanoparticules est en première approximation négligeable et nos résultats s'étendent au cas général des colloïdes chargés.

Nous verrons dans un premier temps (§3.1.2) que cette technique permet d'étudier la dyna-

mique de translation et son vieillissement, à l'échelle nanométrique en mesurant les fonctions d'autocorrélation de l'intensité, $g^{(2)}(Q,\tau,t_w)-1$, à des âges $t_w$ différents (l'âge initial sera défini ici comme l'instant de la préparation du capillaire) et en fonction du vecteur de diffusion $Q$.

Nous verrons dans un deuxième temps (§3.1.3) qu'une analyse plus fine, résolue en temps, des corrélations de l'intensité diffusée permet, comme nous l'argumentions dans la partie 1.3.1, de conclure quant au caractère temporellement hétérogène de la dynamique. La présence et l'intensité des hétérogénéités dynamiques dans un verre colloïdal répulsif sera discuté. Nous discuterons également la dépendance des fluctations dynamiques en regard du vecteur de diffusion $Q$ , échelle à laquelle sont sondées les fluctuations de concentration.

### 3.1.2 *Dynamique lente et vieillissement*

EUROPHYSICS LETTERS 1 September 2006

*Europhys. Lett.*, **75** (5), pp. 764–770 (2006)
DOI: 10.1209/epl/i2006-10179-4

# Glassy dynamics and aging in a dense ferrofluid

A. Robert[1], E. Wandersman[2], E. Dubois[2], V. Dupuis[2] and R. Perzynski[2]

[1] *European Synchrotron Radiation Facility - 6 rue Jules Horowitz BP 220, F-38043 Grenoble Cedex 9, France*
[2] *Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR 7612, Université Paris VI CNRS, ESPCI - 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

received 15 February 2006; accepted in final form 17 July 2006
published online 2 August 2006

PACS. 61.10.-i – X-ray diffraction and scattering.
PACS. 82.70.Dd – Colloids.
PACS. 64.70.Pf – Glass transitions.

**Abstract.** – X-ray Photon Correlation Spectroscopy is used here to probe for the first time a glass-forming dispersion of repulsive particles spherical and 10 nm sized. The highly concentrated colloidal system is based on the magnetic and charge-stabilized nanoparticles of a ferrofluid. Their out-of-equilibrium translational dynamics capture on nanoscale generic features usually observed on microscale: namely i) stretched exponential $\alpha$ relaxation with an exponent around 1.5 and ii) age-dependent characteristic time $\tau$ evolving from exponential at young ages to a slower behavior at large ages. $\tau$ is here scaling as $Q^{-1}$ in the whole experimental $Q$-range, below, on and above the scale of the interparticle distance, the driving force for aging in this glass-forming nanosystem being associated to larger scale rearrangements.

In the industrial world, out-of-equilibrium soft materials are ubiquitous. They can be found inside cosmetics, painting, food, etc. Controlling their long-term evolution, their dynamic and thermodynamic behavior are thus of major importance in view of their applications. Their study and their modeling raise unflagging interests (nicely recently reviewed by Cipelletti *et al.* in [1]), in particular because of the slowing-down of their dynamics at large concentrations. Indeed soft materials, interacting with an attractive or a repulsive potential [1, 2], such as emulsions [3], colloidal dispersions [4–8], surfactant systems [9] or polymeric microgels [10, 11], present aging properties. This aging is strongly analogous to aging in "hard" molecular glasses, for which lots of theoretical questions are still open [12].

For long, colloidal dispersions of hard spheres (HS) have been considered as model systems to mimic the glass transition of molecular materials, both experimentally and theoretically. Indeed, in the limit of repulsive interaction potential, various colloidal dispersions of micron-sized spheres, either HS such as PMMA [13], or highly charged such as poly-beads [11] or silica particles [14], have been successfully used experimentally to probe the glassy dynamics. On the spatial scale of a few microns a generic behavior is the existence, near the glass transition, of two distinct relaxation processes: a fast $\beta$-process due to the rattling of the spheres inside the cage made by the neighboring particles and a much slower one named the $\alpha$-relaxation. Recent theoretical improvements of Mode Coupling Theory (MCT) [14,15] as well as numerical

© EDP Sciences
Article published by EDP Sciences and available at http://www.edpsciences.org/epl or http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2006-10179-4

simulations [16] have extended their range of application [17]. A phase diagram of glasses with attractive and repulsive regions is predicted. Experimental evidences of the existence of these two glassy phases have been reported with copolymer micellar systems [18] and with polymer-colloid mixtures [19]. Decreasing the dimension of the system down to nanoscale, dynamical measurements are less numerous. The most popular system is laponite dispersions which is based on anisotropic platelets and which is often studied in the repulsive glassy area obtained at dilute volume fractions ($\leq 1\%$) [4–7].

We propose here to probe the dynamics of a novel glassy system based on dense aqueous dispersions of magnetic spherical nanoparticles [20, 21], bearing a superficial charge density, with a tunable interparticle interaction via the ionic strength and osmotic pressure of the system. The phase diagram of this system, with highly charged nanoparticles, has been widely explored [21]. It includes i) a repulsive region, with a fluid phase and a repulsive glass phase, and ii) an attractive region, with a liquid-gas like phase separation, a critical point and an attractive glass phase. We want to address the present letter to the study of slow dynamics and aging, associated with the $\alpha$-process, in a very concentrated phase of such magnetic nanoparticles, under strong electrostatic interparticle repulsion (without external magnetic field —meaning that the magnetic aspects of our colloidal system are here essentially irrelevant [21]). We investigate its dynamical behavior by X-photon correlation spectroscopy (XPCS) [22, 23], at lengthscales close to interparticle distances and as a function of age $t_w$. The large wave vectors accessible with XPCS (together with the absence of multiple scattering in the X-ray regime [23]) make this study one of the first to investigate the dynamics of a repulsive glass (consisting of densely packed nanospheres) on nanometric lengthscales.

The colloidal dispersions studied here are based on magnetic nanoparticles of maghemite ($\gamma$-$Fe_2O_3$) which are chemically synthesized by a coprecipitation method [24]. Coated with citrate ligands and dispersed in water at $p\mathrm{H} = 7.5$, these nanoparticles bear a superficial charge density of $2e^-\,\mathrm{nm}^{-2}$ [24]. It introduces an electrostatic interparticle repulsion which balances the van der Waals attraction and the dipolar magnetic interaction between the nanoparticles leading to stable monophasic dispersions at low ionic strengths [21]. The ionic strength is controlled here by the concentration of free citrate ligands $[\mathrm{cit}]_{\mathrm{free}}$ in the dispersion; in the samples studied, $[\mathrm{cit}]_{\mathrm{free}} = 3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{molL}^{-1}$. Using the method described by Glatter for monodisperse spheres [25], a radius of gyration $R_g = 9.5 \pm 0.5\,\mathrm{nm}$ is found from an adjustment of the intensity scattered by a dilute sample ($\Phi = 0.5\,\mathrm{vol}\%$). This value agrees rather well with the log-normal distribution of diameters deduced from magnetization measurements [26] (mean diameter $d_0 = \exp[\langle d \rangle] = 10\,\mathrm{nm}$, width $\sigma = 0.3$, which leads to $R_g = \frac{1}{2} d_0 \exp[7\sigma^2] = 9.4\,\mathrm{nm}$). The volume fraction $\Phi$ is determined by chemical titration of iron. The concentrated sample ($\Phi = 30\,\mathrm{vol}\%$) used in this work is obtained by dialysis at an osmotic pressure $\Pi = 40\,\mathrm{kPa}$. These characteristics place the samples well inside the repulsive region of the colloidal phase diagram of the system where the interparticle potential is Yukawa-like [21]. The sample is thus an amorphous solid (*i.e.* a repulsive colloidal glass), for which its large-size polydispersity prevents from any crystallization processes (*i.e.* ordered solid) [21].

The XPCS experiment is carried out at the ID10C branch of the Troïka beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) with X-rays of energy of 7.03 keV ($\lambda = 1.76\,\text{Å}$) selected by a double-bounce Si(111) monochromator operating in horizontal scattering geometry. The energy is chosen below the iron absorption edge at 7.112 keV in order to suppress any X-ray fluorescence signal. A collimated and partially coherent X-ray beam is obtained by using a pinhole with a diameter of $45\,\mu\mathrm{m}$. The scattered intensity (speckle pattern) is recorded 3.3 m from the sample by a direct-illumination charge-coupled device (CCD) area detector (Princeton Instruments). As an illustration, the speckle pattern of a section of the correlation annulus is presented in fig. 1a. The CCD operates in binning the pixels 2 by 2 in

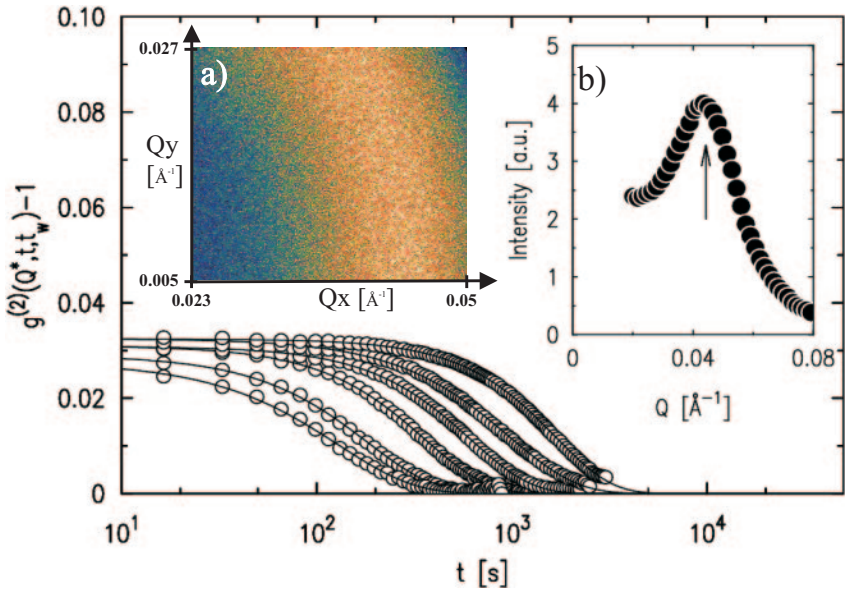



Fig. 1 – Main figure: intensity correlation functions $\left(g^{(2)}(Q,t,t_w)-1\right)$ from the time-resolved speckle patterns. (a) A 2-dimensional speckle pattern. (b) The small-angle scattering intensity. The correlation functions are shown as examples at the peak position $Q^* = 0.044\,\text{Å}^{-1}$ (indicated by the arrow in (b)) for increasing ages $t_w$ from 1400 to 13100 s from left to right, respectively. The solid lines are fit to the data using a stretched exponential decay (cf. eq. (2)).

both the horizontal and vertical directions giving an effective pixel size of $45 \times 45\,\mu\text{m}^2$. The aqueous sample is placed in a quartz capillary filled with dodecane in order to prevent its water from evaporation which would produce changes of volume fraction $\Phi$.

A long-time series of speckle patterns is recorded while the sample ages, in order to calculate the ensemble-averaged intensity autocorrelation [27]

$$g^{(2)}(Q,t,t_w) = \frac{\langle I_{ij}(Q,t_w)\ I_{ij}(Q,t_w+t)\rangle_{ij}}{\langle I_{ij}(Q,t_w)\rangle_{ij}\ \langle I_{ij}(Q,t_w+t)\rangle_{ij}}\,, \tag{1}$$

where $\langle\ldots\rangle_{ij}$ denotes an average over a selection of intensities $I_{ij}$ at pixels $(i,j)$, defining a specific $Q$ (which here corresponds to circular average). The minimum lag time $t$, set by the acquisition time of a single frame (15 s) and the transfer rate of the CCD (1.43 s), is 16.43 s. The longest time is defined by the number of frames taken during the acquisition process ($\approx 2 \cdot 10^4$ s). Age initialization (*i.e.* $t_w = 0$) is defined by the time at which the sample is placed in the sample cell and is no more subject to any mechanical stress. Age $t_w$ is further defined as the time corresponding to the middle of a series of frames over which the correlation functions are calculated. They are obtained by circular averages at given $Q$'s and ages $t_w$'s, thus performing the required ensemble-average for these glass-forming samples which present non-ergodic features.

The Small Angle X-ray Scattering (SAXS) intensity is measured using the same setup as for the XPCS experiment but using a point detector. The SAXS intensity in fig. 1b exhibits a correlation peak at $Q^* = 0.044\,\text{Å}^{-1}$ (associated to the correlation annulus in the 2D speckle pattern of fig. 1a) corresponding to a mean interparticle distance of 14 nm. This intensity profile is typical of a highly concentrated and glass-forming fluid of colloidal nanoparticles

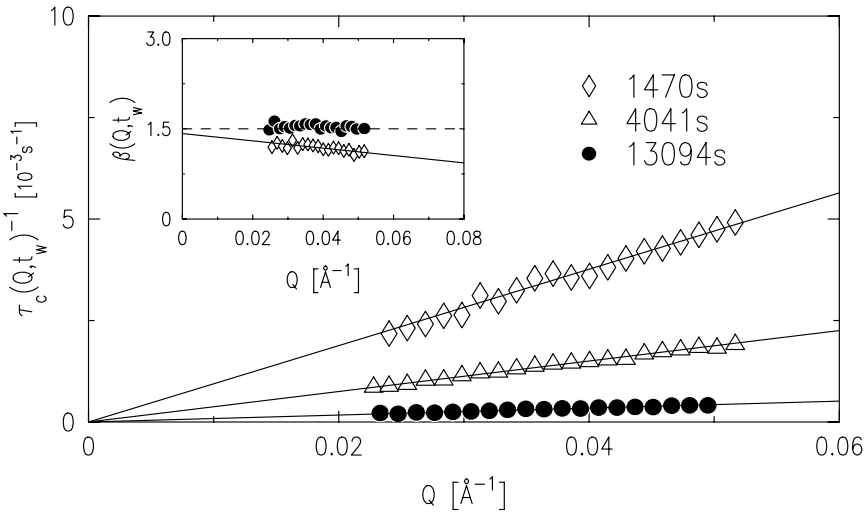



Fig. 2 – Main figure: $Q$-dependence of the inverse characteristic relaxation time $\tau_c(Q, t_w)$ for three different ages: $t_w = 1470$, 4041 and 13094 s. The solid lines are a linear fit to the data with slope $\Psi(t_w)$. Inset: $Q$- and age dependence of the stretching exponent $\beta(Q, t_w)$. The solid line is a guide to the eye and the dashed line indicates 1.5. (Error bars smaller than symbols).

with repulsive interactions and is in complete agreement with the wide static characterization of similar samples presented in [21]. The decrease of intensity at low $Q$ results from the low compressibility ($\chi_T = S(Q = 0) \approx 0.05$) of this repulsive system [21, 28].

An example of the age dependence of the dynamics of the system is presented in fig. 1. The calculated intensity-intensity autocorrelation functions $\left(g^{(2)}(Q, t, t_w) - 1\right)$ at $Q^* = 0.044\,\text{Å}^{-1}$ are shown at different ages $t_w$, increasing from left to right. They all reach zero at large lag time ($g^{(2)}(Q, \infty, t_w) - 1 = 0$), thus indicating that we probe the final relaxation process. Their characteristic relaxation time increases by more than one order of magnitude with increasing age. In the experiment, the $\beta$-relaxation process, which is too fast and describes the short-time behavior of the translational dynamics, cannot be detected. We are here only experimentally probing the $\alpha$-process. The intensity autocorrelation function [4, 19] can be modeled by using a stretched exponential form

$$g^{(2)}(Q, t, t_w) - 1 \propto \exp\left[-2\left(t/\tau_{c(Q,t_w)}\right)^{\beta(Q,t_w)}\right], \tag{2}$$

where $\tau_c(Q, t_w)$ is the characteristic relaxation time and $\beta(Q, t_w)$ is the stretching exponent that characterizes the line shape. The fits of the data by eq. (2) are given as solid lines in fig. 1b. They accurately describe the data over the full range of age $t_w$ and lag time $t$.

Figure 2 presents for given ages $t_w$ the $Q$-dependence of the inverse of the characteristic time in the $Q$-range $2.2 \cdot 10^{-2}$–$5.5 \cdot 10^{-2}$ Å$^{-1}$. It is measured for the first time on lengthscales down to 11 nm and covers well the $Q$-range where the correlation peak in the SAXS intensity is observed. It thus probes the dynamics on lengthscales below, at and above the mean interparticle distance. $\tau_c^{-1}(Q, t_w)$ scales linearly with $Q$ with a slope $\Psi(t_w)$ as shown by the solid straight lines of fig. 2 of equation $\tau_c^{-1}(Q, t_w) = \Psi(t_w)\, Q$. Such a linear dispersion relation is obtained at any age $t_w$ in the range $1.4 \cdot 10^3$–$1.3 \cdot 10^4$ (s). We do not observe significant deviations from this linear behavior around the wave vector $Q^*$. The relaxation is thus not due to structural reorganizations on these lengthscales.

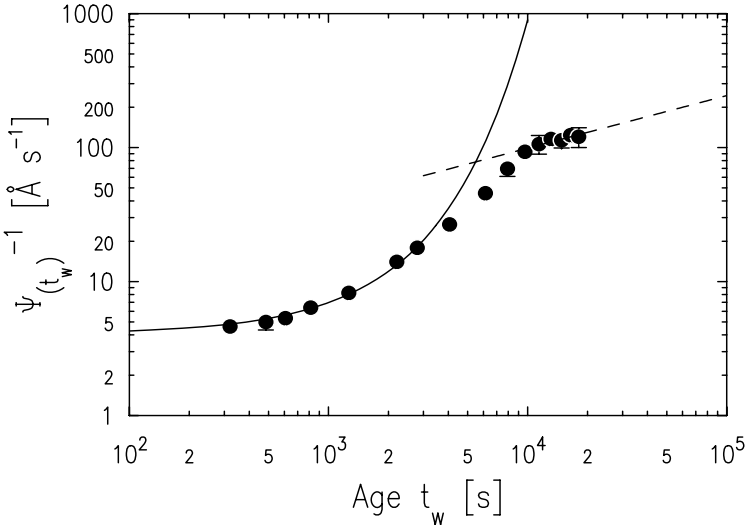



Fig. 3 – Age dependence of the inverse of the slope of the dispersion relation $\Psi^{-1}(t_w)$ (error bars smaller than symbol). The solid line corresponds to the fit of the data at young ages assuming an exponential growth ($\sim \exp[\nu t_w]$), with $\nu = 5.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$. The dashed line is a fit to the data at large age assuming a power law expression ($\sim t_w^{\mu}$), with $\mu = 0.4 \pm 0.1$.

The stretching exponent $\beta(Q, t_w)$, displayed in the inset of fig. 2, is larger than 1 and surprisingly close to the value of 1.5 theoretically predicted in [29] for attractive systems in the short time limit and experimentally observed in [3, 8–10]. It is observed to be weakly $Q$- and age-dependent, however it does not display any correlation with the scattered intensity. The quality of the measured data (*i.e.* error bars smaller than symbol size) allows for the first time to observe a significant $Q$- and age dependence of the stretching exponent. At young ages $t_w$, $\beta$ decreases slightly with increasing $Q$, as indicated by the solid line which is a guide to the eye, and tends towards 1.5 for $Q \to 0$. For large ages ($t_w = 13094\,\mathrm{s}$), $\beta$ is $Q$-independent and equals 1.5 (see inset of fig. 2). There is currently no theory describing these experimentally observed features.

The behavior $\tau_c \sim Q^{-1}$ and $\beta > 1$ is a key feature of the observed dynamics. It strongly differs from the following observations at the micron scale on colloidal laponite glasses of: i) Brownian diffusion, scaling as $\mathrm{Q}^{-2}$ in [6, 30] or ii) stretched exponential relaxation with $\beta \leq 1$ [6,7]. However, $\tau_c \sim Q^{-1}$ and $\beta > 1$ were observed on a large variety of aging systems, both attractive [8,10] and repulsive [3,9], such as colloidal gels [8,10], micellar polycrystals [3], concentrated emulsions [3] and laponite dispersions at the nanoscale [4]. This $\alpha$-relaxation faster than exponential with a dispersion relation $\tau_c^{-1} \sim Q$, rules out any cage-escape processes. It is usually addressed to the relaxation of randomly distributed stresses, the detail of these stresses depending on the system and on its history [1, 3, 8–10].

The age dependence of the inverse slope $\Psi^{-1}(t_w)$ of the dispersion relations can be extracted from the data. It is displayed in fig. 3 and obviously presents two distinct regimes. We can clearly distinguish a fast and rapidly rising regime of $\Psi^{-1}(t_w)$ at young ages, then followed by another much slower aging process. The transition can be estimated to be at $t_w^* \sim 5000\,\mathrm{s}$. In aging systems, the standard keynote behaviour [31, 32] which is expected as

in polymers or spin-glasses is a power law behaviour:

$$\Psi^{-1} \propto t_w^{\mu}. \tag{3}$$

For $t_w > t_w^*$ our observations are compatible with such a prediction with $\mu = 0.4 \pm 0.1$ as indicated by the dashed line in fig. 3 which is a fit to the data. When the exponent $\mu$ is below unity, the system is said to exhibit sub-aging, full-aging if equal to unity and over-aging if larger than unity [5]. In this respect the sample studied here exhibits sub-aging at large ages. Such a power law regime with an exponent $\mu$ ranging between 0 and 1 has been observed on various repulsive and attractive systems [3, 5, 8–11]. However a single study on a colloidal glass of laponite platelets [4] (*i.e.* disc-shaped particles observed at interparticle lengthscales instead of spherical nanoparticles) performed with XPCS has observed an exponent $\mu$ larger than unity with a value 1.8, in contrast with our result.

The young-age behavior (*i.e.* $t_w < t_w^*$) associated to $\tau_c \sim Q^{-1}$ and $\beta > 1$ has rarely been observed [5, 10] and is still not understood. It can nevertheless be successfully described, as in previous works [5, 7, 10] by an exponential growth

$$\Psi^{-1} \propto \exp[\nu\, t_w]. \tag{4}$$

The solid line in fig. 3 shows the results of the fit to the experimental data giving $\nu = 5.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$, which is of the same order of magnitude as ${t_w^*}^{-1}$.

These features constitute, to our knowledge, the first detailed experimental description of aging on nanometric lengthscales in a colloidal glass of repulsive spherical nanoparticles. Even if aging has been experimentally evidenced in a colloidal glass of repulsive hard spheres [13,19], it was until now not deeply investigated. In summary, we observe: i) hyperdiffusive relaxation with compressed exponential auto-correlation functions (*i.e.* stretching exponents $\beta > 1$); ii) characteristic relaxation times scaling as $\tau_c \sim Q^{-1}$; iii) no deviation from this behavior detected at wave vectors where static correlations are present (*i.e.* at $Q = Q^*$); iv) relaxation times showing sub-aging (*i.e.* $\mu < 1$) at large ages and an exponential growth at young ages. In addition, all these features are lengthscales independent excluding local rearrangement as driving force for aging in this nanosystem; its origin has to be found in reorganizations or stress relaxations at a larger spatial scale (lower $Q$). This nanosystem based on densely packed and repulsive nanospheres captures on the *nanoscale* most of the features observed on the *microscale* for concentrated repulsive systems based on micron-sized spheres [9]. This work indeed extends to the nanoscale the previous hints of universality of behaviour observed in aging soft systems. Note that with dilute attractive gels based on nanospheres, similar observations [10] are obtained above the time-dependent maximum of the structure factor, that is at spatial scales below the mesh size of the attractive gel.

The XPCS technique reveals to be powerful for studying out-of-equilibrium dynamics of our concentrated nanospheres with tunable interactions. This system is very promising for further developments, as the nanoparticle size controls magnetic dipolar effects and as an attractive potential regime is existing in the same system. We intend to use in future works the magnetic character of the presently investigated nanosystem, which until now was not explored from the point of view of aging. Indeed, under an applied magnetic field, all the magnetic moments anchored inside the nanoparticles align along the magnetic-field direction; there is thus an additional contribution to the interparticle potential which is anisotropic and can be tuned by the strength of the field. In this framework we intend to evidence the links between the interparticle potential and aging behavior, and, in wider context, to explore the influence of external fields on aging dynamics, which is a field of growing interest [1] and which allows to study the rotational arrest of the nanoparticles [33].

REFERENCES


[1] Cipelletti L. and Ramos L., *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) R253.
[2] Cates M. and Evans M. (Editors), *Soft and Fragile Matter* (Institute of Physics, Bristol) 2000.
[3] Cipelletti L., *Faraday Discuss.*, **123** (2003) 237.
[4] Bandyopadhyay R., Liang D., Yardimci H., Sessoms D. A., Borthwick M. A., Mochrie S. G. J., Harden J. L. and Leheny R. L., *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 228302.
[5] Bellour M., Knaebel A., Harden J. L., Lequeux F. and Munch J.-P., *Phys. Rev. E*, **67** (2003) 031405.
[6] Abou B., Bonn D. and Meunier J., *Phys. Rev. E*, **64** (2001) 021510.
[7] Di Leonardo R., Ianni F. and Ruocco G., *Phys. Rev. E*, **71** (2005) 011505.
[8] Chung B., Ramakrishman S., Bandyopadhyay R., Liang D., Zukoski C. F., Harden J. L. and Leheny R. L., *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 228301.
[9] Ramos L. and Cipelletti L., *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 245503.
[10] Cipelletti L., Manley S., Ball R. C. and Weitz D. A., *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2275.
[11] Viasnoff V. and Lequeux F., *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 065701.
[12] Barrat J. L., Feigelman M., Kurchan J. and Dalibart J. (Editors), *Slow Relaxations and Non-equilibrium Dynamics in Condensed Matter, Les Houches Session LXXVII* (EDP Sciences-Springer) 2003.
[13] van Megen W., Mortensen T. C., Williams S. R. and Muller J., *Phys. Rev. E*, **58** (1998) 6073.
[14] Beck Ch., Härtl W. and Hempelmann R., *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 8209.
[15] van Megen W., Underwood S. M. and Pusey P. N., *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1999) 1586.
[16] Zaccarelli E., Sciortino F. and Tartaglia P., *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) 4849 and references therein.
[17] Dawson K. A., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7** (2002) 218.
[18] Chen W. R., Mallamace F., Glinka C. J., Fratini E. and Chen S. H., *Phys. Rev. E*, **68** (2002) 041402.
[19] Pham K. N., Egelhaaf S. U., Pusey P. N. and Poon W. C. K., *Phys. Rev. E*, **69** (2004) 011503.
[20] Rosensweig R. E., *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, England) 1985.
[21] Cousin F., Dubois E. and Cabuil V., *Phys. Rev. E*, **68** (2003) 021405 and references therein.
[22] Grübel G. and Zontone F., *J. Alloys Comp.*, **362** (2004) 3 and references therein.
[23] Robert A., Wagner J., Autenrieth T., Härtl W. and Grübel G., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **289** (2005) 47; *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 084701.
[24] Dubois E., Boué F., Cabuil V. and Perzynski R., *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 7147.
[25] Glatter O., *J. Appl. Cryst.*, **13** (1980) 7.
[26] Berkovski B., *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House Inc., New York) 1996.
[27] Cipelletti L. and Weitz D., *Rev. Sci. Instrum.*, **70** (1999) 3214.
[28] Tanaka H., Meunier J. and Bonn D., *Phys. Rev. E*, **69** (2004) 031404.
[29] Bouchaud J.-P. and Pitard E., *Eur. Phys. J. E*, **6** (2001) 231.
[30] Kaloun S., Skouri R., Skouri M., Munch J. P. and Schosseler F., *Phys. Rev. E*, **72** (2005) 011403.
[31] Bouchaud J. P., Cugliandolo L., Kurchan J., Mézard M. and Young P. (Editors), *Spin Glasses and Random Fields* (World Scientific, Singapore) 1998.
[32] Kob W. and Barrat J. L., *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4581.
[33] Mériguet G., Dubois E., Dupuis V. and Perzynski R., submitted to *J. Phys.: Condens. Matter*.

### 3.1.3 *Une dynamique hétérogène*

# Probing heterogeneous dynamics of a repulsive colloidal glass by Time Resolved X-ray Correlation Spectroscopy

**E. Wandersman[1], A. Duri[2],A. Robert[3,4], E. Dubois[1], V. Dupuis[1] and R. Perzynski[1]**

[1] Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces chargées, UMR 7612, Université Paris VI-CNRS, 4, Place Jussieu 75005 Paris-France

[2] Deutsches Elektronen-Synchrotron (Hasylab) - Notkestr. 85 - 22607 Hamburg-Germany

[3] European Synchrotron Radiation Facility - 6 rue J. Horowitz BP 220, 38043 Grenoble Cedex 9 France

[4] Stanford Linear Accelerator of California Stanford University LUSI/LCLS - 2575 Sand Hill road MS 43A Menlo Park CA 94025 - USA

E-mail: wanders@ccr.jussieu.fr

**Abstract.** We present here experimental results obtained by Time Resolved X-ray Correlation Spectroscopy revealing the heterogeneous nature of the dynamics down to the nanoscale in a dense dispersion of magnetic nanoparticles. The dynamical susceptibility, which quantifies the amplitude of the dynamical fluctuations, is investigated in a repulsive colloidal glass. Its value is an order of magnitude smaller than the ones found in gels and is lengthscale independent in the Q-range of the X-ray scattering experiment.

## 1. Introduction

An unified and complete understanding of the drastic dynamical slowing down observed at the glass transition in numerous disordered systems (molecular and colloidal glasses, fractal gels, spin glasses and granular materials...) remains a challenging question in statistical physics. Several conceptual and theoretical breaks through have revealed a formal similitude of all these glass transitions: the Mode Coupling Theory [1] (MCT) predicts both in molecular and colloidal glasses a divergence of the characteristic times at a critical temperature (for molecular systems) or at a volume fraction (for colloidal systems). The concept of "jamming" introduced by Liu and Nagel [2], has extended the universal character of these phenomena, for example to granular matter. Moreover, formal analogies have been uncovered [3] between the MCT and dynamical equations of spin glasses.

However, despite this generic behavior of the dynamical slowing down in various glassy systems, its physical origin is still not well understood and is widely debated. Actual

developments relate this latter one to a growth of dynamically correlated domains inside which the particles motions occur in a cooperative way [4, 24]. As the glass transition is approached, the number of cooperative regions decreases, leading to large fluctuations of the dynamics.

Recently, Berthier *et al.* have demonstrated, both numerically and theoretically [5] that four points correlators (two points in time, two in space) are relevant quantities to enlighten the existence of dynamical heterogeneities. In a numerical simulation of a Lennard-Jones glass, they compute the dynamical susceptibility (the volume integral of the 4-point correlator, see [5]) and show that this quantity is indeed growing approaching the glass transition [20].

From the experimental point of view, soft glassy matter (colloidal glasses, gels, micellar solutions... for a review see [8]) constitute model systems to investigate the dynamical nature of the glass transition. Indeed, the large intrinsic sizes of these systems shift their characteristic relaxation times to experimentally accessible temporal and spatial lengthscales (e.g. with confocal microscopy [6] or Dynamic Light Scattering (DLS) [9, 10]) in comparison to molecular glasses. Recent developments of DLS by Cipelletti *et al.* [9, 10], referred as "multispeckle" detection and Time Resolved Correlation (TRC) analysis have allowed to measure the aforementioned dynamical susceptibility and to quantify their spatial distribution [10]. However, discussions on this spatial distribution are still open and the systems studied were exclusively concerning gels or attractive systems, where heterogeneous dynamics are related to cluster rearrangements. To our knowledge, there is a lack of results concerning repulsive colloidal glasses, especially at the nanoscale, where the slowing down of the dynamics is potentially due to caging effects and not to the formation of large structures in the dispersion.

We will focus here on the investigation of dynamical heterogeneities in a repulsive colloidal glass, using a concentrated dispersion of magnetic nanoparticles (i.e. a concentrated ferrofluid), which are interacting with a strong repulsive potential. As the experiments are performed in absence of external magnetic field, the magnetic character of the ferrofluid is here irrelevant. The present paper will be organized as follows: We first present ferrofluids' properties and show that the concentrated dispersions used in this study are repulsive colloidal glasses, according to reference [11]. We then show that X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) allows us to investigate the slow dynamics of the nanoparticles and to characterize its aging behavior down to the nanoscale. We then investigate the temporal heterogeneities of the dynamics using TRC analysis and present the measured dynamical susceptibility of this repulsive glass. Their dependence in regard to the probed lengthscales is considered. A discussion is finally addressed comparing the experimental results obtained with this repulsive glass and those from literature, obtained with gels [10, 21], granular matter [24, 23] or other glass formers [4].

## 2. The concentrated ferrofluids

### *2.1. Ionic ferrofluid*

Ionic ferrofluids are colloidal dispersions of magnetic nanoparticles in a liquid carrier, electrostatically stabilized thanks to the superficial charges of the particles (see [14] for details on their synthesis and chemical properties). The ferrofluids used in the present work are aqueous dispersions of maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) nanoparticles, characterized by a mean diameter $d$ of 10 nm and a size polydispersity equals to 0.3 (both quantities are determined by a magnetization measurement). The dispersion is electrostatically stabilized thanks to the adsorption of charged citrate species at the surface of the nanoparticles. The concentration of free ions in the solvent [cit] controls the ionic strength and allows to adjust the range of electrostatic repulsions between nanoparticles. The stability of the dispersions has been well studied in the past [12], and is shown to be related to the global interaction potential between the nanoparticles. The interaction (which can be either repulsive or attractive on average) between the particles as well as the volume fraction $\Phi$ of the particles can be controlled by a set of two parameters: the concentration of free citrate ions in the solvent [cit] and the osmotic pressure $\Pi$. This is experimentally done using an osmotic compression technique at a fixed ionic strength (see [12]). This allows to locate the samples in a colloidal diagram in the $\Pi - \Phi$ plane, presented in figure 1a.

The colloidal phase diagram of these ionic ferrofluids presents strong analogies with the one of molecular systems, namely with the existence of a liquid phase, a gas phase and a coexistence curve with a critical point on its maximum, the osmotic pressure $\Pi$ being the analogous of the pressure in molecular systems and the volume fraction $\Phi$ being the analogous of the inverse volume $1/V$. The gas and the liquid phases are found at low osmotic pressure where the mean interparticle potential is attractive. At high osmotic pressure, the interparticle potential is repulsive and both fluid and solid phases are observed. According to these observations, the colloidal phase diagram can be split in two regions by the $\Pi V = k_B T$ line (perfect gas line indicated by the dashed line in figure 1a, see [12]). Above this line the global interaction potential is repulsive (Yukawa like), whereas it is attractive (Lennard-Jones like) below it. Furthermore at low volume fraction, the synthesized ferrofluids are at thermodynamic equilibrium at the end of the osmotic compression process, while at high volume fractions a colloidal glass transition is observed leading to amorphous solids. In this work, we will focus on the translational dynamics, using XPCS measurements, of a concentrated glassy sample ($\Phi = 30\%$, [cit]=0.03 M) indicated by a large solid circle on the figure 1a. This sample is located in the repulsive part of the colloidal phase diagram.

### *2.2. A repulsive colloidal glass*

The threshold of the dynamical arrest is located at a volume fraction that depends on the ionic strength of the dispersion. It is determined by rotational dynamics measurements,

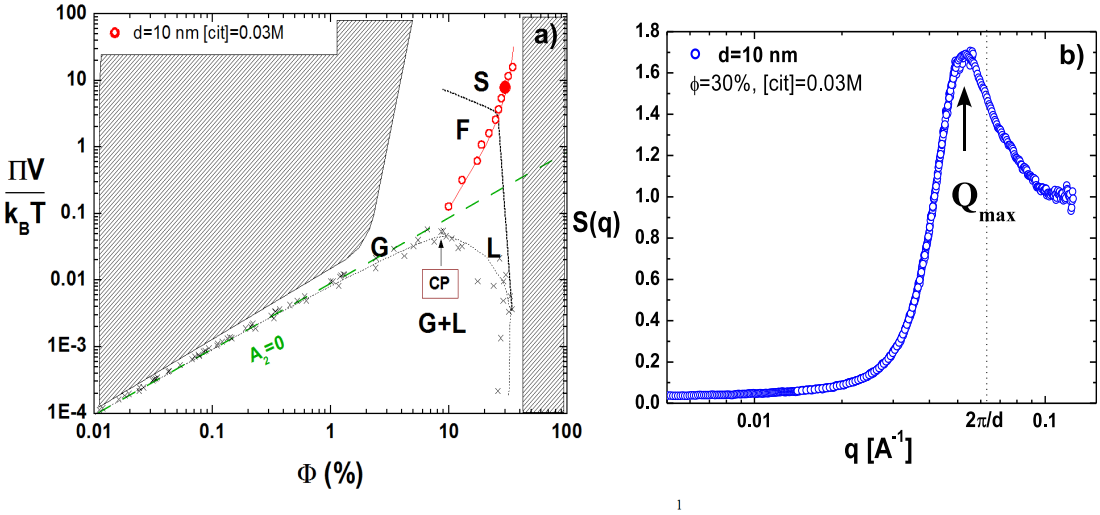



**Figure 1. a)** Colloidal phase diagram in the osmotic pressure-volume fraction plane. Phases (G)=gas; (L)=liquid; (F)=fluid; (S)=solid. The box (CP) indicates the critical point. Dashed black lines are guides delimiting different phases. The green dashed line is the "perfect gas" line, corresponding to a null value of the second virial coefficient $A_2$. Open circles correspond to the samples at various $\Phi$ and [cit]=0.03 mol/L (see ref [25]) and the solid circle corresponds to the sample used for the XPCS experiment. **b)** Static structure factor of the concentrated ferrofluid associated to the solid circle in graphic 1.a obtained by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) performed at the ID02 beamline of ESRF. The wave-vector $Q_{max}$ associated to the maximum of the structure factor is pointed by an arrow. The doted line indicates the scattering vector $2\pi/d$ corresponding to the contact between nanoparticles.

using a magneto-optical technique extensively discussed elsewhere [13, 25]. This technique ensures that the selected sample presents slow dynamics (data not shown). To certify that the concentrated ferrofluid used here is indeed a repulsive colloidal glass, we refer to the criteria of reference [11], where differences between glasses and gels are discussed. Although both gels and glasses are disordered systems exhibiting slow dynamics and presenting out of equilibrium properties, some quantitative distinctions can be pointed out:

(i) The sample used in this work, as indicated by a solid circle on the colloidal diagram reported in figure 1a, clearly belongs to the area of the phase diagram corresponding to repulsive systems. Glasses belong to this regime whereas gels usually belong to the attractive regime.

(ii) The interparticle potential in gels is attractive. It leads to the formation of large aggregates [15, 16] in the dispersion which cooperative rearrangements slow down the dynamics. In repulsive colloidal glasses such structures are not observed (as evidenced for a hard sphere with confocal microscopy in [6]). The static structure

$S(Q)$ ($Q$ is the scattering vector) of gels and glasses is therefore different. Repulsive glasses have a short range order and the particles are not aggregated. This leads to a very low compressibility ($S(Q \to 0)$) and to a peak of the structure factor at a scattering vector related to the most probable distance between particles. The peak of the static structure factor in gels is shifted to higher wave vector as the result of the close-packing of the particles and the presence of large clusters, induced by the aggregation of the particles, increases the scattered intensity at low wave vector. The structure factor is thus presenting an upturn at this large spatial scale. The static structure factor of the sample used for XPCS measurements presented in figure 1b clearly exhibits the aforementioned characteristics of a repulsive glass: a low compressibility ($S(Q \to 0) \sim 0.04$) and a peak at a wave vector $Q_{max} = 5.2\ 10^{-2}\text{Å}^{-1}$ smaller than the nanoparticle diameter.

(iii) The volume fraction threshold above which the ionic ferrofluids become amorphous increases if the ionic strength is increased [13]. The inverse effect would be expected if the concentrated ferrofluid were driven by attractions between particles, as in gels.

In regard to all these arguments the investigated concentrated sample is a repulsive glass.

## 3. Slow dynamics, aging and intermittency

### *3.1. X-ray Photon Correlation Spectroscopy, Time Resolved Correlation analysis*

The translational dynamics of the concentrated sample is investigated using X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) [26] at wave vectors covering interparticle lengthscales (Q-range from 0.03 to 0.045 $\text{Å}^{-1}$). The experiment is performed on the ID10C branch of the Troïka beamline of the European Radiation Synchrotron Facility (ESRF), allowing to perform dynamic X-ray scattering with a collimated and partially coherent beam. The energy of the incident beam, selected thanks to a double-bounce Si(111) monochromator, is 7.03 keV, below the iron adsorption edge (7.112keV). The speckle patterns, resulting from interferences of coherently scattered X-rays, are recorded 3.3 m from the sample on a 2-dimensional Charged Coupled Device (CCD) detector (Princeton Instruments), operating in a binning mode (both horizontal and vertical pairs of pixels are coupled, resulting in an effective pixel size of $45\times45\ \mu\text{m}^2$). The concentrated ferrofluid is introduced in a thin quartz capillary, filled with dodecane to avoid any water evaporation that could induce any change of the volume fraction. Owing to the high viscosity of the sample, the optical cell is not easy to fill and the thickness of glassy ferrofluid is not well controlled. The age zero of the system is defined when the sample, once placed in the quartz cell, is no more subject to mechanical stress.
Time-resolved Speckle patterns are then recorded as a function of time $t$, with a time resolution of 16.43 s. The minimum lag time between frames is imposed by the acquisition time and the transfer rate of the camera onto the computer. The instantaneous degree of correlation $c_I$ between two different speckle patterns separated

by a lag time $\tau$ is calculated thanks to the Time Resolved Correlation (TRC) method detailed in reference [27].

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

In this formula, $I_p(t)$ is the scattered intensity at pixel $p$ and time $t$. $< ... >_Q$ is an ensemble average over a ring of pixels defining an iso-wavevector of modulus $Q$.
The intensity autocorrelation functions $(g^{(2)}(Q,\tau,t_w)-1)$, as usually defined in dynamic light scattering experiment, can be computed as the time average $< \ldots >_{t_w}$ of the degree of correlation $c_I$ over a time intervall $T_{exp}$ around a given age $t_w$:

$$g^{(2)}(Q,\tau,t_w) - 1 = \langle c_I(Q,t,\tau)\rangle_{t_w} \quad (2)$$

Note that as the function $g^{(2)}(Q,\tau,t_w) - 1$ is a time-averaged quantity, it does not allow to study the temporal heterogeneities of the dynamics. However it can be used to characterize the aging of the dynamics.

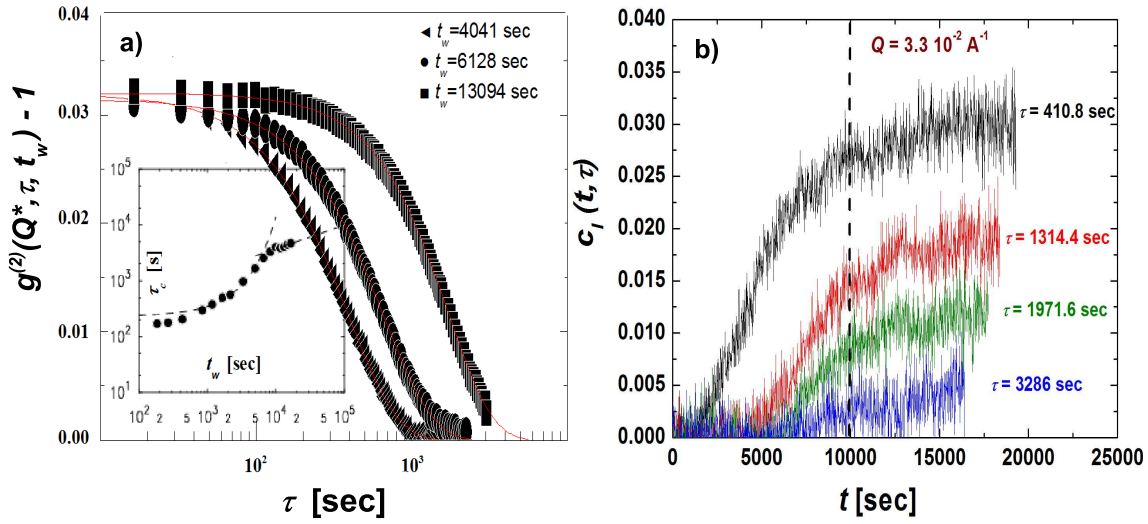



**Figure 2.** **a)** Intensity autocorrelation function calculated at a scattering vector $Q^*$=0.044 Å$^{-1}$ close to $Q_{max}$, for three different ages. From the top to the bottom, $t_w$=13094, 6128, and 4041 sec. Red lines are the fits of the curves using equation (3). In inset, variation of the characteristic time $\tau_c$ at $Q^*$ extracted from eq. (3) as a function of the age $t_w$. **b)** Degrees of correlation $c_I$ as a function of time $t$ for a scattering vector $Q$=0.033 Å$^{-1}$ and different lag times. From the top to the bottom, $\tau$=410.8, 1314.4, 1971.6 and 3286 sec. The vertical dashed line corresponds to the time above which the dynamical susceptibility $\chi$, represented by full square symbols in figure 3a, is calculated

### *3.2. Slow dynamics and aging*

A selection of autocorrelation functions $g^{(2)}(Q^*,\tau,t_w) - 1$ is represented in figure 2a, at a scattering vector $Q^* = 0.044$ Å$^{-1}$ corresponding to the peak of the scattered

intensity (which is closed to $Q_{max}$, and for different ages $t_w$. As already discussed in [17], characteristic features of aging in glassy systems (both repulsive and attractive) are here recovered down to the nanoscale, namely:

(i) The autocorrelation functions are well modelled by compressed exponentials as indicated by the solid lines in Fig. 2a,

$$g^{(2)}(Q,\tau,t_w) - 1 \propto exp\left(-2\left(\frac{t}{\tau_c(Q,t_w)}\right)^{\beta(Q,t_w)}\right) \quad (3)$$

with $\beta \approx 1.5$ in the whole range of scattering vectors.

(ii) The characteristic time $\tau_c$ of $g^{(2)}$-1 scales as $Q^{-1}$ at all ages (not represented here). This observed ballistic-like scaling rules out any caging escape process at the origin of the slow dynamics and is probably rather related to a stress relaxation on the lengthscales close to the interparticle distances.

(iii) The evolution of the characteristic time $\tau_c$ as a function of the age of the sample at the scattering vector $Q^*$ is represented in the inset of figure 2a. Two distinct aging regimes are observed in the whole experimental $Q$-range. The first one is an exponential behavior at young ages (a fast aging regime), the second is a power law, as found in spin glasses. The power law exponent is smaller than unity and a subaging regime is observed at all the probed lengthscales (a slower aging regime).

### *3.3. Temporal heterogeneities of the dynamics*

The time resolved dynamics is investigated by means of the instantaneous degree of correlation $c_I$ , represented on figure 2b as a function of time $t$, for different time lags $\tau$ and for a $Q = 3.3\ 10^{-2}$Å$^{-1}$, close to the peak of the static structure factor. For each $\tau$, the degree of correlation $c_I$ is an increasing function of time, especially at short times, a signature of the aging processes previously described. Moreover, random spikes, which are observed along time, give a first indication of the intermittency of the dynamics in the concentrated ferrofluids. To prove rigorously the existence of temporal heterogeneities, the fluctuations of $c_I$ are quantitatively analysed, calculating its normalized temporal variance $\chi$, which is similar to the dynamical susceptibility $\chi_4$, usually calculated in glass formers [28]. Some precautions are taken for studying this parameter. Firstly, in order to have significant results, the variance of the $c_I$ is calculated in the slow (power-law) aging regime, where the aging contribution can be corrected. Therefore, the variance is calculated over a time window (from t =$10^4$ sec, pointed out by a vertical dashed line in figure (2a), until the end of the experiment) and the aging part of the dynamics is corrected by removing its linear tendency prior the calculation of $\chi$. Secondly, the variance is corrected from the noise contribution due to the finite number of pixels of the CCD camera (see reference [18] for the explanations). Lastly, to obtain $\chi$, the variance is normalized by the squared amplitude of the relaxation of $g^{(2)}$-1 for the data comparison at different $Q$ values. Figure 3a shows $\chi$ as a function of the time lag $\tau$ and for three different $Q$. All the curves have a peaked shape giving evidence of

the heterogeneous nature of the dynamics, over the different nanometric length scales $2\pi/Q$ investigated here. The peak position is located around the relaxation time $\tau_C$ of $g^{(2)}$-1 (data not shown) and the peak height, called $\chi^*$ and displayed figure 3b, is almost constant in our experimental $Q$ range. Therefore, the dynamical heterogeneities of the ferrofluid do not depend of the length scales in a typical range corresponding to the particle size, a result in stark contrast with those obtained for two different colloidal gels, where $\chi^*$ is one order of magnitude higher and $Q$ dependent [10, 21]. The precision of the extraction of the dynamical susceptibility is sufficient to quantify the Q-dependence of the temporal heterogeneities in our repulsive colloidal glass. However this accuracy is not high enough to study the probability distribution function of the dynamical fluctuations, as done in [18], useful to have quantitative informations about the non-gaussian character of the dynamics. The relative limited extent of dynamical heterogeneities and their independence in regard to the observed spatial scales, are nevertheless interesting to be discussed.

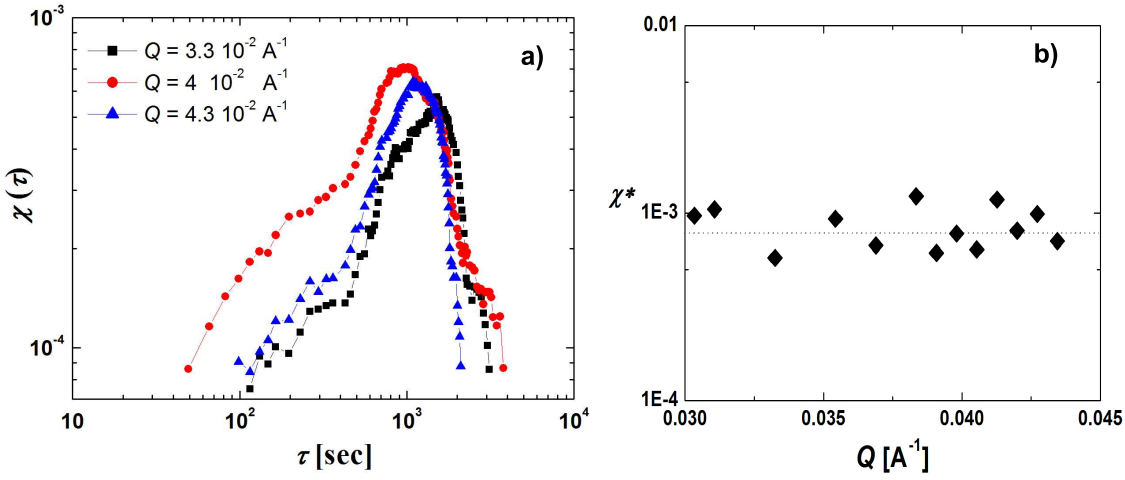



**Figure 3.** **a)** Dynamical susceptibility, $\chi$, as a function of $\tau$ for $Q$=0.033 Å$^{-1}$ (squares), $Q$=0.04 Å$^{-1}$ (circles) and $Q$=0.043 Å$^{-1}$ (triangles). **b)** Maximum of the dynamical susceptibility, $\chi^*$, as a function of $Q$.

### *3.4. Discussion*

The present measurements of the dynamical susceptibility using a Time Resolved Correlation (TRC) method are, to our knowledge, the first to be performed in a strong repulsive colloidal glass. Indeed, following the same TRC analysis in [19], El Masri et. al. do not succeed to quantify the spontaneous dynamical fluctuations of a hard sphere colloidal glass, the fluctuations of the $c_I$ being too small to extract a workable variance. Nevertheless, they propose in [20] an elegant method to deduce a lower bond of the dynamical susceptibility $\chi_\Phi(\tau)$, from finite differences of the normalised intermediate scattering function, measured at nearby volume fractions $\Phi$. They find that $\chi_\Phi(\tau)$ exhibit a peaked shape, which maximum is growing while increasing the volume fraction

close to the hard-sphere glass transition. However, no lengthscale dependance of the maximum of $\chi_\Phi$ is presented in [20].

Even in the broader range of soft glassy matter, the measurements of the dynamical susceptibility and of it $Q$-dependence using TRC are still scarce and difficult. Main results concern colloidal gels [10, 21], where the measurements of the dynamical susceptibility is made easier by the origin of the dynamical fluctuations, namely the cooperative rearrangements of large clusters of particles. On the contrary, in glasses, the cooperative regions are much smaller: they contain a few particles, as revealed by numerical simulations [4]. As a result, the number of independent cooperative regions in glasses is much higher than in gels and the dynamical fluctuations, inversely proportional to the number of independent regions, are much smaller. This can explain the relative small value of $\chi^*$ in our repulsive glass in regard to the value reported in gels [10, 21]. However, the XPCS device allows to use a small scattering volume ( the scattering section S is around 400 $\mu m^2$), in comparison to usual Dynamical Light Scattering (DLS) (S$\sim 1cm^2$) . As a consequence, for a given system, the number of cooperative regions in the scattering volume is smaller in an XPCS experiment than in a DLS one. This can explain why we are able to quantify the dynamical fluctuations in our repulsive glass using XPCS, whereas it is not possible using DLS in [19].

The understanding of the $Q$ dependence of the dynamical fluctuations in glassy system is one of the important question of actual researches on the glass transition and may help to a better understanding of the dynamical heterogeneities. At first view, the results concerning the $Q$ dependence of the maximum of the dynamical susceptibility $\chi^*$ may seem controversial: for example, in [10] a linear growth of $\chi^*$ with $Q$ was observed in a fractal gel using DLS (in the range $Qd \sim 0.004 - 0.05$, where $d$ is the diameter of a particle). In a moderatly attractive gel [21], a non monotonic behavior was reported ($Qd \sim 0.5 - 5$). On the theoretical side, the Mode Coupling Theory is predicting a decrease of $\chi_\Phi$ in the $Q$ range close to the mean interparticle distance [22].

In reference [21] a model based on scaling arguments is developed by Trappe et. al. in order to rationalise these different findings. They demonstrate that a maximum of $\chi^*(Q)$ is expected at intermediate $Q$, at lengthscales close to the particle size. This result is successfully employed to understand the behavior of $\chi^*(Q)$ in gels [10, 21] and even in granular matter, where a large range of wave vector is accessible. Indeed, in a sheared 2D granular system ($Qd \sim 0.2 - 5$) [23], an increase of $\chi^*$ is observed while increasing $Q$ up to the typical grain size, then followed by a decrease of the height of the dynamical susceptibility. The maximum of $\chi^*$ is then found at a lengthscale smaller but close to the grain size. In colloidal glasses, no experimental results were available (up to now) but a comparable - non monotonic - behavior was reported, at lengthscale close to the interparticle distance, in a numerical simulation of a Lennard-Jones glass former [4].

Our results are then constituting an experimental extension to repulsive colloidal glasses of the $Q$ dependence of the dynamical susceptibility. The experimental value of $\chi^*$ is $Q$ independent in concentrated ferrofluids, at probed lengthscales, close to the mean

particle size ($Qd \sim 2-5$). This result is indeed understandable in the framework of the model developed in [21]: close to the scattering vector corresponding to the particle size, the dynamical susceptibility exhibit a maximum. As the $Q$ range probed in our experiment is close to this value and not very large, the value of $\chi^*$ is expected to be flat in this region. Moreover, as in this $Q$ range the dynamical susceptibility is high, this result may also explain why the dynamical fluctuations are visible in our case.

### *3.5. Conclusion*

In this paper, we have reported X-ray Time Resolved Correlation measurements in a repulsive glass, constituted of nanosized colloids, at lengthscales close to the mean interparticle distance. For the first time, this method is successfully employed in glasses to probe the existence of temporal heterogeneities of the dynamics. The strength of the dynamical heterogeneities is found to be $Q$ independent at lengthscales close to the particle size, in good agreement with the model developed in [21]. An extension of our measurements to a broader $Q$ range could be interesting to support the universal feature found for the lengthscale dependence of the dynamical susceptibility. Moreover, the effects of a volume fraction variation on the dynamical fluctuations would complete our knowledge of the glass transition in concentrated ferrofluids and could bring an experimental comparison between spontaneous ($\chi_4$) and induced ($\chi_\Phi$) dynamical fluctuations. Last, as the nanoparticles are highly magnetic, the effect of an external magnetic field on the dynamics is a question of interest. Under an applied magnetic field, the structure of the ferrofluid is anisotropic, at lengthscales close to the mean interparticle distance. This local distortion of the ferrofluid structure induce a stress at interparticle lengthscales which should, referring to the jamming picture of Liu and Nagel [2], be an important control parameter of the jamming transition.

## References


[1] W. Gotze and A.P. Singh and T. Voigtmann 1999 *Phys. Rev. E* **61** 6934-48
[2] A.J. Liu and S. Nagel 1998 *Nature*. **21** 21
[3] Kirkpatrick, T. R. and Wolynes, P. G. 1988 *Phys. Rev. B*. **36** (16) 8552-8564
[4] N. Lačević and F. W. Starr and T. B. Schrøder and S. C. Glotzer 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7372-7387
[5] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki and D. Reichman 2007 *J.Chem.Phys.* **126** 184504
[6] Weeks, Eric R. and Weitz, D. A. 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 9 095704
[7] A. R. Abate and D. J. Durian 2006 *Phys. Rev.* E **74** 3 031308
[8] L. Cipelletti and L. Ramos 2005 *J. Phys. Cond. Matt.* **17** R253-R285
[9] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta and S. Mazoyer 2003 *J. Phys. Cond. Matt.* **15** S257-S262
[10] A.Duri and L. Cipelletti 2006 *Europhys. Lett.* **76** 5 972-78
[11] D. Bonn, H. Tanaka, H. Kellay, G. Wegdam and J. Meunier 1999 *Langmuir* **15** 7534
[12] Cousin, F. and Dubois, E. and Cabuil, V. 2003 *Phys. Rev.* E **68** 2 021405-14
[13] G.Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis and R. Perzynski 2006 *J. Phys. Cond. Matt.* **18** 10119-31

[14] B.Berkovski 2001 *Magnetic Fluid Handbook* Hermann Editors
[15] E. Hasmonay, A. Bee, J. C. Bacri and R. Perzynski 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6421-6428
[16] A. Ponton, A. Bée, R. Perzynski and D. Talbot 2005 *J. Phys.: Cond. Matt.* **17** 821-836
[17] A.Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis and R. Perzynski 2006 *Europhys. Lett.* **75** 5 764
[18] A.Duri, H. Bissig, V. Trappe and L. Cipelletti 2005 *Phys. Rev.*E **72** 051401
[19] El Masri D Pierno M Berthier L Cipelletti 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S3543
[20] Berthier L, Biroli G, Bouchaud JP, Cipelletti L, El Masri D, Ladieu F, LHote, D Pierno M 2005 *Science* **310** 1797
[21] V. Trappe, E; Pitard, L. Ramos, A. Robert, H. Bissig and L. Cipelletti 2007 *arXiv:cond-mat* [**cond-mat.soft**] /0702646v2
[22] L. Berthier and G. Biroli and J.-P. Bouchaud and W. Kob and K. Miyazaki and D.R. Reichman 2006 *arXiv:cond-mat* [**cond-mat.soft**] /0609658v2
[23] O. Dauchot, G. Marty and G. Biroli 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** (26) 265701
[24] A.S. Keys, A. Abate, S.C. Glotzer and D.J Durian 2007 *Nature Physics* **3** 260
[25] E. Wandersman, V. Dupuis, E. Dubois and R. Perzynski 2007 *to be published*
[26] Robert A., Wagner J., Autenrieth T., Hartl W. and Grubel G. 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 47
[27] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta and S Mazoyer 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** S257-S262
[28] Lačević, N. and Starr, F. W. and Schrøder, T. B. and Novikov, V. N. and Glotzer, S. C. 2002 *Phys. Rev. E* **66** 030101

### 3.1.4 *Discussion*

Les deux articles que nous avons présentés précédemment concernent la dynamique lente en translation des nanoparticules dans un ferrofluide concentré, grâce aux mesures XPCS réalisées à l'ESRF. Le premier article (§3.1.2) traite plus particulièrement de la dépendance de la dynamique en fonction de l'échelle spatiale sondée ($q$) et de l'âge du système ($t_w$). Le second (§3.1.3) questionne le caractère hétérogène de la dynamique aux échelles sondées.

La dynamique de translation des nanoparticules se caractérise par le comportement des fonctions d'autocorrélation de l'intensité $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ obtenues dans les expériences XPCS. Deux comportements principaux doivent retenir notre attention : (i) les fonctions de corrélation décroissent plus vite que des exponentielles (exponentielles comprimées avec un exposant $\beta \approx 1.5$) avec un temps caractéristique $\tau_c$ inversement proportionnel au vecteur de diffusion $q$, traduisant le caractère ballistique de la dynamique à ces échelles, ces deux points étant valables quel que soit l'âge du système. (ii) L'observation de deux régimes de vieillissement, un premier exponentiel à âges jeunes, le second en loi de puissance avec un exposant inférieur à 1 (sous-vieillissement). Nous nous proposons de discuter successivement ces deux propriétés.

i) Dans de nombreux systèmes mous, les fonctions de corrélations sont des exponentielles comprimées et montrent un caractère hyperdiffusif (pour des revues sur le sujet voir [47,171]). Ces phénomènes sont observés dans les systèmes attractifs (par exemple un gel colloïdal dans [4, 14]) et répulsifs (par exemple la laponite[1] dans [173] par des mesures XPCS). Dans [14, 49] CIPELLETTI et. al. développent un modèle heuristique pour décrire ces comportements. Ils relient le caractère ballistique de la dynamique à la présence de sources de stress (mécanique) qui apparaissent aléatoirement dans l'échantillon. Ces sources de stress local induisent une déformation élastique dans le système qui se propage de manière ballistique. Si ce mécanisme gouverne seul la dynamique et selon la distance que parcourent les particules sous l'effet de cette contrainte, le caractère ballistique de la

[1] Notons que dans [172], ce comportement n'est observé qu'à âges vieux.

dynamique peut s'étendre sur une large gamme de $q$. Reprenant le même raisonnement, BOUCHAUD et PITARD montrent rigoureusement dans [50] le caractère hyperdiffusif de la dynamique mais montrent que différents régimes existent selon l'échelle spatiale et temporelle considérée, l'exposant 1.5 du facteur de structure dynamique n'étant obtenu que dant le régime à temps courts.

Le caractère ballistique de la dynamique ainsi que l'exposant $\beta \approx 1.5$ que nous avons obtenu dans notre système à des échelles nanométriques peuvent donc s'inscrire dans le cadre d'une relaxation de contraintes et étend son universalité. Comme ce comportement est observé dans toute la gamme de $q$ (en dessous et au dessus de la distance interparticulaire), nous pouvons conclure que les réarrangements de ces contraintes ont lieu à des échelles supérieures. Une extension des mesures à des échelles supérieures serait donc intéressante afin de tester d'éventuelles déviations de ces comportements. Ceci est enviseageable en augmentant la distance échantillon-détecteur, mais est techniquement limité par la taille de la pièce d'une part et d'autre part par l'augmentation de la diffusion parasite qui a lieu à petits vecteurs d'onde, près du faisceau direct. Notons enfin que dans [87], LECHENAULT et. al. montrent dans un système granulaire dense, que la divergence de la susceptibilité dynamique $\chi_4$ a lieu à une fraction volumique $\phi_J$ qui correspond à l'établissement d'un régime hyperdiffusif. Conscient de cela, il serait également intéressant de voir si le caractère hyperdiffusif de la dynamique de translation dans les ferrofluides concentrés est modifié lorsque la fraction volumique est variée. Nous avons mené récemment des expériences XPCS à différentes fraction volumiques. L'analyse de ces résultats nous permettra de répondre prochainement à cette question.

ii) La présence de différents régimes de vieillissement (exponentiel et loi de puissance) est également observée dans certains systèmes mous, attractifs (un gel colloïdal dans [14]) et répulsifs (la laponite dans [172, 174]). Dans [174] les auteurs observent ces deux régimes de vieillissement et montrent que l'âge caractéristique $t_{wc}$ qui correspond au changement de régime dépend de la fraction volumique (le régime exponentiel disparaît à haute fraction volumique) et de la distance sondée (le régime en loi de puissance étant observé

à plus grandes distances). Leur résultats semble indiquer que le régime exponentiel de vieillissement est lié à la "solidification" de l'échantillon lorsque le stress mécanique est arrêté (ce qui définit l'âge initial). Dans notre système, ces deux régimes de vieillissement sont également observés, le régime en loi de puissance se caractérise par contre par un exposant inférieur à 1 (sous-vieillissement) contrairement au cas de la Laponite (exposant $\approx$1). Notons cependant que nous avons également défini l'âge zéro du système par l'arrêt du stress (lorsque le ferrofluide est placé dans le capillaire et sur la ligne de mesure), mais que cette contrainte ne semble pas fluidifier nos échantillons : nous verrons notamment (dans le paragraphe suivant) que les mesures de biréfringence magnéto-induite sont indépendantes du temps passé entre la préparation de la cuve (qui induit un stress) et la mesure. Ce dernier point concerne il est vrai la dynamique de rotation et nous avons fait des mesures analogues[2] en XPCS qui sont en cours d'analyse. Il serait également intéressant de voir si une variation de la fraction volumique dans notre système a une incidence sur l'extension du régime exponentiel.

Dans le second article (§3.1.3) nous avons repris l'analyse des expériences précédentes et montré qu'une analyse résolue en temps de corrélations entre images speckles dévoilait le caractère temporellement hétérogène (intermittent) de la dynamique, dans un verre colloïdal répulsif et à l'échelle nanométrique. Nous avons d'abord soulevé le caractère remarquable d'une telle observation à cette échelle (ou des observations par microscopie sont impossible) et les différences entre les flucutations dynamiques importantes dans les gels (ou la dynamiques lente est liée à la présence d'aggrégats [4]) et celles, plus limitées (voire trop faibles pour être exploitables [175]), dans les systèmes répulsifs. Enfin nous avons montré que l' indépendance de la susceptibilité dynamique en fonction de l'échelle spatiale sondée $q$ est compatible avec le modèle proposé par TRAPPE et. al. dans [176], la susceptibilité dynamique étant maximum à des échelles proches de la taille des particules, comme cela est le cas dans notre expérience XPCS. Ici aussi, une extension de la gamme de vecteur de diffusion serait profitable afin de confirmer ces résultats.

[2]Deux capillaires sont préparés en même temps. Pour le premier la mesure XPCS est effectué immédiatement, alors que pour le second elle est effectuée quelques heures après.

D'autre part, cette mesure ne permet pas d'avoir une résolution spatiale des hétérogénéités dynamiques, puisque l'ensemble de l'échantillon contribue à la diffusion à un vecteur $q$ donné. L'utilisation de masques pour sélectionner des régions de l'échantillon[3] est sans doute techniquement exportable au domaine X et permettrait d'avoir accès à la taille de ces régions. Enfin, les analyses de nos expériences récentes nous permettront de suivre l'évolution des fluctuations dynamiques en fonction de la fraction volumique.

[3]Cette technique a été élaboré par CIPELLETTI et. al. pour la diffusion de lumière visible, mais aucun résultat n'est publié à ce jour.

## 3.2 La dynamique rotation

### 3.2.1 *Introduction*

Comme nous le discutions au chapitre 1 (§1.2.2), peu de résultats expérimentaux concernent la dynamique de rotation de colloïdes à l'approche de la transition vitreuse, d'autant plus si leur forme est quasi-sphérique.

Dans cette partie, nous étudierons la dynamique de rotation des ferrofluides, de la phase fluide à la phase macroscopiquement solide, en utilisant les expériences de biréfringence magnéto-induite que nous avons introduit précédemment. Nous montrerons que cette dynamique ralentit à partir d'une fraction volumique seuil $\phi^*$ et dévoile les caractéristiques principales généralement observées pour la dynamique de translation. L'emploi de particules de grandes tailles (ferrofluide A) nous permettra d'étudier précisémment la dynamique au dessus de ce seuil. Nos résultats seront mis en regard de ceux obtenus par MERIGUET dans [165] sur des particules plus petites (ferrofluide B), et nous montrerons que l'ensemble de ces mesures est compatible avec un gel des sphères effectives, dont la taille est celle des particules, augmentée de la portée caractéristique des répulsions électrostatiques. Enfin, nous discuterons de l'origine de ce ralentissement de la dynamique de rotation, liée nous l'avons vu, à la présence d'une anisotropie dans le système.

La suite de cette partie sera consacrée au vieillissement de la dynamique de rotation. Nous étudierons ce vieillissement sur des échelles de temps longues (de l'ordre du mois). A une fraction volumique donnée, nous étudierons la dépendance du viellissement en regard de l'échelle de temps sondée par l'expérience, imposée par le temps de pulse $T_p$. Enfin, nous comparerons le vieillissement à différentes fractions volumiques et nous proposerons l'introduction un âge effectif pour décrire le veillissement dans toute la gamme de fraction volumique.

### 3.2.2 *Dynamique lente et vieillissement*

# Rotational dynamics and aging in a magnetic colloidal glass

**E. Wandersman[1], V. Dupuis[1], E. Dubois[1] and R. Perzynski[1]**

[1] Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR 7612 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu - case 63, 75252 Paris Cedex 05 France

E-mail: wanders@ccr.jussieu.fr

**Abstract.**

## 1. Introduction

For a wide sort of disordered materials, the fluid-solid transition is accompanied by a break of ergodicity that leads the system in an amorphous glassy state, out of the thermodynamical equilibrium. When approaching the glassy state, the dynamics becomes drastically slow and aging processes are reported. Despite active researches on this field in the last twenty years, numerous questions about the physical nature of the glass transition are still open: the universal character of the glass transition, the physical origin of the slowing down and a scaling interpretation of aging are for example points which need to be further explored.

Several conceptual and theoretical advances have extended the degree of universality of the glass transition: the Mode Coupling Theory (MCT) [1] predicts both in molecular and colloidal glasses a divergent relaxation time at a critical temperature (for molecular systems) or volume fraction (for colloidal glasses). The concept of "jamming" [2] has extended the glass transition to granular matter and to sheared soft matter. Last, formal analogies between spin glass dynamical equations and MCT ones have been uncovered [3]. However, even inside the "soft glass family" (colloidal glasses, gels, micellar systems...) some dynamical differences do emerge [4, 5]. The diversity of the interaction potential between particles in soft glasses (being attractive in gels or repulsive in glasses) could be an element of these discrepancies.

The origin of the slowing down of the dynamics accompanying the glass transition is widely debated and has recently be related [6] to the growth of dynamically correlated domains imposing slow and heterogeneous relaxations in the system. Experimentally, soft glasses have been revealed as suitable systems (thanks to the size of their elements) to study the dynamical nature of the glass transition, using light scattering technique [7] or confocal microscopy [8]. Heterogeneous and slow dynamics have been reported, both in gels [9] and repulsive glasses [10]. However, these results only concern the translational

dynamics of the particles. Whereas rotational dynamics of molecular glasses has been well explored (using for example dielectric relaxation techniques [11, 12]), only scarce results [13] concern the rotational freezing of colloidal glasses or gels. On the theoretical side, the origin of the freezing of the rotational dynamics is unsurprisingly linked to a strong anisotropy of the interaction potential [14, 15]. However recent results of MCT for a nearly spherical particle dispersed in a isotropic (hard sphere) glass [16, 17] have extended this problem: the effect of the strength of anisotropy on rotational dynamics has to be incorporated.

As the glassy systems are out of thermodynamical equilibrium and have slow relaxation times, their physical properties strongly depends on the elapsed time since they have overpassed the glass transition: they age. The main objective of researches in this field is to find a temporal scale invariance allowing to describe dynamical properties of the systems at any age. Such rescaling has been done, for example in spin glasses [18], where a power law rescaling is proposed. The comparison with aging in other disordered systems is a question of interest [19]. In soft glasses, experimental results are more controversial: for the translational dynamics, several experiences on aging have been performed and some discrepancies between different systems exist [5]. For its part, the rotational aging in colloidal glasses is almost absent of actual investigations.

We shall focus in this paper on these questions, organizing the paper as follow: in a first part we shall present the properties of dispersions of magnetic nanocolloids (ferrofluids). We shall see that ferrofluids are indeed singular systems to study the universal character of the glass transition. In a second part, we shall show that original magneto-optical properties of the ferrofluids allow to study the rotational dynamics of the nanoparticles along the colloidal fluid-solid transition. In a third part, the long-time aging of the rotational dynamics and its associated rescaling will be presented for different volume fractions. The paper will end on a discussion of these results emphasizing the specificity of rotational dynamics and the influence of the interparticle interaction and its anisotropy. Moreover the introduction of an effective age depending on the volume fraction will be discussed

## 2. Ferrofluid's properties

### *2.1. Synthesis and phase diagram*

Ionic ferrofluids are stable dispersions of magnetic nanoparticles, chemically synthesized in our laboratory following Massart' s procedure (for general properties of the ferrofluids, see [20]). In the present work, we report results on dispersions of maghemite nanoparticles, with a mean diameter $d \sim 10$ nm, electrostaticaly stabilized with the adsorption of charged citrate species on their surface. Nanoparticle are composed of ferrimagnetic crystals and thanks to their small size (smaller than Blochs' Walls) each one can be considered as a magnetic monodomain bearing an important magnetic

moment $\vec{\mu} = m_s V \vec{e}$, where $m_s$ is a saturation magnetization of a nanoparticle, $V$ its volume, $\vec{e}$ the direction of its magnetic moment and with $|\vec{\mu}| \sim 10^4 \mu_B$.

In the infinite dilution limit, a ferrofluid can be seen as a dispersion of non-interacting nanoparticles, statistically independent. From a magnetic point of view, the dispersion is composed of non interacting magnetic moments and is paramagnetic: in absence of an external magnetic field, the whole dispersion has a null magnetization. When a magnetic field is applied, the magnetization follows a Langevin law. As the magnetic moment of a nanoparticle is proportional to its volume, the fit of the magnetization is a way to determine the nanoparticle size distribution of the ferrofluid [21]. The mean diameter and the size polydispersity of the nanoparticles in our samples are determined in this way and are reported on Tab.1.

If one increases the volume fraction of nanoparticles in the dispersion, the interaction between nanoparticles is no longer negligible and is then rather complex, being composed of (i) Van der Walls attraction,(ii) electrostatic repulsion, that can be screened by the presence of free ions in the solution and (iii) anisotropic magnetic dipolar interaction. However, a chemical control of the dispersion allows to emphasize the part of electrostatic repulsion in front of other interactions and lead to a Yukawa like, repulsive potential [22, 23]. This extends our results to the general case of charged colloid.

The chemical and physical properties of ionic ferrofluids are well known [22]. Previous results have shown that the control of the ionic strength (that expresses the screening of the electrostatic repulsions) and of the osmotic pressure $\Pi$ of the dispersion, can determine an equilibrium state with a given volume fraction $\phi$. This is experimentally done using an osmotic compression technique : the ferrofluid is placed in a dialysis bag (Spectrapore, 12-14 kDa), which membrane can be crossed by smallest molecules (water, ions) but not by larger ones (nanoparticles, polymers). The osmotic pressure is then imposed by the mass concentration of polymers (dextran, M=500 kg.mol$^{-1}$, Amersham Bioscience) dispersed in the external bath, the ionic strength being imposed independently by the concentration of the electrolyte (here the free trisodium citrate ions [cit]). The duration of the osmotic compression is fixed at three weeks to reach the thermodynamical equilibrium. This protocol is maintained for highly concentrated ferrofluids for which thermodynamical equilibrium is hardly definable or reachable. After this period, the volume fraction is determined by chemical titration of iron of a known volume of ferrofluid. Note that, for concentrated ferrofluids, the high viscosity of the sample excludes this method and that a density measurement must be used to determine the volume fraction.

A "P-V like" colloidal phase diagram can be built up in the $\Pi - \phi$ plane as reported in Fig.1. First, let us remark that this diagram can be divided in two parts by the $\Pi V_p = \phi k_B T$ line, where $V_p$ is the volume of the nanoparticle. On the upper part of the diagram, the global interparticle potential is repulsive whereas on the lower part it is attractive. Secondly, the phase behaviors of the ferrofluids, reported in the $\Pi - \phi$ plane, reveals strong analogies with molecular systems: (i)A second order phase transition is

| Name | $d$ (nm) | $\sigma$ | $\delta n_0$ |
|---|---|---|---|
| Ferrofluid A | 9.5 | 0.35 | 0.14 |
| Ferrofluid B | 7 | 0.3 | 0.11 |
| Ferrofluid C | 9 | 0.28 | x |

**Table 1.** Properties of the ferrofluid nanoparticles used in this study. The size $d$ and the size polydispersity $\sigma$ are extracted from magnetization measurements. $\delta n_0$ is the mean optical anisotropy of the nanoparticles.

observed at low volume fractions with a gas-fluid coexistence curve and a critical point on its maximum [22]. (ii) At high volume fraction, a macroscopic fluid-solid transition is observed and various macroscopical aspects are reported. Ferrofluids used in the present work are all in the repulsive part of the colloidal phase diagram, but variation of the strength of these repulsions are considered. General properties of the ferrofluid nanoparticles used in this study are reported in Tab. 1.

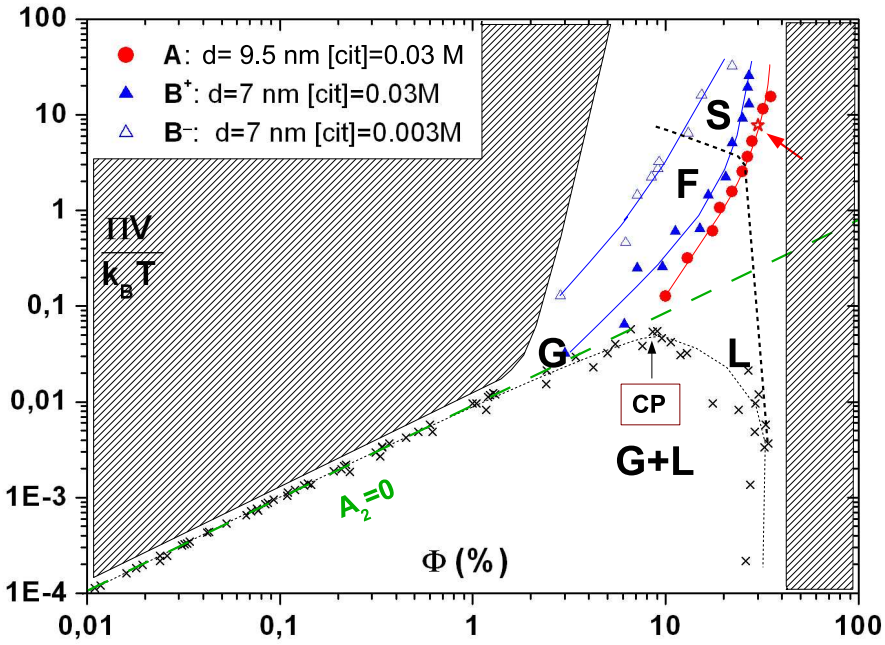



**Figure 1.** Colloidal phase diagram in the osmotic pressure-volume fraction plane. Phases (G)=gas; (L)=liquid; (F)=fluid; (S)=solid. Crosses indicate the coexistence curve. The box (CP) and the arrow indicate the critical point. Doted black lines are guides for the eyes delimiting different phases. The green dashed line is the "perfect gas" line, corresponding to a null value of the second viriel coefficient $A_2$. Red circles and blue triangles are samples used in this work, which properties are detailed in the legend. Full lines correspond to curved at constant citrate concentration [cit]

At high volume fractions, the samples are macroscopically solids. However, as we have shown in [24], their local static structure, measured by Small Angle Neutron Scattering (SANS), reveals the absence of long range order in the dispersion: the size

polydispersity of the nanoparticles avoids any crystallization process and a fluid like structure is observed whatever the value of the volume fraction. Moreover, even for highly concentrated ferrofluids, the shape of the static structure factors is typically that of repulsive glasses and rules out the presence of giant aggregates in the dispersion.
As they present strong analogies with molecular systems, the concentrated ferrofluids are an exemplary point of comparison between the colloidal glasses and the molecular ones. Furthermore, the nanoparticles having a nanometric size, ferrofluids extend the colloidal glass transition to nanometric lengthscales. Last their chemical control permit to tune the interparticle interaction and to target its role on the dynamical slowing down in glass forming dispersions. We will see in the next part that original properties of ferrofluids allow to measure their rotational dynamics

### *2.2. Magneto-induced Birefringence*

From an optical point of view, ferrofluids can be considered as either an homogeneous or heterogeneous medium in regard to the wavelength of the incident radiation. Using visible light, ferrofluids are homogeneous and isotropic media, in absence of magnetic field. When an external magnetic field is applied, these dispersions become optically anisotropic, the optical index of the medium being different in the directions parallel or perpendicular to the field. A macroscopic birefringence is then induced by the magnetic field and its value depends on the strength of the field. This macroscopic birefringence has a microscopic origin: each nanoparticle bears an optical uniaxial anisotropy, whose direction is linked to that of the magnetic moment through an anisotropy energy.
Whereas the precise origin of this microscopic birefringence is presently still unclear (but probably linked to surface effects [25]), it has been shown that the macroscopic birefringence of a repulsive dispersion is created by a mechanical orientation of the optically anisotropic nanoparticles. When a magnetic field is applied, the magnetic moments $\mu$ of the nanoparticles tend to align along the direction of the field. It also mechanically aligns the bodies of the nanoparticles along the field, as the orientation of $\vec{\mu}$ is linked to the crystalline axis of the nanoparticle by the anisotropy energy. Indeed, the nanoparticles are dispersed in a liquid and are - in the dilute regime - able to rotate freely in order to minimize their free energy. The equilibrium state in presence of a magnetic field then corresponds to a partial orientation of the nanoparticles and the birefringence measurement is a way to study the orientational degrees of the nanoparticles. More precisely, this magneto-induced birefringence corresponds to the orientation of the polarization tensor, and an appropriate time correlator of this quantity can be:

$$C_2(t) = \left\langle P_2(e_i\vec{(}t).e_i\vec{(}0)) \right\rangle \tag{1}$$

where $P_2$ is the second Legendre polynom.

Using an experimental setup fully described elsewhere [26], we are also able to measure the rotational dynamics of the nanoparticles. The sketch of the experience is the following: a magnetic field of low intensity $H_0 \sim 2$ kAm$^{-1}$ is applied during the time $T_p$. If $T_p$ is sufficiently long, the partially orientated stationary state is reached and the dispersion carries a static birefringence $\Delta n_0$. After $T_p$, the field is cut down and the birefringence relaxation is recorded. In dilute dispersions, the nanoparticles are independent and relax to random orientations. The new macroscopically isotropic, equilibrium state is reached by brownian rotational diffusion of the nanoparticles. If in addition, the ferrofluid is monodisperse, the relaxation of the induced birefringence is exponential with a characteristic time $\tau_R$

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}} \tag{2}$$

$$\tau_R = \frac{\eta_0 V_h}{k_B T} \tag{3}$$

with $\eta_0$ the viscosity of the solvent and $V_h$ the hydrodynamic volume of the particles. However, the ferrofluids are not monodisperse, and a weighting by the size distribution must be considered. To take in account this effect of the polydispersity, we have used stretched exponential to adjust birefringence relaxations. For the ferrofluid A of polydispersity $\sigma = 0.3$, with the volume fraction $\phi = 1\%$, we have found a rotational time $\tau_R \approx 6\mu s$ and a stretching exponent $\alpha \approx 0.8$, close to the value $\alpha = 1$ expected for a dilute monodisperse sample.

## 3. Results

### *3.1. Rotational dynamics of concentrated ferrofluids*

The rotational dynamics of ferrofluid A, in the volume fraction range 1%-30% and the ionic strength [cit] $= 0.03M$ are studied using the dynamic birefringence technique described in section 2.2. Our experimental protocol is the following:
(i) The experience is performed right after the ferrofluid extraction from the compression bath, to avoid any aging processes before the measurement. During the experiment the sample is put in an optical cell ($e = 10\mu m$). The time elapsed between the cell preparation and the experience is found to be unimportant (up to one day after the cell preparation).
(ii) All experiments described here are performed with the same magnetic field ($H_0$=2 kAm$^{-1}$) leading to a birefringence $\Delta n_0(\phi)$ . A variation of the field intensity (80 Am$^{-1}$-8 kAm$^{-1}$) has for consequence to raise the birefringence $\Delta n_0$ but has no effect on the dynamics, confirming the linearity of the measured response.
(iii) The duration of the magnetic pulse $T_p$ is adjusted to reach a static birefringence state in the range (1ms-2s). However, it is not possible with the most concentrated ferrofluid ($\phi = 30\%$). The relaxation of induced birefringence at different volume fractions and

the values of the birefringence $\Delta n_0$ after the time $T_p$, normalized by $\phi$, are both reported in Fig. 2.

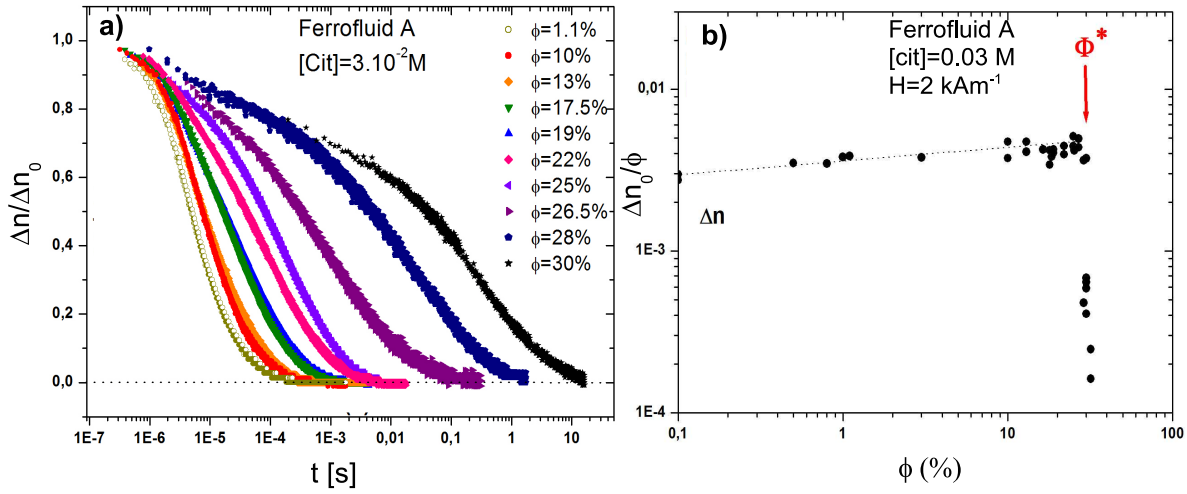



**Figure 2.** a) Normalized birefringence relaxations of ferrofluids A at different volume fractions. The initial time t=0 is defined when the magnetic field is cut down. b) Normalized birefringence $\Delta n_0/\phi$ for the same magnetic field value H=2 kAm$^{-1}$ as a function of the volume fraction $\phi$. The doted line is a guide for the eye. The value of $\phi^*$ is indicated by an arrow.

A rotational dynamics slowing down is indeed observed on the birefringence relaxations, while increasing the volume fraction. Let's give a try to a more quantitative analysis:

(i) For dilute ferrofluids, the value of $\Delta n_0$ is expected, at least at the first order, to be proportional to the volume fraction $\phi$. This behavior is verified up to a certain volume fraction $\phi^*$ above which $\Delta n_0/\phi$ suddenly collapses. This expresses the freezing of the orientational degrees of freedom of the nanoparticles at the experimental time scale. For ferrofluid A with the ionic strength [cit] $= 0.03M$, the found experimental value is $\phi^* \approx 25\%$

(ii) For dilute ferrofluids we have also previously argued that the magneto induced birefringence relaxations are nearly exponential, traducing a brownian rotational dynamics. However, for concentrated ferrofluids, the shape of the relaxations is modified and becomes clearly non exponential. While increasing the volume fraction, the relaxations become more and more stretched but still keep a short time exponential component. For this reason we fit the relaxations with the following function:

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} = Ae^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1-A)e^{-(\frac{t}{\tau_2})^{\alpha}} \tag{4}$$

(iii) The evolution of the fit parameter $\tau_2$ with the volume fraction is reported on Fig. 3. For samples whose volume fraction is below $\phi^*$, the rotational characteristic time $\tau_2$ only slightly increases, in agreement with numerical simulations performed in reference [27]. On the contrary, for volume fractions larger than $\phi^*$, $\tau_2$ drastically raises up (by

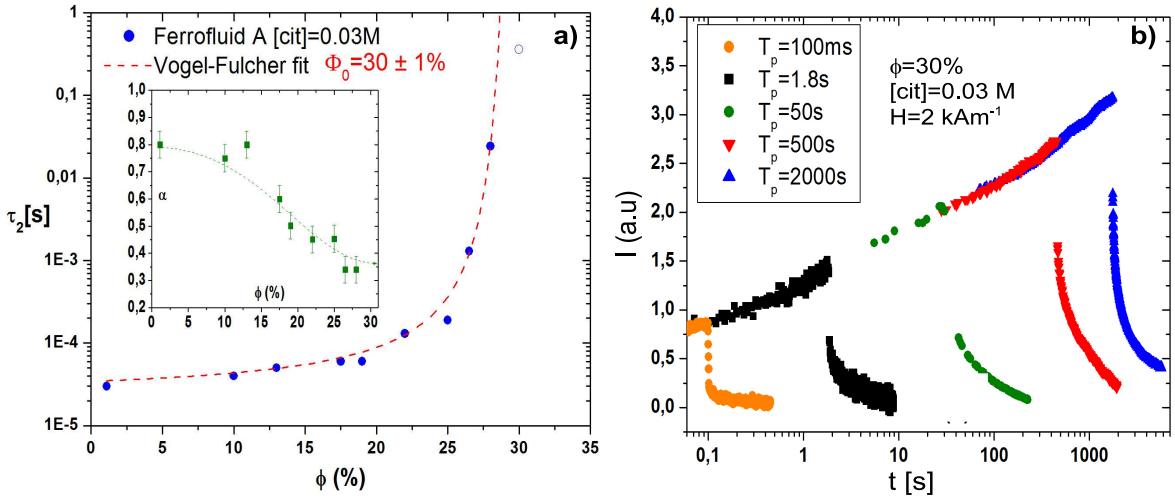



**Figure 3.** a) Rotational characteristic time $\tau_2$ extracted from the fit of birefringence relaxations of Figure 2 as a function of the volume fraction $\phi$. The open symbol is the sample at volume fraction $\phi$=30 % for which no static birefringence can be reached after a pulse of magnetic field. The dashed line is a Vogel-Fulcher fit of the data. In inset: Evolution of the stretched exponent $\alpha$ as a function of the volume fraction. The doted line is a guide for the eye. b) Increase of the magneto-induced birefringence for the sample $\phi$=30 %, for the same magnetic field intensity but different values of $T_p$. The initial time t=0 is defined when the field is turned on.

about four decades in time). An adjustment by the semi-empirical Vogel-Fulcher law $\tau_2 = \tilde{\tau} e^{(\frac{\Psi}{\phi - \phi_0})}$ indicates a divergence of the rotational characteristic time for the volume fraction $\phi_0 = 30 \pm 1\%$. Precisely, for the sample $\phi = 30\%$, no static birefringent state can be reached after any time $T_p$ in our experimental range and the relaxation is strongly dependent of the value of $T_p$. In Fig. 3b, the whole pulse is presented for the same value of $H_0$, but for increasing values of $T_p$, up to 2000 s. It gives an insight of the raising part of the birefringence signal. Note that in this case the initial time t=0 is set at the beginning of the magnetic field pulse. The increase of the birefringence is logarithmic in time, indicating that this sample has a real large characteristic time distribution.
(iv) The variation of the stretching exponent $\alpha$ extracted from the relaxations using Eq. 4 is reported in the insert of Fig. 3a. Its value is related to the width of the relaxation time distribution. Beginning from the value 0.8 at low volume fractions (due to polydispersity), the stretched exponent decreases (before $\phi^*$), down to the value 0.3, reached for very concentrated samples. This indicates that the system is then a glass-forming ferrofluid, with an extremely wide characteristic time distribution.
(v) For samples of volume fraction larger than $\phi_0$, the induced birefringence after $T_p$ is so slow that the signal-to-noise ratio is not acceptable to be presented here. However, a minimal rotational dynamics is still present and is composed of a major short time component and a minor, strongly stretched, long time relaxation.

In [24], such a rotational freezing has been already reported with a different fer-

rofluid (here we call it ferrofluid B) with a mean diameter (d=7 nm) at two different ionic strength: $B^+$ ([cit] = $0.03M$) and $B^-$ ([cit] = $0.003M$). Present results are obtained with the ferrofluid A (at the ionic strength [cit] = $0.03M$), whose advantage comes from the larger mean diameter of the nanoparticles (d=10 nm), leading to an increased mean microscopic birefringence $\delta n_0$ in regard to dispersions with smaller particles. Otherwise, it allows us to discuss the effect of the size of the nanoparticles on the value of $\phi^*$. The values of $\phi^*$ for all three ferrofluids are reported on Tab.2.

| Name | $d(nm)$ | [cit]$(mol.L^{-1})$ | $\phi^*(\%)$ | $\kappa^{-1}(nm)$ |
|---|---|---|---|---|
| A | 9.5 | 0.03 | 25± 1.5 | 1.5± 0.2 |
| $B^+$ | 7 | 0.03 | 18± 1.5 | 1.7±0.2 |
| $B^-$ | 7 | 0.003 | 11±1.5 | 2.6±0.3 |

**Table 2.** Experimental values of the volume fractions $\phi^*$ obtained for the different ferrofluids A, $B^-$ and $B^+$ which respective mean sizes and ionic strengths are indicated. The characteristic screening length $\kappa^{-1}$ is calculated from the value of $\phi^*$ (see the text)

In [24], the value of $\phi^*$ was found different for the same ferrofluid at two different ionic strength ($B^+$ and $B^-$). This indicates that the freezing of rotational dynamics depends on the range of the electrostatic repulsions. This interpretation in terms of effective spheres considers that the relevant length in the system is the diameter of a nanoparticle increased by the typical range of the electrostatic repulsions, $\kappa^{-1}$:

$$\phi_{eff} = (1 + 2\kappa^{-1}/d)^3\phi \tag{5}$$

Moreover, if we make the (simplistic) hypothesis that the rotational freezing at the volume fraction $\phi^*$ corresponds to the hard-sphere freezing of the effective spheres ($\phi^*_{eff} = \phi_g^{HS} \approx 58\%$), we can have access to an evaluation of the screening length $\kappa^{-1}$:

$$\kappa^{-1} = \frac{d}{2}(\sqrt[3]{\frac{\phi^*_{eff}}{\phi^*}} - 1) \tag{6}$$

The values of $\kappa^{-1}$ are reported on Tab. 2. Using the values of $\phi^*$ from reference [24], we can calculate the associated value of $\kappa^{-1}$ for the ferrofluids B at two different ionic strengths. This value is - as expected - increasing if one decreases the ionic strength (the electrostatic repulsions are in this case less screened). Moreover, we show that for ferrofluids A and $B^+$ of different nanoparticle diameter but with the same ionic strength, the screening lengths are well comparable.

The dynamical freezing of the orientational degrees of freedom observed here for a system of nearly spherical nanocolloids indeed questions the origin of this slowing down. This point will be discussed in part 4.1. To finish, we would like to mention the macroscopic aspects of the ferrofluids A. Their ability to flow macroscopically has been checked for different volume fractions. Whereas ferrofluids of volume fraction below $\phi^*$ are flowing easily macroscopically, the samples become very viscous in the

volume fraction range $[\phi^* - \phi_0]$, and hardly flow. For volume fractions above $\phi_0 = 30\%$, ferrofluids are macroscopically solids and do not flow on a human (PhD) timescale. So, the freezing of rotational dynamics seems to be well comparable to that of the translational ones. Birefringence technique is a helpful witness to spot and analyze the dynamical freezing of the nanoparticles. The study of the translational dynamics has been investigated in [28, 10] thanks to X-Ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) measurements for the ferrofluid A with a volume fraction $\phi = 30\%$ and a ionic strength [cit]=0.03 M. Slow dynamics and aging associated to the positional degrees of freedom are reported in these papers. In the next part, we present aging studies of the rotational dynamics in concentrated ferrofluids.

### *3.2. Aging of the rotational dynamics in glass-forming ferrofluids*

Concentrated ferrofluids are obtained using the osmotic compression technique introduced in section 2.1. It is during this osmotic compression that the ferrofluids, initially in a fluid equilibrated state, may be put out of thermodynamical equilibrium. The age of the system will then be counted starting from the time at which the ferrofluid is extracted from the compression bath. We want to notice that another age scale could be introduced by the measurement itself: to perform a birefringence experiment, the sample is introduced in a thin quartz cell (e=10 $\mu$m) and then subjected to a mechanical stress which could induce a slow evolution of the rotational dynamics. However, no dependence of the rotational dynamics in regard to the time elapsed since the cell preparation is found, for durations as long as one day. As a consequence, only the very long time evolution (counted in day since the extraction of compression bath) is considered and a new cell is prepared for each measurement.
Aging of the rotational dynamics is considered on ferrofluid C, which main properties are reported in Tab. 1. Studied at the ionic strength [cit]=0.03 M, rotational dynamics of this ferrofluid is found to be close of those of ferrofluid A at the same ionic strength. The value of $\phi^*$ is found around 22%. Rotational aging is considered on three samples, with increasing volume fractions: $\phi = 0.9\phi^*$; $\phi = \phi^*$ and $\phi = 1.1\phi^*$. The birefringence experiments are proceeded following the protocol:

(i) The day and the precise hour (precision of minute) of the cell preparation is collected. The optical transmission of the sample is measured two minutes after the preparation. The first dynamical birefringence experiment is proceeded six minutes after the preparation.

(ii) Aging on long time scales (>1 month) is considered. The ferrofluid is kept in a small bottle filled up with dodecane, impermeable to water, to avoid any variation of the volume fraction. Some chloroform drops (non miscible with the dispersion) are added in the bottle to exclude bacterial proliferation possible at the neutral pH of ionic ferrofluids.

(iii) A new cell is prepared each week and the rotational dynamics of the sample are measured. Reproducibility of the experiments is checked.

(iv) The dynamical birefringence experience measures the response of the system to a pulse of magnetic field, which duration and intensity can be tuned. The effect of the variation of these parameters is studied.

The normalized birefringence relaxations at different ages, for the ferrofluid C at the volume fraction $\phi = \phi^*$, are reported on figure 4a, for a pulse duration $T_p$ of 2 seconds. The same experiment is performed with $T_p = 50$ ms, but is not presented here. A slowing down of the rotational dynamics is observed for long time scales. While the age of the ferrofluid sample increases, the rotational dynamics becomes slower and slower associated to a gradual freezing of this degree of freedom. For oldest ages, the birefringence signal $\Delta n_0$ is really low, and the relaxation presents a major short time part and a minor long time one. Such a behavior is never observed for ferrofluids with a volume fraction well below $\phi^*$.

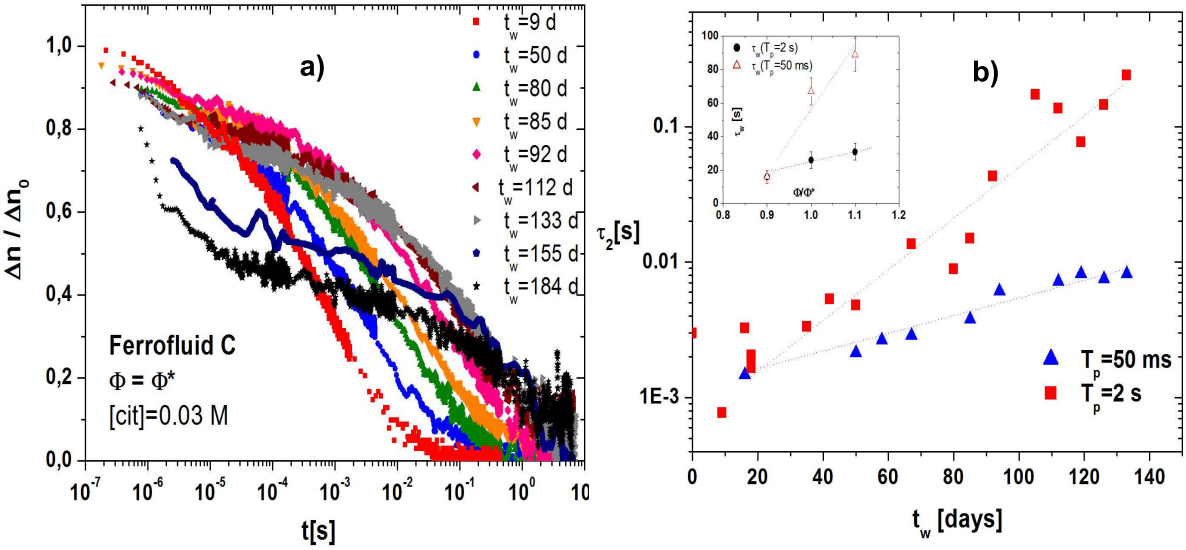



**Figure 4.** **a)** Normalized birefringence relaxations after a pulse of magnetic field of duration $T_p = 2$ s, for the ferrofluid C at volume fraction $\phi = \phi^*$ and ionic strength [cit]=0.03 M. The different symbols and colors represent different ages $t_w$ of the ferrofluid, counted in days. **b)** Rotational characteristic time $\tau_2$ extracted from the previous relaxation as a function of the age of the system. Squares correspond to the pulse duration $T_p = 2$ s; Triangles correspond to the pulse duration $T_p = 50$ ms. Doted lines are exponential fits of the data, with characteristic time $\tau_w \approx 26$ days for $T_p = 2$ s and $\tau_w \approx 50$ days for $T_p = 50$ ms. Inset: characteristic time $\tau_w$ as a function of the normalized volume fraction $\phi/\phi^*$ for $T_p = 2$ s (circles) and $T_p = 50$ ms (triangles).

The characteristic time $\tau_2$ of the birefringence relaxations can be extracted in the same way as in part 3.1, using a fit of the relaxation by equation 4. The evolution of the characteristic time $\tau_2$ with the age $t_w$ of the dispersion, at $\phi = \phi^*$, is presented in figure 4b, for two different values of $T_p$. The characteristic time $\tau_2(\phi^*, T_p, t_w)$ is found to increase exponentially with the age $t_w$. A fit of this curve is then proposed according

to the equation:

$$\tau_2(\phi^*, T_p, t_w) = \tau_2(\phi^*, T_p, 0) \quad e^{\frac{t_w}{\tau_w(T_p)}} \tag{7}$$

In this equation $\tau_2(\phi^*, T_p, 0)$ represents the characteristic time of the relaxation at zero age, which is a priori $T_p$ dependent. $\tau_w(T_p)$ is the characteristic time of the exponential evolution $\tau_2$ as a function of the age $t_w$ which depends on the pulse duration $T_p$. The values of $\tau_w$ extracted from an exponential fit (see Fig. 4b and inset of the same figure) are $\tau_w = 26 \pm 4$ days for $T_p = 2$ s and $\tau_w = 67 \pm 8$ days for $T_p = 50$ ms.
On the contrary, the stretching exponent $\alpha$ of equation 4 is here roughly independent of the age. As the concentrated ferrofluid ages, the rotational characteristic time exponentially increases with the age, but the characteristic time distribution does not widen ($\alpha \approx 0.3$).

The same experiment is performed with ferrofluids C at the two others volume fractions, $\phi = 0.9\phi^*$ and $\phi = 1.1\phi^*$. In all cases the same behavior is reported namely with an exponential increase of the rotational characteristic time. Here after all the reported experiment are performed with $T_p = 2$ s. Note in the inset of Fig.4b that $\tau_w(T_p = 2s)$ is roughly independent of $\phi$. The comparison between the normalized birefringence relaxations of ferrofluid C at volume fractions $\phi = 0.9\phi^*$ and $\phi = \phi^*$ at different ages is reported in figure 5. The relaxation of the sample at volume fraction $\phi = 0.9\phi^*$ for the age $t_w = 133$ days is roughly similar to the relaxation of the sample at volume fraction $\phi = \phi^*$ for the age $t_w = 0$ day. There is then an overlap between relaxations at different volume fractions at different ages. The rotational dynamics of a less concentrated sample slow down as it ages, and from a certain age becomes as slow as the rotational dynamics of a more concentrated sample at young age.

This overlap conducts us to introduce an effective age which depends on the volume fraction:

$$t_w^{eff}(\phi) = t_w + A(\phi) \tag{8}$$

The parameter $A(\phi)$, homogeneous to a time, is fixed to zero for the less concentrated sample. Here $\phi \sim 0.9\phi^*$ is considered as the reference sample (we denote its volume fraction $\phi^{ref}$). For a more concentrated sample at the volume fraction $\phi$, $A(\phi)$ is chosen such as its characteristic rotational time at the age $t_w = 0$ day is similar to the characteristic rotational time of the reference sample at $t_w^{ref} = A(\phi)$ days:

$$\tau_2(\phi, t_w = 0) = \tau_2(\phi^{ref}, t_w^{ref} = A(\phi)) \tag{9}$$

Note that as the sample $\phi = 0.9\phi^*$ is the reference ($A(\phi = 0.9\phi^*) = 0$), this "age-rescaling" is done for the two more concentrated samples at volume fractions $\phi = \phi^*$ and $\phi = 1.1\phi^*$. The characteristic rotational time $\tau_2$ as a function of the effective age is presented in figure 6

The same procedure is repeated for the ferrofluid A ($\phi^*$=25%, see part 3.1). For this ferrofluid, aging is less precisely studied (only four different ages are considered), but more volume fractions are employed (the whole range considered in part 3.1). For

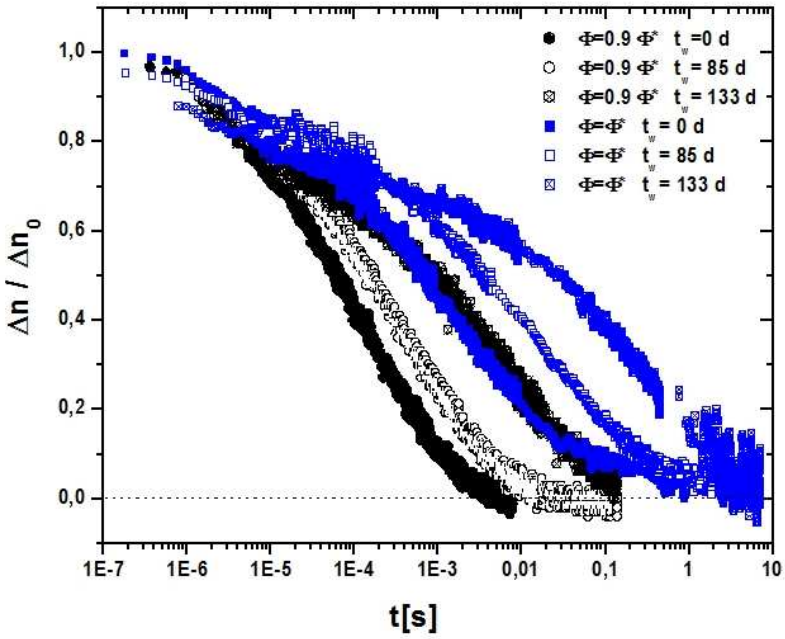



**Figure 5.** Normalized birefringence relaxations of ferrofluid C at volume fractions $\phi = 0.9\phi^*$ and $\phi = \phi^*$, for three different ages $t_w$ and $T_p = 2$ s

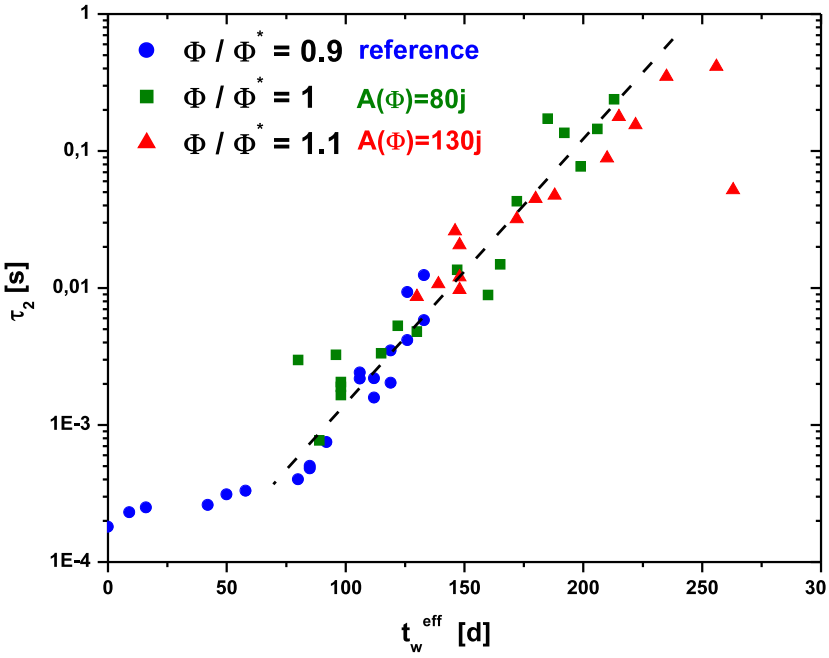



**Figure 6.** "Age-rescaling" of the rotational characteristic time $\tau_2$ of ferrofluid C introducing an effective age $t_w^{eff}(\phi)$. The sample $\phi = 0.9\phi^*$ is considered as a reference sample. The parameter $A(\phi)$ used at each volume fraction for the rescaling is indicated on the figure.

volume fractions less than $\phi^*/2$, no aging is observed, the rotational dynamics is age-independent. A rotational aging is only observed starting from the sample at the volume fraction $\phi = 18\% = 0.7\phi^*$ for which a slight aging is observed at very long ages. Thus, this last sample is then chosen as a new reference ($\phi_A^{ref}$) and $A(\phi)$ is fixed to zero for and below this volume fraction. The more concentrated samples present a strong rotational aging. Figure 7 left presents for both ferrofluids A and C the reduced variations of $\tau_2/\tau 2(\phi = 0)$ as a function of $t_w + A(\phi)$, $(\phi)$ being defined with the reference $\phi_A^{ref}$ for both ferrofluids. A nice scaling is obtained for all our samples. The variation of the parameter $A(\phi)$ as a function of the normalized volume fraction $\phi/\phi^*$ is presented on the right of the figure 7. We have also added the results concerning the ferrofluid C, rescaled with the new reference $\phi_A^{ref}$. To compare both ferrofluids, the evolution of $A(\phi)$ is plotted as a function of $\phi/\phi^*$, and, assuming that $\phi_0 = 1.2\phi^*$, a power-law behavior is observed for $A(\phi)$ as a function of the reduced parameter $\epsilon = \frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0}$:

$$A(\phi) \sim \epsilon^{-\nu} \tag{10}$$

The value of the power law exponent is $\nu = 0.4 \pm 0.07$.

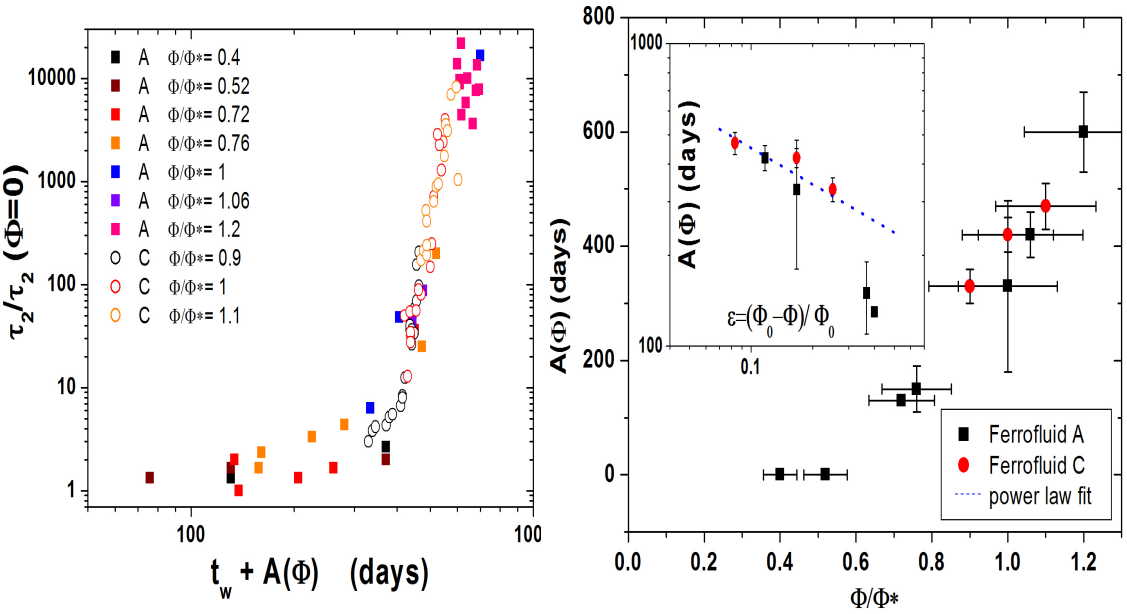



**Figure 7.** Left: age rescaling of the rotational characteristic time $\tau_2$ of both ferrofluids A (full squares) and C (open circles) introducing an effective age $t_w^{eff}(\phi)$. The sample $\phi_A^{ref} = 0.7\phi^*$ is considered as a reference sample. Right: evolution of the lag-age parameter $A(\phi)$ for ferrofluids A (black squares) and C (red circles) as a function of the reduced volume fraction $\phi/\phi^*$. Inset: $A(\phi)$ as a function of the reduced parameter $\epsilon$. The blue line is a power-law fit of the data, with an exponent $\nu = 0.4 \pm 0.07$

## 4. Discussion

In this paper, we report a drastic slowing-down of the rotational dynamics in concentrated ferrofluids, associated to aging phenomena on long time scales. The aims of this discussion are double. In a first part, we discuss the origin of the rotational freezing while increasing the volume fraction. Our results will be faced to experimental and theoretical results of the literature concerning the freezing of the orientational degrees of freedom at the glass transition. In a second part, we adopt a phenomenological approach to describe the rotational aging in the concentrated ferrofluids emphasizing that the introduction of an effective age allows to assemble aging of ferrofluids at different volume fractions.

### *4.1. Slow rotational dynamics (at $t_w = 0$)*

In this work, we measure rotational dynamics of concentrated ferrofluids using their magneto-induced optical properties. A drastic slowing down of the dynamics is reported above a volume fraction $\phi^*$ (that depends both on the size of the particles and on the ionic strength of the dispersion). Above $\phi^*$, the characteristic rotational time is increasing following a Vogel-Fulcher law, usual in glasses, with a divergence at a volume fraction $\phi_0$ (for the ferrofluid A, $\phi_0 \approx 30\%$). Moreover, the birefringence relaxations become clearly non-exponential, the decrease of the stretching exponent $\alpha$ being a good indicator of the widening of the rotational characteristic time distribution in glassy samples. Our results concerning the orientational degrees of freedom are then well comparable to generic dynamical features observed at the glass transition, which are usually reported for the positional degrees of freedoms[29].

Indeed, whereas the rotational dynamics has been well explored in molecular glasses (using for example dielectric measurements [12, 30]), only scarce results concern these degrees of freedom in colloidal glasses. Some experiments using a probe molecule [31] have been proceeded but have the disadvantage - and the interest - to be sensitive to the relative size of the solvent in respect to the solute (see [31]). Depolarized light scattering experiments (DLS) on anisotropic colloids[13] (laponite) have shown slow rotational dynamics with aging. Last, in [32], the rotational dynamics of a spherical colloid (but optically anisotropic), in a isotropic interaction potential, is measured experimentally using DLS and reveals a slight increase (factor 2 at $\sim 50\%$) of the rotational diffusion coefficient, mainly caused by hydrodynamical frictions. To summarize, no rotational slowing down has ever been experimentally reported for nearly spherical colloids.

On the theoretical side, the origin of the rotational freezing is also unsurprisingly linked to an anisotropy of the interaction potential (it can be an anisotropy of shape). In [14], the authors consider a model of orientational glass (models systems for which positional degrees of freedom are settled) constituted of an ensemble of hard needles (that can not cross each other) on a cubic lattice. They find that the length of the needle is ruling the glass transition. In [15], the dynamics of a 2D assembly of structureless rotors, interacting via a frustrated anisotropic potential, is considered. When temperature is

decreased, the calculated correlation functions exhibit more and more slow dynamics, and their decrease is two step like and non-exponential. In these both references, the main features of the rotational dynamics of glass forming systems match well with these observed in our concentrated ferrofluids. However, in [14, 15], a strong anisotropy is required to observe a rotational freezing at the glass transition.
The Mode Coupling Theory has considered the effect of the anisotropy of a particle on its rotational dynamics. Whereas the rotational dynamics of an elongated dumbbell (two fused hard-spheres) dispersed in a hard sphere (isotropic) system follows usual MCT results, the rotational dynamics of a nearly spherical dumbbell is less intuitive [17, **?**]. In the latter case, called "Weak Steric Hindrance scenario" (WSH), a slowing down of the rotational dynamics and the existence of a non-ergodicity plateau are observed for the nearly spherical particle but they are only visible on the even $l$ angular correlators $C_l$, the angular motion being projected on the spherical harmonics basis:

$$C_l(t) = \left\langle P_l(e_i\vec{(}t).e_i\vec{(}0)) \right\rangle \tag{11}$$

where $P_l$ is the Legendre polynom of order $l$.

Referring to results of the literature previously reported, an anisotropy inside the system is needed to fully understand the origin of rotational freezing of the concentrated ferrofluids. This lead us to investigate the source of anisotropy in our colloidal dispersions. First, the anisotropic magnetic dipolar interaction, could be incriminated. Correlations of nanoparticles' magnetic moments at large volume fractions could avoid the rotation of the particle. However, in this case, the dynamics of the magnetic moment should be slow at room temperature. Magnetization measurements of concentrated ferrofluids[33] reveal a paramagnetic behavior at room temperature and exclude this hypothesis, at least for dispersions based on nanoparticles of diameter $d < 8.5$ nm. As a consequence, the dipolar interaction is not the source of the rotational freezing of the ferrofluid B ($d = 7$ nm), but can not be strictly excluded for the ferrofluid A ($d = 10$ nm), for which the magnetic moments are larger (and thus the dipolar magnetic interaction). Magnetic measurements on these larger particles dispersions are intended to be done in a near future.
An other source of anisotropy could be the shape of the nanoparticles itself. The microscopic TEM pictures of the dispersion show that the particles are roughly spherical, albeit being more rock like. This shape imperfection could result in a slight anisotropy. However, we also report here that the rotational dynamics is affected by a variation of the intensity of the electrostatic repulsions ($\phi^*$ depends on the ionic strength of the dispersion, for ferrofluid B). This indicates that at the glass transition, the rotational freezing of the effective spheres, constituted of the nanoparticle plus a layer which typical size is the range of electrostatic repulsions $\kappa^{-1}$, have to be considered. The rotational freezing in concentrated ferrofluids must then be related to an anisotropy of the double layer, which could be induced by the imperfect shape of the particles.
Making the hypothesis that the anisotropy responsible of the rotational freezing is an

anisotropy of the effective spheres, this anisotropy remains always low in comparison to the cases considered in [14, 15]. Hence, our experimental system is close to the WSH scenario discussed above of a slightly anisotropic particle in an interaction potential dominated by electrostatic (isotropic) repulsions. A further step is done remembering that the birefringence properties, as we have mentioned, are related to the orientation of the polarization tensor, a second rank tensor which is, as a consequence, sensitive to the $l = 2$ component of the orientational dynamics. With such an angle of view, the rotational freezing observed in concentrated ferrofluids is understandable and is, to our knowledge, the first colloidal system to test the WSH-MCT scenario.

However, the details of the physical mechanism of this slow motion are still unclear. Whereas the existence of dynamical heterogeneities for the translational dynamics is demonstrated in our system [10], the birefringence technique, used to probe the rotational dynamics, does not allow to discriminate between homogeneous and heterogeneous dynamics. Thus, one may consider two different scenarios. The "homogeneous case" would lie on the assumption that each nanoparticle rotates in an effective medium described by a renormalized viscosity $\eta^{eff}$, which takes in account all the frictions forces in the dispersion. The rotational slowing down would be the result of the Vogel-Fulcher divergence of the effective viscosity at high volume fractions:

$$\tau \sim \frac{\eta^{eff} V}{k_B T} \tag{12}$$

$$\eta^{eff}(\phi) \sim \eta_0 exp\left(\frac{\Psi}{\phi - \phi_0}\right) \tag{13}$$

where $\eta_0$ is the solvent viscosity. On the other hand, the heterogeneous interpretation assume that the rotational slowing down is related to dynamically correlated domains of size $\xi$, inside of which the rotational dynamics occur in a cooperative way, in an analogous way with the cooperative translational motions reported in the literature[34, 8]. Following this idea, one may roughly consider that:

$$\tau \sim \frac{\eta_0 \xi^3(\phi)}{k_B T} \tag{14}$$

As a consequence the experimental measure of $\tau$ would give an access to the typical size of the dynamically correlated domains. At the volume fraction $\phi_0$, we find $\xi \sim 20$ mean diamaters $d_0$, a result in a qualitative agreement with the results concerning the translational dynamics presented in [34, 8].

In supercooled liquids, the Stokes-Einstein relation is violated, this fact being interpreted as a decoupling between the diffusion coefficients and the macroscopic viscosity, due to the presence of these correlated domains [35]. However, considering the birefringence technique as a local probe of the friction forces, the opening question carried by our work is the following: is there a mesoscopic lengthscale on which a "Stokes-Einstein like" relation can hold? How far would this lengthscale be related to the size of the dynamically correlated domains? Theoretical answers to these questions could be of interest to understand the origin of these dynamically correlated domains.

*4.2. Aging of the rotational dynamics*

The second part of this discussion is devoted to the aging phenomena of the rotational dynamics in concentrated ferrofluids. For ferrofluids which volume fraction is well below $\phi^*$, no rotational aging is observed. More surprisingly, for highly concentrated samples ($\phi \geq \phi^*$), no rotational aging is reported on timescales similar to those reported for the translational aging ($< 10^4$ s) probed by XPCS measurements [28]. This discrepancy between the rotational and the translational aging-timescale may be a sign of the decoupling of these degrees of freedom in our glass-forming ferrofluids. The aging of the rotational dynamics is then investigated here on long timescales ($\sim$ 1 month). As a unified understanding of aging phenomena occurring in disordered out-of-equilibrium systems remains a challenging question of actual researches on the glass transition [36], a brief overview of aging in different systems can be interesting to begin this discussion:

- Model systems to study aging are spin-glasses for which - for example - the rescaling of the thermoremanent magnetization (TRM) at different ages has been achieved (see for example [18]). However, the physical origin of aging in spin glasses is still under investigation and actual developments are relating it to the growth of a dynamical correlation length [37].

- For structural glasses, experimental results are more controversial and their comparison with spin-glass systems, which could extend the degree of universality of aging processes at the glass transition, is not always successful [30, 12]. One of the remarkable particularities of aging in structural glasses is the time scale on which aging occurs. In [11], the authors reveal the existence of an ultra slow aging part in supercooled glycerol which takes place at long times scales in regard to structural relaxation times. In [38], a simulation of a Lennard Jones glass is presented. Aging is once again found at ages superior to the equilibration relaxation times, after the quench into the glassy state. The observed long time aging scales in a similar way as in spin glasses.

- For colloidal systems, aging is also extensively studied, but is mostly concerning the translational dynamics [7, 28]. The reported aging of translational dynamics in colloidal glasses is not trivial and differs sometimes from a system to another [5]. In [28] we have considered the translational dynamics aging of a concentrated ferrofluid (at the volume fraction $\phi_0 = 30\%$ where the rotational characteristic time diverges), using XPCS for ages ranging between 100 s to $10^4$ s. At young ages, the evolution of the translational characteristic time is exponential with the age. At older ages, a power law behavior is observed, in concordance with the spin glass case. Aging of the rotational dynamics in colloidal glasses is quite absent of experimental investigations. To our knowledge the only previous study of rotational aging of glass-forming colloidal dispersions was proposed in [13], using DLS on Laponite. An

exponential increase of the rotational characteristic time with the age was reported. However, these results concern anisotropic colloids and no variation of the volume fraction are considered.

In this work, we present rotational aging on long timescales : the dynamics are becoming slower and slower with the age of the system. As reported in [13], the characteristic time of the birefringence relaxations increases exponentially with the age and the form of the birefringence relaxations is also modified (with a growth of a short time dynamics component). These last behaviors exclude any simple age rescaling (for exemple in $(\frac{t}{t_w})^{\mu}$, as in spin glasses. More interestingly, the characteristic time of the aging process $\tau_w$ is dependent of the timescale probed in the experiment, imposed by $T_p$, meaning that the whole characteristic time distribution is not aging in the same way. On the contrary, for $T_p = 2$ s, the characteristic time of the aging $\tau_w$ is roughly independent of the volume fraction $\phi$, meaning that aging are comparable at close volume fractions. Further more, up to a certain age, the rotational dynamics of a ferrofluid at a given volume fraction becomes comparable to the rotational dynamics of a more concentrated sample at zero age. This lead us to introduce an effective age that depends on the volume fraction, to rescale our results at different volume fractions, translating the relaxation times by a quantity $A(\phi)$. This volume fraction dependent "lag-age" increases as a power law with the volume fraction.
If we return to the interpretation of the slow dynamics in term of dynamically correlated domains of size $\xi(\phi)$, the aging observed imposes to consider the effect of the age $t_w$. The size of the domain is then written $\xi(\phi, t_w)$. Interestingly, the definition of the effective age allow to separate the contribution of the volume fraction and of the age in the slowing down:

$$\xi(\phi, t_w) \sim \xi(\phi) e^{\frac{t_w^{eff}}{3\tau_w}} \tag{15}$$

## 5. Conclusion

This competitive effect of age and volume fraction on the dynamics had never been considered in colloidal glasses and points out the peculiar character of the volume fraction as a control parameter of the colloidal glass transition. In molecular or magnetic systems, the glass transition is driven by the bath temperature which is an external adjustable thermodynamical quantity. In particular, in the case of spin glasses, the aging at a temperature $T$ is not trivially related to the aging at a close temperature $T - \Delta T$, leading to original effects like memory or rejuvenation [39].
Whereas on the experimental side, temperature-cycling experiment are feasible, experiments on the effect of a slight variation of $\phi$ on the aging, can not be easily achieved. This could be conceivable using the osmotic pressure as a control parameter. Indeed, during the osmotic compression, the osmotic pressure of the bath can be externally imposed (thus imposing a variation of the volume fraction). Such experiments are in project in our laboratory.

## References


[1] W. Gtze. Recent test of the mode-coupling theory for glassy dynamics. J. Phys. Cond. Mat., 11:A1–A45, 1999.

[2] A.J. Liu and S. Nagel. Jamming is not just cool anymore. Nature, 396:21, 1998.

[3] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes. Stable and metastable states in mean-field potts and structural glasses. Phys. Rev. B, 36(16):8552–8564, Dec 1987.

[4] K.A. Dawson. The glass paradigm for colloidal glasses, gels, and other arrested states driven by attractive interactions. Curr. Op. in Coll. and Int. science, 7:2002, 2002.

[5] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. J. Phys. Cond. Matt., 17:R253–R285, 2005.

[6] L. Berthier L. Cipelletti J.P. Garrahan P. Sollich V. Trappe P. Mayer, H. Bissig. Phys. Rev. Lett.

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

[8] Eric R. Weeks and D. A. Weitz. Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition. Phys. Rev. Lett., 89(9):095704, Aug 2002.

[9] A. Duri and L. Cipelletti. Lengthscale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fracatal gel. Europhys. Lett., 76:972–978, 2006.

[10] E. Wandersman, A. Duri, A. Robert, E. Dubois, V.Dupuis, and R. Perzynski. Probing heterogeneous dynamics of a repulsive colloidal glass by time resolved x-ray correlation spectroscopy. submitted, 2007.

[11] M.A. Miller, M. Jimenez-Ruiz, F. Bermejo, and N.O. Birge. Comparison of the structural and orientational glass-transition dynamics in ethanol. Phys. Rev. B, 57:R13 977–R13 980, 1997.

[12] R.L. Lehenny and S.R. Nagel. Frequency domain study of physical aging in a simple liquid. Phys. Rev. B, 57:5154–5162, 1997.

[13] S. Jabbari-Farouji, E. Eiser, G. H. Wegdam, and D.Bonn. Ageing dynamics of translational and rotational diffusion in a colloidal glass. J. Phys. Cond. Matt., 16:L471–L477, 2004.

[14] C. Renner, H. Lwen, and J.L. Barrat. Orientational glass transition in a rotator model. Phys. Rev. E, 52:5091–5099, 1995.

[15] S.L. Lee and B. Kim. Orientational relaxation in brownian rotors with frustrated interactions on a square lattice. Phys. Rev. E, 60:1503–1511, 1999.

[16] S-H. Chong, A.J. Moreno, F. Sciortino, and W.Kob. Evidence fot the week hindrance scenario in the supercooled-state reorientational dynamics. Phys. Rev. Lett., 94:215701, 2005.

[17] W. Gtze, A.P. Singh, and T. Voigtmann. Reorientational relaxation of a linear probe molecule in a simple glassy liquid. Phys. Rev. E, 61:6934–6948, 1999.

[18] J. Hammann, E. Vincent, V. Dupuis, M. Alba, M. Ocio, and J.-P. Bouchaud. Comparative review of aging properties in spin glasses and other disordered materials. Proceedings of the workshop "Frontiers in magnetism", 1999.

[19] M. Tarzia and M.A. Moore. Glass phenomenology from the connection to spin glasses. Phys. Rev. E, 75:031502, 2007.

[20] B. Berkovski. Magnetic Fluid Handbook. Editions Hermann, 2001.

[21] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids. J. Magn. Magn. Mat., 62:36–46, 1987.

[22] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. Phys. Rev. E, 68(2):021405, Aug 2003.

[23] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Approach of the critical point of gas–liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. The Journal of Chemical Physics, 115(13):6051–6057, 2001.

[24] G.Mériguet, E. Dubois, and V. Dupuis. Rotational arrest in a dense colloidal glass. J. Phys. Cond. Matt., 18:10119–10131, 2006.

[25] R. Perzynski E. Hasmonay. Static magneto-optical birefringence of size-sorted $\gamma - fe_2o_3$

nanoparticles. Eur. Phys. J. B, 5:859–867, 1998.

[26] E. Hasmonay, A. Bee, J. C. Bacri, and R. Perzynski. ph effect on an ionic ferrofluid: evidence of a thixotropic magnetic phase. J. Phys. Chem. B, 103:6421–6428, 1999.

[27] G. Mériguet, M. Jardat, and P. Turq. Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids. J. Chem. Phys.

[28] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Glassy dynamics and aging in a dense ferrofluid. Europhys. Lett., 75 (5):764, 2006,.

[29] K. Binder and W. Kob. Glassy materials and disordered solids: an introduction to their statistical mechanics. World Scientific, 2005.

[30] E.V. Colla, L.K. Chao, and M.B.Weissman. Multiple aging mechanisms in relaxor ferroelectrics. Phys. Rev. B, 63:134107, 2001.

[31] G. H. Koenderink, H. Zhang, D.Aarts, M. Pavlik Lettinga, G. Ngele., and A.P. Philipse. Rotational tracer diffusion in binary colloidal sphere mixtures. Phys. Rev. E, 64:022401, 2001.

[32] V. Degiorgio, R. Piazza, and R.B. Jones. Rotational diffusion in concentrated colloidal dispersions of hard spheres. Phys. Rev. E, 52:2707–2717, 1995,.

[33] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mriguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Experimental investigation of superspin glass dynamics. J. Appl. Phys., 97:10A502, 2005.

[34] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. Science, 310:1797–1800, 2005.

[35] Gilles Tarjus and Daniel Kivelson. Breakdown of the stokes–einstein relation in supercooled liquids. The Journal of Chemical Physics, 103(8):3071–3073, 1995.

[36] G. Biroli. A crash course on aging. arXiv/cond-mat, page 0504681, 2005,.

[37] F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Spin anisotropy and slow dynamics in spin glasses. Phys. Rev. Lett., 92 (16):167203, 2004,.

[38] Walter Kob and Jean-Louis Barrat. Aging effects in a lennard-jones glass. Phys. Rev. Lett., 78(24):4581–4584, Jun 1997.

[39] Jean-Philippe Bouchaud, Vincent Dupuis, Jacques Hammann, and Eric Vincent. Separation of time and length scales in spin glasses: Temperature as a microscope. Phys. Rev. B, 65(2):024439, Dec 2001.

### 3.2.3 *Discussion*

Dans l'article précédent, nous avons étudié la dynamique lente en rotation et son vieillissement dans les ferrofluides concentrés. En effet, les expériences de biréfringence magnéto-induite nous ont permis de suivre l'évolution de la dynamique de rotation du système en fonction de la fraction volumique de nanoparticules, jusqu'à l'approche de la transition vitreuse colloïdale.

La dynamique de rotation des nanoparticules ralentit dramatiquement à partir d'une fraction volumique seuil $\phi^*$ dont la valeur dépend de la force ionique et donc de l'intensité des répulsions électrostatiques. Pour des fractions volumiques supérieures à ce seuil, la dynamique de rotation, sondée dans notre cas par une mesure de réponse, est qualitativement bien comparable aux résultats des simulations numériques présentés dans [76, 77] : les relaxations sont non-exponentielles et bien ajustées (à temps longs) par des exponentielles étirées. Le coefficient d'étirement $\alpha$, qui traduit l'étalement de la distribution de temps caractéristiques de rotation, décroît lorsque la fraction volumique augmente, là où ce coefficient décroît lorsque la température diminue dans [77]. Une divergence du temps caractéristique de rotation $\tau_2$ est observée à une fraction volumique $\phi_0 \approx 1.2\phi^*$.

Nous avons représenté figure 3.1 le coefficient de diffusion de rotation $D_r$ (en considérant en première approximation que $D_r = 1/6\tau_2$), en fonction du paramètre réduit de fraction volumique $\epsilon = \frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0}$. Deux régimes distincts apparaissent dans cette représentation, de part et d'autre de $\phi^*$. Au delà de $\phi^*$, le coefficient de diffusion de rotation montre un comportement en loi de puissance, avec un exposant proche de 5, comme cela est reporté par BARRAT et. al. dans [76] dans un système d'aiguilles anisotropes. Des mesures complémentaires entre $\phi^*$ et $\phi_0$ nous permettraient de consolider ce résultat. Notons enfin que la présence d'une dynamique de rotation rapide à temps court qui persiste à la transition vitreuse est également observée dans les ferrofluides concentrés. Nous avons représenté figure 3.2 les relaxations de biréfringence magnéto-induite dans une repéresentation $\ln(I/I_0) = f(t)$ en échelle log-log,

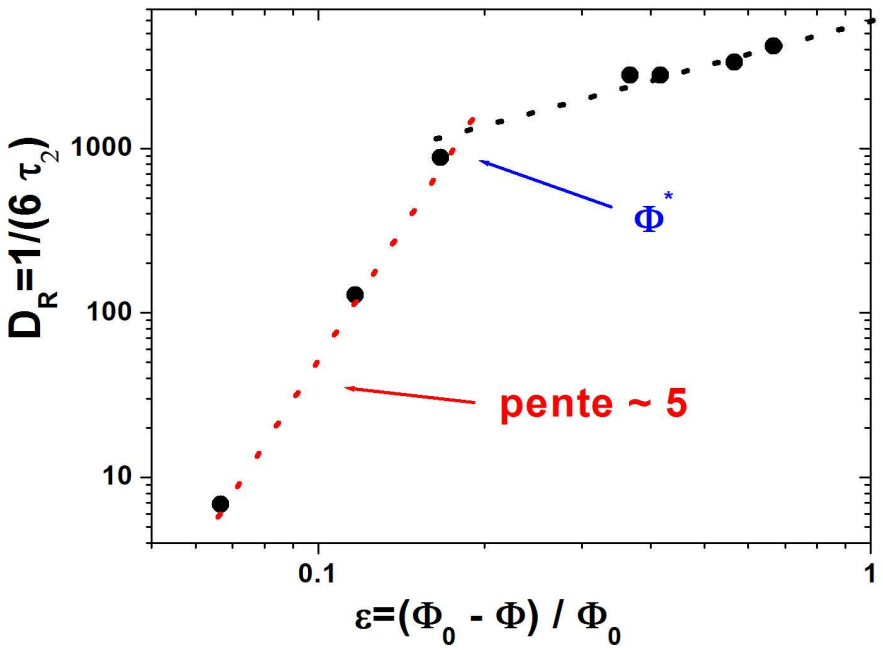



FIG. 3.1 – Evolution du coefficient de diffusion de rotation en fonction du paramètre sans dimension $\epsilon = \frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0}$. La ligne pointillée rouge a une pente approximativement égale à 5. La ligne noire est un guide pour l'oeil. L'intersection de ces deux lignes est pointée par la flèche bleue et est obtenue à une fraction volumique proche de $\phi^*$.

qui permet de visualiser plus aisément la dynamique à temps court. Tout comme dans [77], une dynamiqe rapide à temps courts, exponentielle, est observée sur toute la gamme de fraction volumique. Cette composante rapide peut s'interpréter dans un modèle de cage, comme une exploration individuelle à temps courts d'une zone angulaire restreinte, qui précède un régime très lent de relaxation collective.

Nous avons alors discuté de l'origine de ce ralentissement de la dynamique de rotation dans les ferrofluides concentrés. L'anisotropie des interactions entre particules (cette anisotropie pouvant être une anisotropie de la particule elle-même) semble jouer, sans véritable surprise, un rôle majeur dans le gel de la dynamique de rotation à l'approche de la transition vitreuse. Ce ralentissement peut paraître surprenant dans le cas de nos nanoparticules magnétiques, dont la forme, dévoilée par des mesures de microscopie TEM, est grossièrement sphérique. Le potentiel d'interaction des ferrofluides, dominé par les interactions électrostatiques,

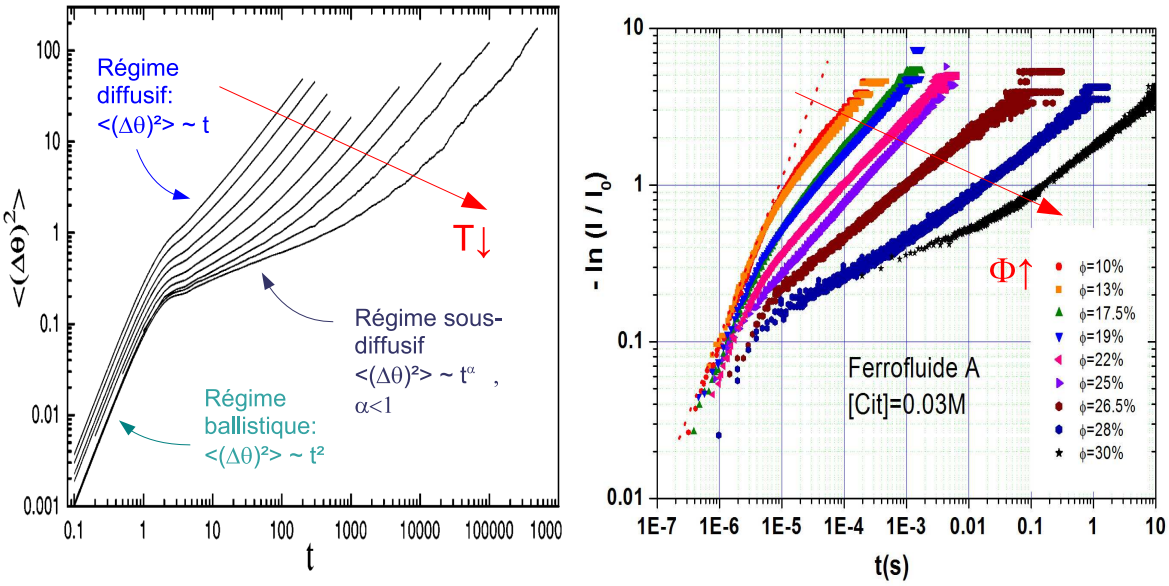



FIG. 3.2 – A gauche : extrait de [77]. Déplacement angulaire quadratique moyen à différentes températures, à l'approche de la transition vitreuse. A droite, logarithme népérien des relaxations normalisées de biréfringence magnéto-induite du ferrofluide A à différentes fractions volumiques, en représentation log-log, permettant d'observer le régime exponentiel à temps court (parfois à la limite de la résolution temporelle) et le le régime étiré à temps plus longs

est également en première approximation isotrope. Cependant, les résultats de la Théories des Modes Couplés (MCT) relatifs à la dynamique de rotation d'une particule faiblement anisotrope [11, 12] dans un système vitreux de sphères dures (isotropes) montrent qu'un ralentissement de la dynamique de rotation est visible, dans ce cas, pour les composantes angulaires $l$ paires. La biréfringence étant liée à l'orientation du tenseur de polarisation (un tenseur de second ordre), cette technique est sensible à la composante $l = 2$ du mouvement angulaire. Cette technique nous permet donc d'avoir accès au ralentissement de la dynamique de rotation d'un système faiblement anisotrope. Il reste donc à trouver une source de légère anisotropie dans nos particules. Une première source d'anisotropie pourrait provenir des interactions dipolaires magnétiques, anisotropes. Une corrélation des moments magnétiques pourrait engendrer un ralentissement de la dynamique de rotation. Cependant, à température ambiante, les mesures de dynamiques du moment magnétique [169] montrent qu'à température ambiante, et même

pour des ferrofluides vitreux, le comportement magnétique du système est superparamagnétique. Ces résultats innocentent donc à priori les interactions dipolaires magnétiques du gel de la dynamique de rotation, mais n'excluent pas en revanche une participation à une légère anisotropie du potentiel d'interaction. Notons également que ces mesures magnétiques ont été faites sur des particules de diamètre $d_0 \approx 8.6$ nm, moins magnétiques que le ferrofluide A ($d_0 \approx 10$ nm). Des mesures supplémentaires sur des nanoparticules très magnétiques sont à envisager.

Une seconde source de légère anisotropie pourrait provenir des irrégularités de forme de la nanoparticule, dont la surface est facettée. Cette irrégularité de forme, pourrait entraîner une anisotropie de la couche d'ions libres, et nous permettrait d'expliquer pourquoi la fraction volumique seuil $\Phi^*$ du gel de la rotation est dépendante de l'intensité des répulsions électrostatiques.

Un autre intérêt du ralentissement de la dynamique de rotation dans les ferrofluides concerne son couplage ou découplage à la viscosité et/ou à la dynamique de translation, comme nous le discutions au Chapitre 1 (§1.2.2). Si nous n'avons pas effectué de mesures de viscosité dans ce travail[4], l'aspect macroscopique des ferrofluides est en accord qualitatif avec la dynamique de rotation. Notamment, les ferrofluides sont macroscopiquement solides à partir de la fraction volumique $\phi_0$, alors qu'ils coulent (difficilement) pour des fractions volumiques entre $\phi_0 = 1.2\phi^*$ et $\phi^*$. Cependant, les mesures de diffusions Rayleigh Forcée que nous présentions au pargraphe 2.2.2sur le ferrofluide C (dont la distribution de taille est proche du ferrofluide A) montrent que le coefficient de diffusion thermique $D_T$ de translation diverge à $\phi^*$, aux échelles sondées ($\sim 100\mu m$). Ainsi des mesures supplémentaires de viscosité seraient intéressantes pour vérifier si la loi de Debye-Stocke-Einstein (voir Eq. 1.53 page 34) est rigoureusement vérifiée dans notre système, et pour vérifier également si la loi de Socke-Einstein (voir Eq. 1.53 page 34) est violée à partir de $\phi^*$. Bien que qualitatifs, nos résultats sont en accord avec ce qui est généralement mesuré ou simulé dans les liquides surfondus [72, 78] :

[4]Les mesures de viscosité recquièrent une quantité importante de ferrofluide, ce qui est pour le moment difficilement réalisable dans le domaine concentré. A l'issue de la compression osmotique, nous disposons généralement de quelques millilitres de ferrofluides concentrés.

la translation se découple de la viscosité avant la rotation. Par ailleurs, un facteur 1.2 (que nous reportons entre les deux fractions volumiques critiques $\phi^*$ et $\phi_0$) est observé dans [**?**] dans les liquides surfondus entre la température $T_c$ (analogue de $\phi^*$) pour laquelle la loi de Stocke-Einstein est violée, et la température $T_g$ à laquelle la viscosité diverge. Cependant, dans cet article, la loi de Debye-Stocke-Einstein est également violée à $T_c$ et correspond à la température de bifurcation entre les processus $\alpha$ et $\beta$.

La seconde partie de l'article précédent était consacré à l'étude du vieillissement de la dynamique de rotation dans les ferrofluides concentrés. Si aucun phénomène de vieillissement n'est observé pour des ferrfofluides liquides ($\phi < \phi^*$), un vieillissement sur des échelles de temps longues est observé à partir de $\phi^*$. Pour une fraction volumique donnée, le vieillissement observé est exponentiel, comme cela est reporté dans [48], avec un temps caractéristique de vieillissement qui est de l'ordre du mois et qui dépend de l'échelle de temps sondée par l'expérience (fixée par le temps de pulse $T_p$). Nous en concluons que l'ensemble de la distribution de temps caractéristique ne vieillit pas de la même manière (le vieillissement étant plus prononcé pour les échelles de temps grandes).

Nous avons par la suite comparé le vieillissement de la dynamique de rotation à différentes fractions volumiques, une étude qui est à notre connaissance absente de la littérature. A des fractions volumiques voisines, les temps caractéristiques de vieillissement sont comparables et il est possible, en introduisant un âge effectif qui dépend de la fraction volumique, de décrire le vieillissement de l'ensemble de la gamme des fractions volumiques étudiée. Plus précisément, ce "rescaling" passe par l'introduction d'un "âge à la naissance" $A(\phi)$, qui est nul pour les ferrofluides liquides et qui croit comme une loi de puissance au voisinage de la fraction volumique $\phi_0$.

Pour conclure sur ces résultats, nous pouvons nous questionner quant à la lenteur du vieillissement de la dynamique de rotation dans les ferrofluides concentrés. Le temps caractéristique de vieillissement observé ($\sim$ 30 jours) est proche du temps pendant lequel le ferrofluide a subi la compression osmotique. Il serait intéressant d'étudier le vieillissement de ferrofluides qui ont subi une compression osmotique plus courte.

## 3.3 La dynamique du moment magnétique dans un verre de superspins

### 3.3.1 *Introduction*

L'article qui suit concerne le vieillissement de la dynamique des superspins dans la phase à basse température. Suivant la méthode que nous avons explicité dans la partie 1.2.1 pour les verres de spins, nous nous proposons d'extraire une longueur de corrélation dynamique et d'étudier sa croissance au cours du vieillissement. L'objet de cet article est une comparaison du vieillissement dans les verres de superspins et dans les verres de spins.

### 3.3.2 *Extraction d'une longueur de corrélation au cours du vieillissement*

# Extraction of a dynamical correlation length in a superspin glass

E. Wandersman, V. Dupuis, E. Dubois, and R. Perzynski
*Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées*
*UMR 7612 CNRS - Université Pierre et Marie Curie - ESCPI*
*4 place Jussieu - Boîte 51 - 75252 Paris Cedex 05 - France*

S. Nakamae, D. L'Hôte, F. Ladieu, and E. Vincent
*Service de Physique de l'Etat Condensé*
*DSM/DRECAM/SPEC - CEA Saclay*
*91191 Gif sur Yvette - France*
(Dated: August 1, 2007)

In this paper we report on zero field cooled magnetization relaxation experiments on a concentrated frozen ferrofluid exhibiting a low temperature superspin glass transition. Using a method initially developped for spin glasses we are able here to extract the dynamical correlation length and its time dependence from the Zeeman coupling between the typical number of correlated spins participating in the dynamics and the applied magnetic field. Our results are in agreement with the expression obtained for spin glasses and extend the generality of this law to the case of superspin glasses. Additionnaly, since the typical attempt time for thermally activated dynamics is much larger for superspins than for atomic spins our experiments are probing a time regime which is much closer to that probed in numerical simulations.

PACS numbers: Valid PACS appear here

## I. INTRODUCTION

Strongly interacting magnetic nanoparticle assemblies are known to exhibit a transition towards a frustrated and disordered state at low temperatures [1]. The observed similarities with spin glasses [2–4] and the various studies devoted recently to the characterization of spin glass behavior in these system [5–11] are at the origin of the term superspin glasses which is now used to described such materials [12].

An interesting property shared by spin glasses and superspin glasses is their slow non equilibrium dynamics [3, 4] which are generally ascribed to the slow growth of spin glass correlations between the (super)spins. Indeed scaling theories [13–15] in which a spin glass is simply pictured as a kind of disguised ferromagnet have long ago been developed to explain spin glass behavior. In this framework, dynamics after a quench in the spin glass phase can be described as a slow domain growth ordering process. However and contrary to simple ferromagnets, measurements of the domain size or equivalently of the dynamical correlation length in spin glasses are extremely difficult due to the complex random nature of the spin glass order.

For spin glasses an indirect method relying on the use of Zero Field Cooled Magnetization (ZFCM) relaxation experiments has nevertheless been successfully used to estimate number of spins participating in the slow cooperative aging dynamics [16–18]. The main idea behind this method is the fact that after a quench down to a temperature $T_m$ in the spin glass phase (the first stage of a typical ZFCM relaxation experiment) spin glass correlations slowly develop among spins. Consequently, the highest free energy barrier $B(t_w)$ that can be overcome while the system is exploring its metastable configurations in search for an equilibrium state during the waiting time $t_w$ involves the cooperative flip of an increasing number of correlated spins $N_s(t_w)$. If a magnetic field $H$ is applied at time $t_w$ (second stage of a ZFCM relaxation experiment) the Zeeman energy $E_Z(H)$ which results from the coupling of the $N_s(t_w)$ spins to the field and reduces the typical barrier $B(t_w)$ to $B(t_w)-E_Z(H)$ is expected to depend on $N_s$. Accordingly while for vanishing $E_Z(H)$ (small $H$) one can expect and indeed observe a maximum in the relaxation rate $S = dM/dlog\ t$ at time $t \sim t_w$, in the presence non negligible $E_Z(H)$ one expect a shift of the position of this maximum to shorter times $t$ which one can describe as a reduction of the actual age of the system $t_w$ to an effective age $t_w^{eff}(H)$ which writes

$$t_w^{eff}(H) = \tau_0 exp\left[\frac{B(t_w) - E_Z(H, N_s(t_w))}{k_B T}\right] \quad (1)$$

or equivalently

$$t_w^{eff}(H) = t_w exp\left[-\frac{E_Z(H, N_s(t_w))}{k_B T}\right] \quad (2)$$

where $\tau_0$ is an attempt time which is microscopic $\sim 10^{-12}$ $s$ and temperature independent for spin glasses but which is much larger and should be proportional to $exp(E_a/k_BT)$ with $E_a$ the magnetic anisotropy energy for magnetic nanoparticles or superspins.

According to this scheme, ZFCM relaxations measurements performed at a measurement temperature $T_m$ in the glassy phase for probing fields $H$ of increasing intensities give access to the Zeeman energy $E_Z(H, N_s(t_w))$. The next step, which was done in [16, 18], consists in

writing an explicit expression for $E_Z$ as a function of $N_s$. Following [16, 18] we should write either

$$E_Z = \sqrt{N_s}\mu H \qquad \text{or} \qquad E_Z = N_s \chi_{FC} H^2 \qquad (3)$$

where $\mu$ is the magnetic moment of a (super)spin and $\chi_{FC}$ is the FC susceptibility per (super)spin. From the $H$ dependence of $E_Z$ one can thus extract the typical number of correlated spins partipating in a spin glass dynamics which can be used to estimate a dynamical correlation by simply writing $N_s \sim \xi^3$.

The main purpose of our paper is the application of this method to a superspin glass sample in order to extract a dynamical correlation length and its comparison with experimental as well as numerical results obtained for spin glasses. The paper is organized as follows. In section 2 we describe the sample and experimental methods used in this study. The results are shown in section 3 and finally discussed in section 4.

## II. SAMPLE AND METHODS

The sample used here is a concentrated ionic ferrofluid made of maghemite $\gamma - Fe_2O_3$ magnetic nanoparticles chemically synthesized in our lab [19] and dispersed in glycerol. The particle are slightly polydisperse in size with a diameter following a lognormal law with an average diameter $d_0 = 8.6\ nm$ and a standard deviation $\sigma = 0.23$ (estimated from a size weighted Langevin fit of M(H) measurements at room temperature). The nanoparticle volume fraction is estimated to 12 %. This sample is similar to a previously studied water based frozen ferrofluid [11] but with a lower volume fraction.

All the measurements reported here were performed with a commerical $Cryogenic^{Ltd}$ S600 SQUID magnetometer. Prior to the measurements, the sample (mass = 2 mg) was inserted in a glass capillary (diameter = 1 mm, height = 0.8 mm). In order to first characterize our sample and evidence the low temperature superspin glass transition of the concentrated frozen ferrofluid, Field Cooled (FC), Zero Field Cooled (ZFC) dc susceptibilities as well as real part and imaginary part of ac susceptibility at frequencies in the range 0.04 - 4 Hz were measured as a function of temperature. Then, to extract the dynamical correlation length, we performed ZFCM relaxation experiments at a temperature $T_m = 0.7\ T_g$ for probing fields of increasing intensities in the range [0 - 10 Oe].

## III. RESULTS

### A. dc and ac susceptibilities

Figure 1 shows the Field Cooled (FC) and Zero Field Cooled (ZFC) susceptibilities $\chi_{FC}$ and $\chi_{ZFC}$ as well as the real part $\chi'$ and imaginary part $\chi''$ of the ac susceptibility at various frequencies $\omega$ in the range 0.04 - 4 Hz as a function of temperature. In each case, a 1 $Oe$ probing field was used. While at high temperature $\chi_{FC}$, $\chi_{ZFC}$ and $\chi'$ exhibit a typical paramagnetic-like Curie Weiss behavior, $\chi''$ being essentially zero, a transition towards a disordered and frustrated state is observed below a temperature $T_g = 67\ K$ at which $\chi_{ZFC}$ displays a cusp and below which $\chi_{FC}$ becomes temperature independent. Looking at the ac susceptibility we observed that both $\chi'$ and $\chi''$ exhibit a peak (at slightly different temperatures as expected from Kramers-Kronig relations) which shift towards higher temperatures for increasing frequencies $\omega$. In order to discriminate between simple superparamagnetic blocking and a true superspin glass transition [20] we analyzed the $\omega$-shift of the position of $\chi'$ peak using both an Arrhenius law and a critical law and found that only the latter can reproduce our observations with reasonable values of the physical parameters entering these laws. From this first magnetic characterization of our frozen ferrofluid sample , the transition towards a disordered state observed at low temperature is very likely to be ascribed to a superspin glass transition.

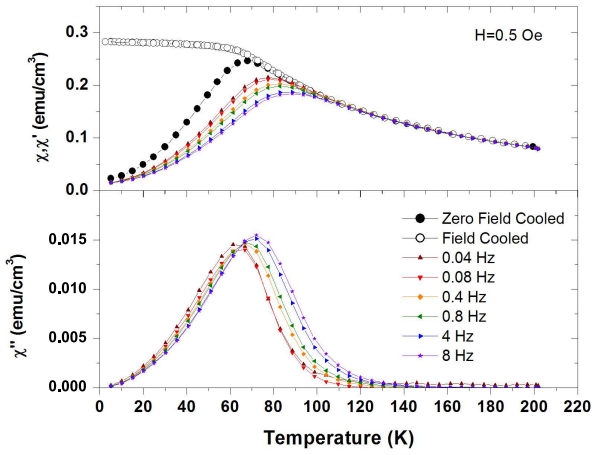



FIG. 1: Field Cooled, Zero Field Cooled and real and imaginary parts of resp. dc and ac susceptibilities as a function of temperature.

### B. ZFCM relaxations

In order to illustrate what happens to the ZFCM relaxation when the intensity of the probing field $H$ used in the experiment is increased we have plotted on Figure 2 the time dependence of relaxation rate $dZFCM/dlog\ t$ associated with ZFCM relaxations recorded at $T_m = 0.7\ T_g$ for a fixed waiting time $t_w = 18000\ s$ and probing field in the range 1 - 8.5 Oe. While for a weak 1 Oe field a peak is clearly observed at $t \sim t_w$ we see that increasing the field intensity yields a shift of the peak position towards reduced times $t \sim t_w^{eff}(H)$.

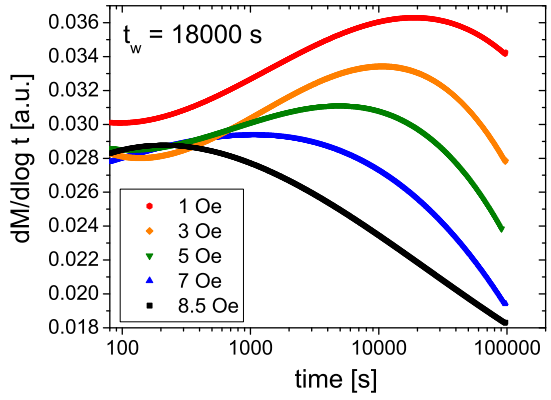



FIG. 2: Relaxation rate $dM/dlog\ t$ associated with ZFCM relaxation performed at $T_m = 0.7T_g$ recorded at fixed $t_w = 18000\ s$ and increasing probing field $H$.

Extracting the various $t_w^{eff}(H)$ for different $t_w$ and using the expression of the Zeeman energy $-E_Z/k_BT = ln(t_w^{eff}/t_w)$ we are able to plot on Figure 3 $E_Z(H, N_s(t_w))$ as a function of $H^2$ for the different $t_w$ used in this study. The data clearly suggests a linear dependence of $E_Z$ in $H^2$. Accordingly and in order to extract the typical number of correlated spins participating in the dynamics at time $t_w$ we performed linear fits of the data vs. $H^2$ and extracted the slopes.

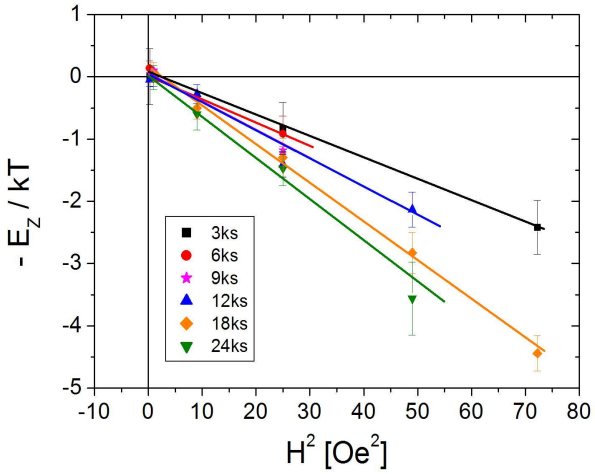



FIG. 3: Zeeman energies estimated from ZFCM relaxations vs. field squared for various waiting times in the range [3 ksec - 24ksec].

The typical number of correlated spins $N_s(t_w)$ at time $t_w$ found as well as the deduced dynamical correlation length $\xi$ (normalized to the interparticle distance $\xi_0$)

$$\frac{\xi}{\xi_0} = \left(\frac{N_s}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4}$$

are plotted as a function of $t_w$ in Figure 4. As can be seen, they both increase with increasing $t_w$. The values found for our frozen ferrofluid are however rather small ($\sim 10^2$) compared typical values obtained for spin glasses ($\sim 10^5 - 10^6$).

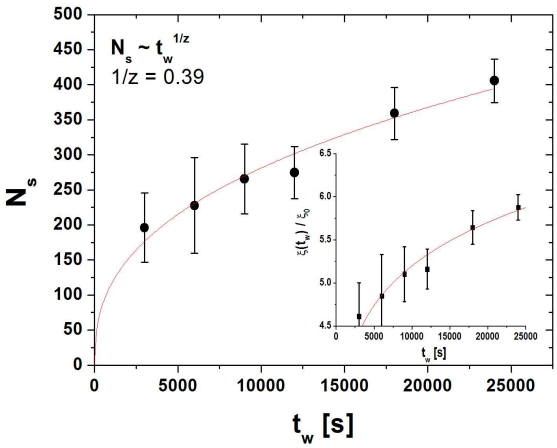



FIG. 4: Number of correlated spins as a function of the waiting time. The solid line is a power law fit of the data. Insert: the deduced correlation length, following Eq. (4)

## IV. DISCUSSION

The results reported previously show that the method used in [16–18] to extract a dynamical correlation length in spin glasses can be successfully applied to superspin glasses. If we compare the values obtained for typical number of correlated spins at time $t_w$ in a superspin glass and in spin glasses we see that they differ by several orders of magnitude. In order to interpret this difference between superspin glasses and spin glasses it is necessary to refer to the analytical expressions proposed to described the slow growth of the dynamical correlation length in spin glasses. Indeed in [18], it was shown that for a spin glass

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{t_w}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{z}} \tag{5}$$

where $\tau_0$ is the attempt time already discussed in the introduction of this paper and $1/z$ is an effective dynamical exponent found to be $\sim\ 0.15T/T_g$. In this expression we see that $\xi$ depends on $t_w$ through the ratio $t_w/\tau_0$. Remembering that $\tau_0 \sim 10^{-12}\ s$ for single spins in a spin glass whereas due to its exponential dependance on $E_a/k_BT$ it can be several orders of magnitude larger (and up to microsec) for a superspin, we see that we do not probe the same time regime of $\xi$ growth in a superspin glass. This is likely to be the main reason why we observe such small values of $\xi$ in our frozen ferrofluid sample. In

this respect, if we compare with MC numerical simulation of spin glasses [21–25] where waiting times are usually of typically $10^5 - 10^6$ MCS while the attempt time is by definition 1 MCS we see that our experiments should probe a time regime which should be closer to that of numerical simulation than that of atomic spin glasses. This may be the reason why non trivial rejuvenation and memory phenomena which clearly appear in spin glasses subjected to temperature variations [26–28] are difficult to observed in superspin glasses [29].
However, despite the small number of correlated superspins, the growth of the dynamical correlation length is following a power law, with an exponent $1/z = 0.13 \pm 0.015$, in good agreement with the value $0.15T/T_g = 0.105$ obtained for spin glasses in reference [18].

## V. CONCLUSION

In this paper, we have reported the results of ZFCM relaxation experiments performed in the superspin glass phase of a concentrated frozen ferrofluid. With the aim of extracting the dynamical correlation length and its time dependence in the superspin glass phase, we used different probing fields of increasing intensities and analyzed our data following a method successfully applied to spin glasses. Our results show that the typical number of superspins participating in the slow out-of-equilibrium dynamics (and hence the correlation length) in a superspin glass (i) follows the same growth law but is much smaller than in a spin glass. This difference is likely to be attributed to the much longer attempt time for superspin flip $\tau_0$ than for single spin flip. Accordingly, our experiments on a superspin glass allow to probe a much shorter time regime of $\xi$ growth than experiments performed on spin glasses. Numerical simulations of spin glasses adapted to superspin glasses (including both giants spins and strong magnetic dipole-dipole interactions) appear thus as a promising tool to understand the behavior of strongly interacting nanoparticle systems.


[1] J. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98**, 283 (1997).
[2] J. Mydosh, *Spin Glasses : an experimental introduction* (Taylor and Francis, London, 1993).
[3] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L. Cugliandolo, in *Complex behavior of glassy systems*, edited by B. M. Rubi, Springer Lectures Notes in Physics (1993), vol. 492, p. 184.
[4] P. Nordblad and P. Svedlindh, in *Spin glasses and random fields*, edited by S. A. P. Young, World Scientific (1998), p. 1.
[5] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Kahn, and P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **75**, 4138 (1998).
[6] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **80**, 177 (1998).
[7] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **82**, 4332 (1999).
[8] P. Jonsson, T. Jonsson, J. L. Garcia-Palacios, and P. Svedlindh, J. Magn. Magn. Mater. **222**, 219 (2000).
[9] P. Jonsson, M. F. Hansen, P. Svedlindh, and P. Nordblad, J. Magn. Magn. Mater. **226**, 1315 (2001).
[10] Y. Sun, M. B. Salamon, K. Garnier, and R. S. Averback, Phys. Rev. Lett. **91**, 167206 (2003).
[11] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski, J. Appl. Phys. **97**, 10A502 (2005).
[12] P. Jonsson, Adv. Chem. Phys. **128**, 191 (2004).
[13] D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **38**, 373 (1988).
[14] D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **38**, 386 (1988).
[15] G. J. M. Koper and H. J. Hilhorst, J. Phys. (Paris) **49**, 429 (1988).
[16] E. Vincent, J.-P. Bouchaud, D. Dean, and J. Hammann, Phys. Rev. B **52**, 1050 (1995).
[17] F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. Lett. **92**, 167203 (2004).
[18] Y. Joh, R. Orbach, G. Wood, J. Hammann, and E. Vincent, Phys. Rev. Lett. **82**, 438 (1999).
[19] R. Massart, IEEE Trans. Magn. **17**, 1247 (1981).
[20] J. L. Tholence, Physica B **126**, 157 (1984).
[21] H. Rieger, *Annual Review of Computers and Physics II* (D. Stauffer, World Scientific, Singapore, 1995).
[22] E. Marinari, G. Parisi, F. Ritort, and J. J. Ruiz-Lorenzo, Phys. Rev. Lett. **76**, 843 (1996).
[23] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. J. Ruiz-Lorenzo, J. Phys. A **33**, 2373 (2000).
[24] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3387 (1999).
[25] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1192 (2000).
[26] K. Jonasson, E. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud, and P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **81**, 3243 (1998).
[27] K. Jonasson, P. Nordblad, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud, Eur. Phys. J. B **13**, 99 (2000).
[28] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent, Phys. Rev. B **65**, 024439 (2001).
[29] P. E. Jonsson, H. Yoshino, H. Mamiya, and H. Takayama, Phys. Rev. B **71**, 104404 (2005).

## 3.4 Structure et dynamique en présence d'un champ magnétique extérieur

Nous avons considéré dans la partie 3.3.2, l'effet de l'intensité du champ magnétique appliqué ($H \sim 80 - 800$ Am$^{-1}$) dans la phase verre de superspins *à basse température* (T<70K, pour les particules considérées à la fraction volumique $\approx 12\%$), sur la dynamique de rotation des moments magnétiques. Nous avons montré que plus l'intensité du champ magnétique augmentait, plus le couplage Zeeman était fort et plus la dynamique en était accélérée.

En revanche, *à température ambiante*, nous avons jusqu'à présent considéré les ferrofluides comme des dispersions de colloïdes nanométriques dans un potentiel fortement répulsif, dominé par les interactions électrostatiques, isotropes et où les interactions dipolaires magnétiques n'interviennent qu'au second ordre. Les propriétés magnétiques des nanoparticules nous ont uniquement servi de sondes expérimentales, par exemple pour mesurer la dynamique de rotation des nanoparticules, en appliquant un champ magnétique faible ($H \sim$ kAm$^{-1}$) pour orienter les particules. Dans cette gamme de champ magnétique, la dynamique de rotation ne dépend pas de l'intensité du champ.

L'objectif de cette partie est d'observer l'effet d'un champ magnétique important ($H \sim 100kAm^{-1}$) sur la structure et la dynamique de rotation et de translation des nanoparticules. Si la structure des ferrofluides liquides en présence d'un champ magnétique est désormais connue, notamment grâce aux travaux expérimentaux et théoriques de MÉRIGUET [**?**, **?**, 144], son effet sur des ferrofluides à l'approche de la transition vitreuse colloïdale n'est pas connu. Nous comparerons dans un premier temps la structure des ferrofluides liquides et vitreux en présence d'un champ magnétique, par des mesures de diffusion statiques de rayonnement (SAXS). Des mesures de diffusion dynamiques de rayons X (XPCS) nous permettront par la suite d'étudier les éventuelles modifications de la dynamique de translation sous champ magnétique. Nous terminerons par les de grés de liberté de rotation en utilisant des mesures de

biréfringence dans le domaine fréquentiel, en applicant un champ magnétique statique important perpendiculaire à un champ magnétique de faible amplitude alternatif.

### 3.4.1 *Structure de ferrofluides dans un champ magnétique extérieur*

A température ambiante et en absence de champ magnétique extérieur, les interactions dipolaires magnétiques sont petites devant les répulsions électrostatiques et peuvent être négligée, du moins à faible fraction volumique et lorsque les moments magnétiques des particules ne sont pas trop forts. Lorsque l'on applique un champ magnétique, les moments magnétiques des nanoparticules tendent à s'aligner dans la direction du champ, introduisant une anisotropie et modifiant les interactions dipolaires. A forte fraction volumique, la contribution des moments magnétiques au champ magnétique total ne peut plus être négligée et un écart aux lois de Langevin est constaté pour l'aimantation et la biréfringence [?, **?**, **?**].
Une approche analytique en champ moyen, s'est révélée efficace pour décrire l'aimantation des dispersions en prenant en compte la participation des dipôles magnétiques au champ magnétique total (Cebers 82) [**?**]. Un paramètre de Langevin effectif $\xi_{eff}$ est introduit via l'équation auto-cohérente :

$$\xi_{eff} = \xi + \lambda\gamma\mathscr{L}_1(\xi_{eff}) \tag{3.1}$$

où $\lambda$ est une constante de couplage du champ effectif et $\gamma$ le paramètre d'interaction dipolaire introduit page 60. Dans l'approximation de Lorentz, la constante de couplage $\lambda$ est prise de façon standard égale à 0.33 [128]. Néanmoins, pour nos ferrofluides, les mesures expérimentales [**?**, 177] et les simulations numériques [?, ?] montrent que le meilleur ajustement est obtenu pour la valeur $\lambda$=0.22.

L'effet d'un champ magnétique extérieur sur la structure des ferrofluides liquides constitue un aspect important du travail de thèse de MÉRIGUET, dont les résultats expérimentaux (obtenus par diffusion de neutrons) et numériques (obtenus par simulation en dynamique brownienne) sont en bon accord [**?**, ?]. Nous rappelons ici quelques uns de ces résultats :

i) Lorsque l'on applique un champ magnétique exterieur, les spectres de diffusion de rayon-

nement sont anisotropes. (voir Fig.3.3). L'anisotropie de la figure de diffusion est d'autant plus marquée que le paramètre d'interaction dipolaire $\gamma$ est grand.

ii) L'anisotropie est réversible, c'est à dire que lorsque le champ magnétique est coupé, la figure de diffusion redevient isotrope.

iii) Les facteurs de forme des ferrofluides ne sont pas anisotropes sous champ magnétique. L'anisotropie du spectre de diffusion est liée à une réorganisation de la structure du ferrofluide sous l'action des interactions anisotropes et ne conduit pas ici à la formation de chaines de particules au contact.

L'anisotropie du spectre étant une conséquence d'une anisotropie d'interaction entre particules dans la dispersion, elle peut être caractérisée en calculant le facteur de structure de la dispersion dans les directions parallèles et perpendiculaires au champ magnétique. Ces facteurs de structure des dispersions anisotropes sont obtenus en découpant les spectre de diffusion par secteurs angulaires $\theta = 20^{\circ}$autours des directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique :

$$S(q)^{\perp} = \frac{I(q)^{\perp}}{I_{dil}(q)} \frac{\phi_{dil}}{\phi} \qquad \text{et} \qquad S(q)^{\parallel} = \frac{I(q)^{\parallel}}{I_{dil}(q)} \frac{\phi_{dil}}{\phi} \tag{3.2}$$

Nous avons représenté sur les figures 3.5 et 3.3 les facteurs de structure dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique, pour les ferrofluides A correspondants aux spectres de diffusions de la figure 3.3 (fractions volumique $\phi = 13\%$ (liquide) et $\phi = 30\%$ (vitreux)). Ils sont comparés aux facteurs de structure isotropes des dispersions sans champ magnétique.

L'anisotropie de la dispersion, visible en comparant les facteurs de structure des ferrofluides sous champ magnétique dans les directions parallèle et perpendiculaires au champ, peut être étudiée à deux échelles spatiales distinctes : à l'échelle macroscopique, c'est à dire pour des petits vecteurs de diffusions (limite thermodynamique), ou à l'échelle de la distance interparticulaire, c'est à dire pour des vecteurs de diffusion correspondant au pic du facteur de structure. Aux grands vecteurs de diffusion, les échelles sondées sont petites, et le spectre de diffusion est isotrope.

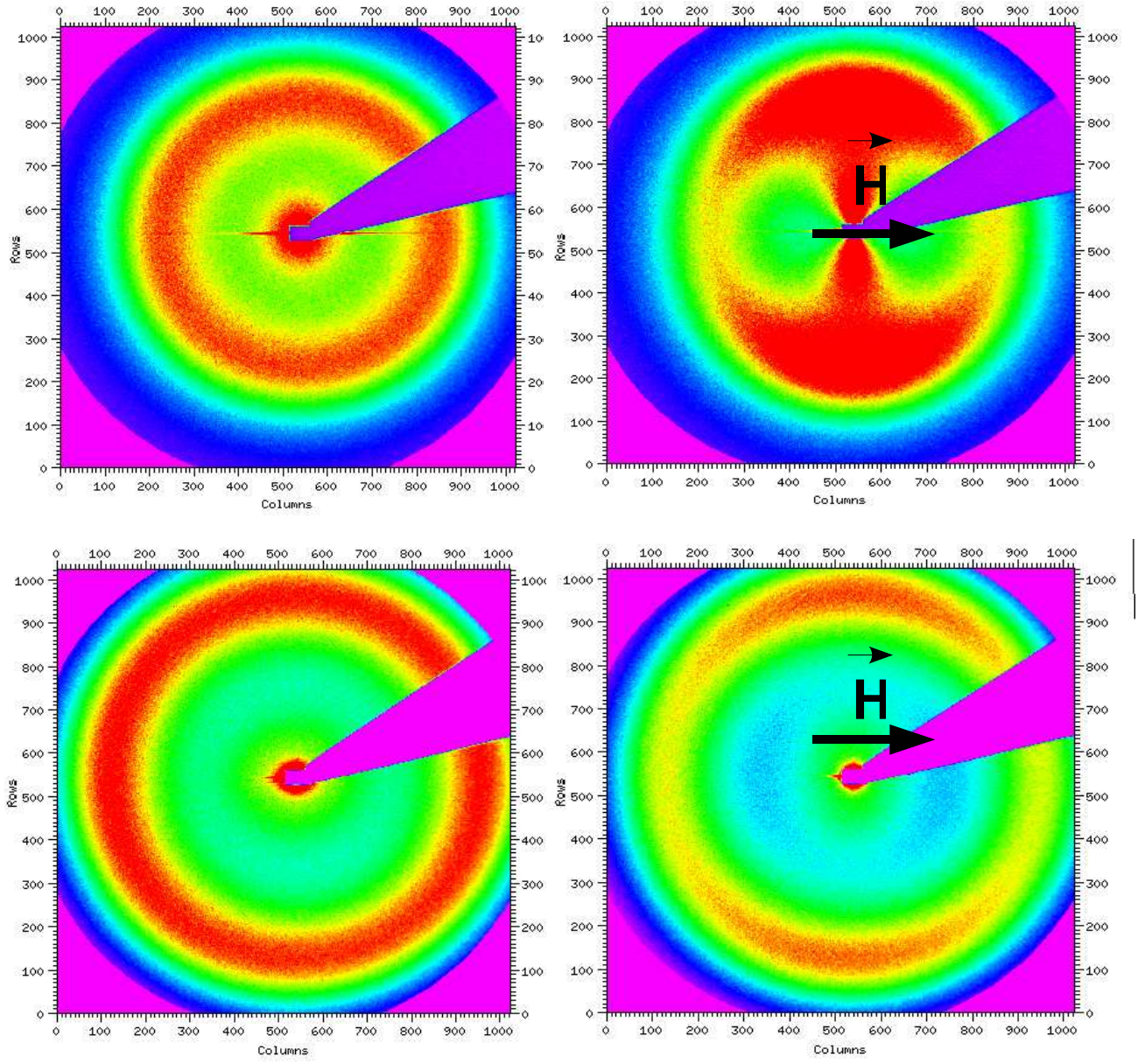



FIG. 3.3 – Spectres de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) obtenus sur la ligne ID02 de l'ESRF. En haut : ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 13\%$ et à la force ionique [cit]=0.03 M lorsque le champ magnétique appliqué est nul (à gauche) ou lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire à la direction de propagation des rayons X, d'intensité égale à 320 k $Am^{-1}$. En bas : ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 30\%$ et à la force ionique [cit]=0.03 M en champ nul (à gauche) ou d'intensité 800 k $Am^{-1}$ (à droite)

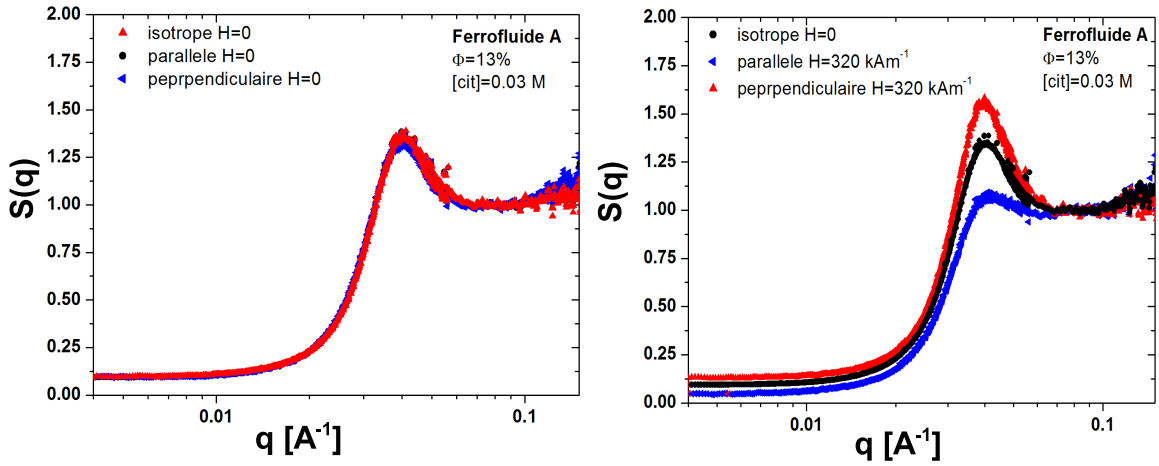



FIG. 3.4 – A gauche, facteurs de structure du ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 13\%$, en champ nul issus d'une analyse isotrope du spectre (cercles) ou dans les directions perpendiculaire (triangles verticaux) et parallèle (triangles horizontaux). A droite, le facteur de structure en champ nul a été reporté à nouveau et est comparé aux facteurs de structure en présence d'un champ magnétique d'intensité 320 k $\mathrm{Am}^{-1}$ dans les directions parallèle (triangles horizontaux) et perpendiculaire .

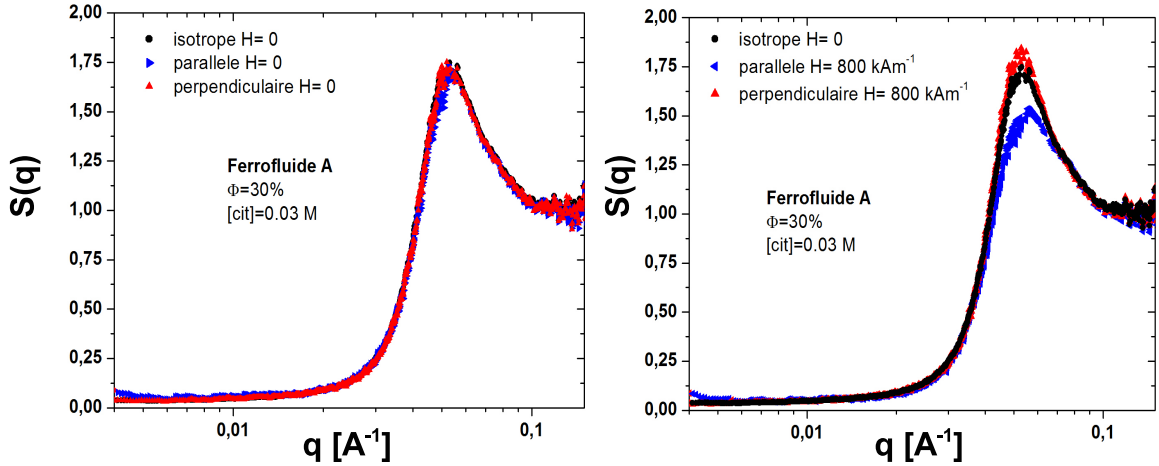



FIG. 3.5 – A gauche, facteurs de structure du ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 30\%$, en champ nul issus d'une analyse isotrope du spectre (cercles) ou dans les directions perpendiculaire (triangles verticaux) et parallèle (triangles horizontaux). A droite, le facteur de structure en champ nul a été reporté à nouveau et est comparé aux facteurs de structure en présence d'un champ magnétique d'intensité 800 k $\mathrm{Am}^{-1}$ dans les directions parallèle (triangles horizontaux) et perpendiculaires (triangles verticaux).

a) *Anisotropie à l'échelle macroscopique*

A l'échelle macroscopique, l'anisotropie de la dispersion se caractérise par une anisotropie de la compressibilité, ou du paramètre d'interaction $K_T$ introduit par l'équation 2.30 page 85. Le modèle théorique de type champ moyen [149, 177] permet de calculer $K_T$ :

$$K_T(H,\theta) = K_T^0 - \frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi} + \frac{\beta_\lambda(H)}{\phi} cos^2(\theta) \tag{3.3}$$

Dans cette équation, $K_T^0$ représente le paramètre d'interaction sans champ, isotrope. Le terme $\frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi}$ est une contribution isotrope attractive de champ moyen, à l'origine des transition de phase des ferrofluides sous champ magnétique []. Le terme $\frac{\beta_\lambda(H)}{\phi} cos^2(\theta)$ est une contribution anisotrope répulsive, qui est maximum dans la direction parallèle au champ et nulle dans la direction perpendiculaire. Ce terme traduit l'interaction à longue portée liée aux fluctuations anisotropes du champ magnétique macroscopique (terme de champ démagnétisant).

Expérimentalement il est possible de mesurer ces paramètres à partir de la valeur du facteur de structure à petit vecteur de diffusion, soit par une extrapolation du facteur de structure à q=0, soit (ce qui est fait ici) en prenant la plus petite valeur de q (q=0.004 Å$^{-1}$) :

$$K_T(H,\theta) = \frac{S(q \to 0)^{-1} - 1}{\phi} \tag{3.4}$$

$$\frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi} = K_T^\perp - K_T^0 \tag{3.5}$$

$$\frac{\beta_\lambda(H)}{\phi} = K_T^\parallel - K_T^\perp \tag{3.6}$$

Les paramètres $\frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi}$ et $\frac{\beta_\lambda(H)}{\phi}$ pour le ferrofluide A à la fraction volumique $\phi$=13% sont reportés Fig. 3.6. Dans [?], MÉRIGUET a montré que ces paramètres ne dépendaient pas de la force ionique et très peu de la fraction volumique, dans la phase fluide. Ces paramètres dépendent par contre du champ magnétique et du paramètre d'interaction dipolaire $\frac{\gamma}{\phi}$. Notons par ailleurs que pour des champs magnétiques supérieurs à 200 kAm$^{-1}$, le ferrofluide liquide présente des phénomènes de démixtion. Seuls les champs magnétiques inférieurs à ce seuil de démixtion seront considérés ici.

Pour le ferrofluide A concentré à la fraction volumique $\phi$=30%, aucune démixtion n'est

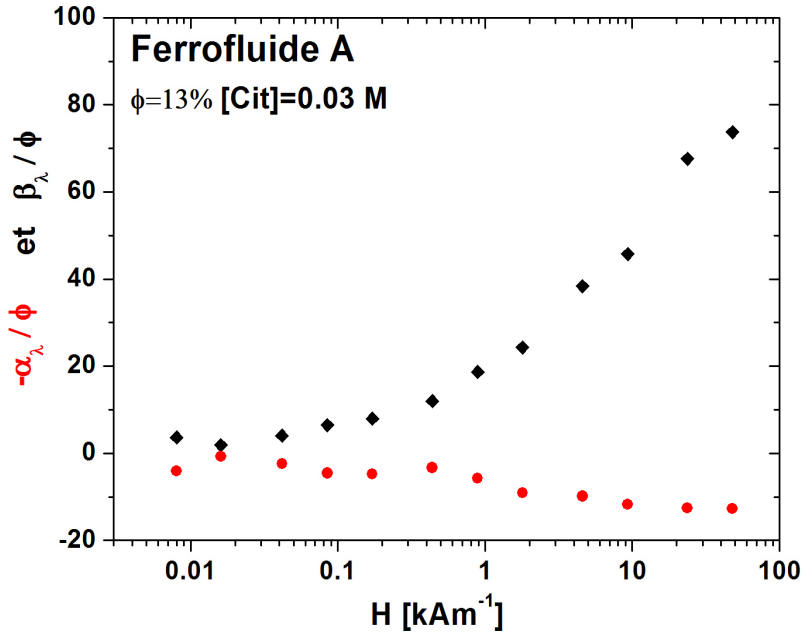



FIG. 3.6 – Paramètres d'interaction expérimentaux $\frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi}$ et $\frac{\beta_\lambda(H)}{\phi}$ issus des équations 3.6 et 3.6 en fonction du champ magnétique pour le ferrofluide A à la fraction volumique $\phi$=13%

constatée dans la gamme de champs employée. D'autre part, le paramètre $K_T$ ne présente aucune évolution significative. En revanche, une légère anisotropie du facteur de structure est visible à très petits vecteurs de diffusion, même en absence de champ magnétique. L'origine de cette légère anisotropie n'est pas claire et n'évolue pas en fonction du champ magnétique.

b) *Anisotropie aux échelles interparticulaires*

La hauteur du pic du facteur de structure $S_{max}$ traduit l'intensité des corrélations de positions dans la dispersions. Nous avons vu dans la partie **??** que la hauteur du pic de $S(q)$ augmentait dans la phase fluide lorsque la fraction volumique augmnentait, traduisant une intensification des répulsions entre nanoparticules. La hauteur du pic augmente également si, à fraction volumique constante, on diminue la force ionique de la dispersion.

Lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur, la hauteur du pic de $S(q)$ n'est pas la même dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ. Le pic est plus important

dans la direction perpendiculaire. En conséquence, il y a une déformation locale, à l'échelle interparticulaire, de la structure de la dispersion. Celle-ci peut être quantifiée en calculant la variation relative de la hauteur du maximum $\delta S_{max}$ :

$$\delta S_{max}(H) = \frac{S^{\perp}_{max}(H) - S^{\parallel}_{max}(H)}{S^{0}_{max}} \tag{3.7}$$

Avec $S^{\perp}_{max}$ (resp. $S^{\parallel}_{max}$) la hauteur du pic de $S(q)$ dans la direction perpendiculaire (resp. parallèle) au champ magnétique et $S^{0}_{max}$ en absence de champ magnétique.

Dans sa thèse, MÉRIGUET a montré que $\delta S_{max}$ n'était pas dépendant de la fraction volumique dans la phase fluide, mais que cette grandeur augmentait légèrement quand les répulsions entre nanoparticules augmentaient. Nous avons représenté Fig.3.7 la valeur de $\delta S_{max}$ en fonction du champ magnétique $H$ pour les ferrofluides A aux fractions volumiques $\phi = 13\%$ et $\phi = 30\%$. Pour l'échantillon fluide $\phi = 13\%$, l'anisotropie de la dispersion à l'échelle de la distance interparticulaire augmente avec le champ pour saturer à champ fort, suivant un comportement qui ressemble à une courbe d'aimantation. Pour l'échantillon vitreux $\phi = 30\%$, la valeur de $\delta S_{max}$ augmente beaucoup légèrement avec le champ. A l'approche de la transition vitreuse, il devient difficile de déformer l'échantillon localement. Néanmoins, une légère anisotropie est constatée à cette échelle et nous considèrerons dans la partie qui suit ses effets sur la dynamique de translation des particules (sondée à cette échelle) par des mesures d'XPCS en présence d'un champ magnétique.

### 3.4.2 *Dynamique de translation en présence d'un champ magnétique extérieur*

Pour tester si le champ magnétique avait un effet sur la dynamique de translation et son vieillissement à des échelles proches de la distance interparticulaire, nous avons effectué des mesures XPCS en présence d'un champ magnétique extérieur. Ces mesures ont été effectuées sur le ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 30\%$ et à la force ionique [cit]=0.03 M. Il s'agit d'un ferrofluide équivalent à celui utilisé pour les expériences XPCS sans champ magnétique, présentée dans la partie 3.1.2. Néanmoins, ces expériences ont été menées un an après et pour

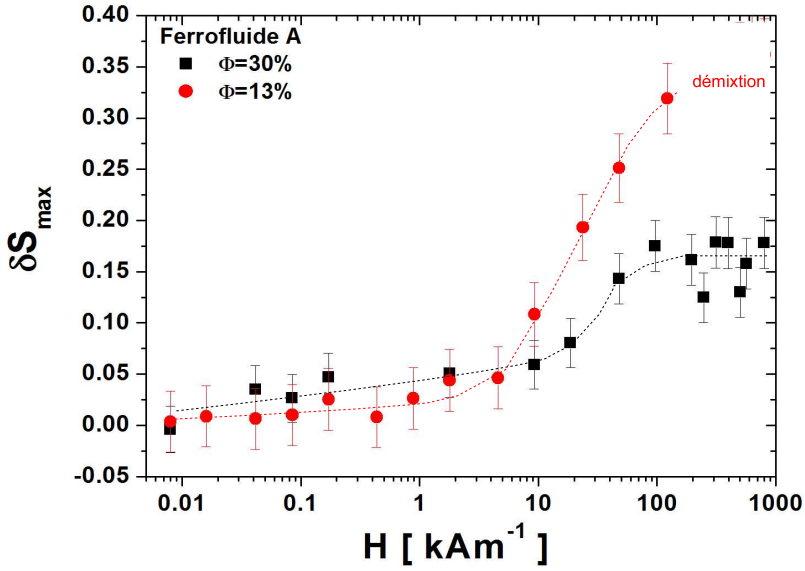



FIG. 3.7 – Anisotropie des facteurs de structure à l'échelle interparticulaires en fonction du champ magnétique $H$ pour les ferrofluides A à la fraction volumique $\phi$=13% (cerlces) et $\phi$=30% (carrés).

eviter des effets de vieillissement, nous avons effectué une nouvelle compression osmotique sur le ferrofluide A (en partant de d'un échantillon fluide, à l'équilibre thermodynamique). Les expériences que nous présentons ici sont donc, tout comme dans la partie 3.1.2, réalisées quelques jours après que le ferrofluide soit sorti du bain de compression osmotique.
La configuration de l'expérience XPCS est proche de celle présentée dans la partie 3.1.2. Ayant pu disposer d'un onduleur supplémentaire lors de cette expérience, le flux de rayons X partiellement cohérents est plus important que dans les expérience de la partie 3.1.2 et le temps d'exposition nécéssaire pour obtenir une image speckle s'en est trouvé réduit : les images sont distantes de 12.5 secondes (contre 16 dans la partie 3.1.2). Une première expérience est réalisée en absence de champ magnétique exterieur, une deuxième (réalisée en préparant un nouveau capillaire) en présence d'un champ magnétique $H = 320kAm^{-1}$, perpendiculaire à la direction de propagation des rayons X incidents. En présence d'un champ magnétique exterieur la figure speckle obtenue est anisotrope (voir Fig. 3.4.2).

Les fonctions d'autocorrélation de l'intensité $g^{(2)}(Q, t, t_w)$ sont calculées suivant la méthode décrite dans la partie 3.1.2. Pour les spectres anisotropes, la figure speckle est décou-

Figure speckle isotrope H=0 Figure speckle anisorope H=320 kAm$^{-1}$

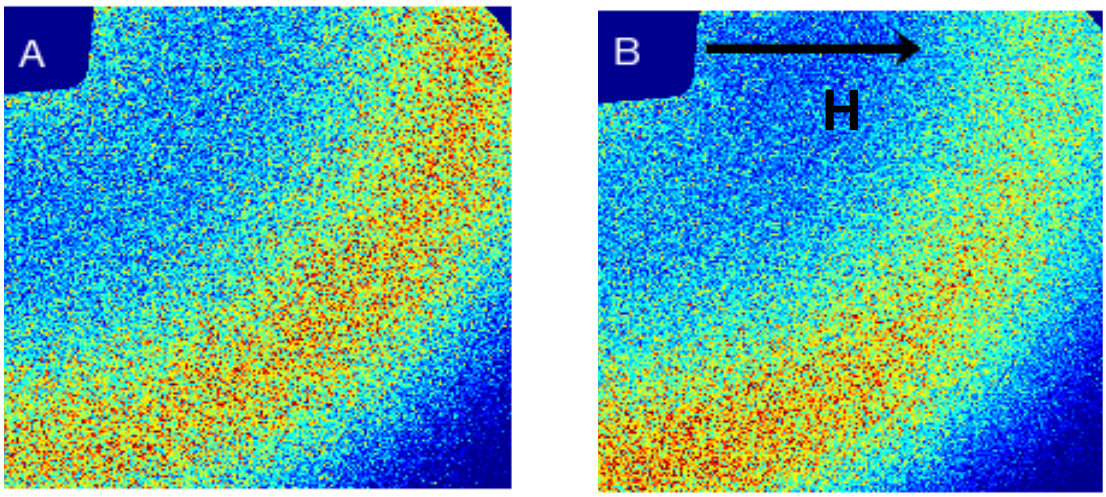



FIG. 3.8 – Images speckles obtenues lors d'une expérience XPCS sur le ferrofluide A à la fraction volumique $\phi = 30\%$ et la force ionique [cit]=0.03 M. A gauche, le champ magnétique appliqué est nul. A droite le champ magnétique appliqué est indiqué par la flèche noire et son intensité vaut 320 k Am$^{-1}$

pée en secteurs angulaires ($\theta = 20^\circ$ ??) et les fonctions d'autocorrélation de l'intensité sont calculées dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. Nous avons représenté figure 3.9 les fonctions d'autocrrélation de l'intensité à un même vecteur de diffusion $Q$ =Å$^{-1}$ et à un même âge $t_w$ en absence d'un champ magnétique et en présence d'un champ magnétique (calculées dans les deux directions). Les fonctions d'autocorrélation obtenues sont alors ajustées par des exponentielles comprimées (comme dans la partie 3.1.2) :

$$g^{(2)}(Q,t,t_W) - 1 \propto exp\left(-2\left(\frac{t}{\tau_C(Q,t_w)}\right)^{\beta(Q,t_w)}\right) \tag{3.8}$$

Tout comme dans la partie 3.1.2, les ajustements sont effectués en déconsidérant la fin de la décroissance de la fonction $g^{(2)}(Q,t,t_W)$. Nous pouvons constater sur la figure 3.9, qu'à l'âge $t_w$ et au vecteur de diffusion $Q$ considérés, les fonctions d'autocorrélation de l'intensité en présence d'un champ magnétique (parallèle et perpendiculaire) décroissent plus rapidement que celles en absence de champ magnétique. Le champ magnétique exterieur, qui impose une contrainte anisotrope locale à la dispersion, accélère la dynamique de translation.

Les fonctions d'autocorrélation en présence d'un champ magnétique étant anisotropes, les pa-

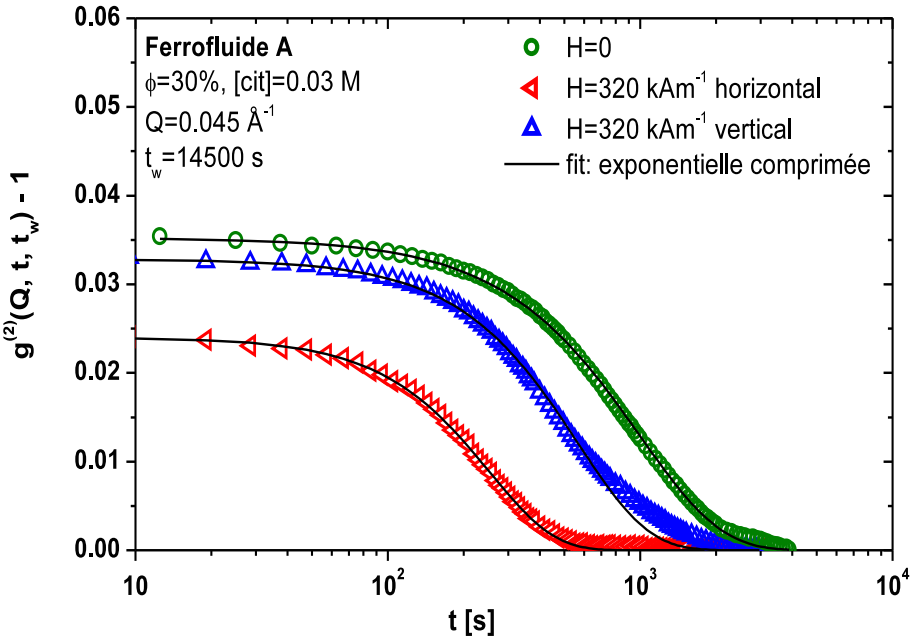



FIG. 3.9 – Fonctions d'autocorrélation de l'intensité $g^{(2)}(Q,t,t_w)-1$ du ferrofluide A concentré pour un vecteur de diffusion $Q=0.045$Å$^{-1}$ et pour un âge $t_w$=14500s. Les cercles représentent la fonction d'autocorrélation obtenue en absence de champ magnétique. Un champ magnétique d'intensité H=320 kAm$^{-1}$ est appliqué. Les triangles verticaux (resp. horizontaux) représentent la fonction d'autocorrélation dans la direction perpendiculaire (resp. parallèle) au champ magnétique. Les lignes noires représentent des ajustements des fonctions d'autocorrélation par une exponentielle étirée (Eq. 3.8)

ramètres d'ajustement $\tau_C(Q,t_w)$ et $\beta(Q,t_w)$ diffèrent dans la direction perpendiculaire et parallèle au champ magnétique. Nous avons représenté sur la figure 3.10 le paramètre $\tau_C(Q,t_w)$ dans les directions parallèle et perpendiculaires en fonction de l'âge du système, pour le vecteur de diffusion $Q=0.032$Å$^{-1}$. Notons que pour les âges jeunes ($t_w<1000$ s), les paramètres d'ajustement obtenus se trouvent être dépendants du nombre d'images employé pour calculer les fonctions d'autocorrélation (c'est-à-dire pour calculer la moyenne temporelle autours d'un âge $t_w$, voir partie **??**). Une variation relative du paramètre $\tau_C$, pouvant atteindre 50%, est constatée. Pour des âges très vieux ($t_w>20000$ s), la même situation est observée. La coefficient d'étirement $\beta$ se trouve être encore plus dépendant du nombre d'images considéré. Ainsi, nous discuterons ici exclusivement de la variation du temps caractéristique $\tau_C$ en fonction de l'âge du système pour *les âges intermédiaires* (2000 s$<t_w<$20000 s) pour

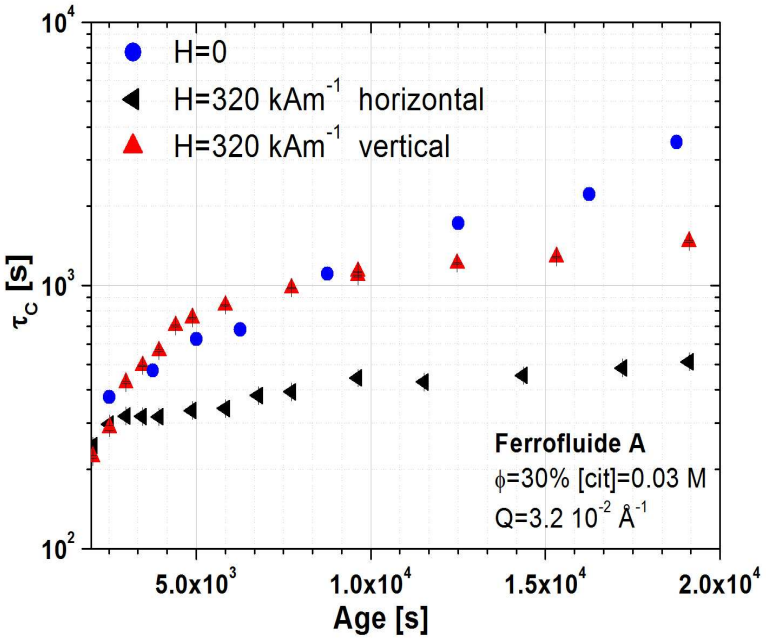



FIG. 3.10 – Temps caractéristique $\tau_C$ des fonctions d'autocorrélation en fonction de l'âge $t_w$ du système au vecteur de diffusion $Q = 0.032\text{Å}^{-1}$. Les cercles représentent la situation isotrope en absence de champ magnétique. Les triangles verticaux (resp. horizontaux) représentent le temps caractéristique $\tau_C$ issu d'une analyse dans la direction perpendiculaire (resp. parallèle) au champ magnétique.

lesquels nos résultats sont stables en regard du nombre d'images utilisés. Des analyses plus fines concernant les âges jeunes et très vieux sont en cours.

L'évolution du temps caractéristique $\tau_C$ des fonctions d'autocorrélation de l'intensité en fonction de l'âge du système montrent que le vieillissement de la dynamique de translation est anisotrope. Dans toute la gamme d'âges de la figure 3.10, la dynamique est plus rapide dans la direction parallèle au champ magnétique que dans la direction perpendiculaire ou que dans la situation isotrope en absence de champ magnétique. La dynamique dans la direction perpendiculaire est comparable à celle en absence de champ magnétique extérieur pour des âges inférieurs à $t_w = 10000$ s mais devient plus rapide pour des âges plus grands ($t_w > 10000$ s). Le vieillissement de la dynamique est également anisotrope : en présence d'un champ magnétique extérieur, la dynamique de translation du système ralentit moins vite qu'en absence de champ magnétique. Cet effet est plus marqué dans la direction parallèle pour laquelle le

temps caractéristique des fonctions d'autocorrélation augmente moins avec l'âge du système que dans la direction perpendiculaire.

### 3.4.3 *Dynamiqe de rotation en présence d'un champ magnétique extérieur*

L'objet de cette partie est de tester l'influence d'un champ magnétique important ($H \sim 400$ kAm$^{-1}$) sur la dynamique de rotation des nanoparticules dans les ferrofluides concentrés. Pour cela, nous utilisons un dispositif "en champs croisés" dont nous décrirons brièvement le principe, revoyant le lecteur aux références suivantes [139, 156] pour de plus amples détails. Le principe de cette expérience consiste à placer l'échantillon entre deux champs perpendiculaires, le premier $\vec{H}_c$ de forte amplitude et statique, le second $\vec{H}_a(t)$ de faible amplitude ($H_a << H_c$) qui oscille au cours du temps à la fréquence $f = \omega/2\pi$, dans la direction perpendiculaire à $\vec{H}_c$ (voir figure 3.11). Le moment magnétique a donc tendance à osciller selon la direction du champ résultant ($\vec{H}_r = \vec{H}_c + \vec{H}_a$) et par suite la biréfringence également. Si l'on

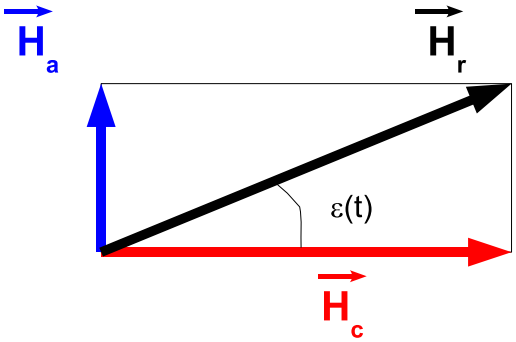



FIG. 3.11 – Schéma de l'orientation des champs magnétiques statiques ($H_c$) alternatif ($H_a$) et résultants ($H_r$) lors d'une expérience de champs croisés.

considère une dispersion diluée (particules indépendantes) et que l'on se place dans le cadre de l'approximation du dipôle rigide ($E_a >> k_BT$, voir partie **??**), le mouvement de la particule suit celui du moment magnétique, dont la direction fait un angle $\theta(t) = \epsilon(t)$ avec le champ statique $H_c$. En négligeant l'agitation thermique et les effets inertiels, on montre [139, 156] que l'équation du mouvement de l'orientation de la particule s'écrit :

$$6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_c \theta = \mu_0 \mu H_a cos(\omega t) \tag{3.9}$$

dont la solution[5] s'écrit aisément, en passant en notation complexe :

$$\theta(t) = \frac{H_a/H_c}{1 + i\omega\tau_H} e^{i\omega t} \tag{3.10}$$

$$\tau_H = \frac{6\eta V_h}{\mu_0 \mu H_c} \tag{3.11}$$

Bien entendu ce modèle est très simple en regard de la réalité expérimentale. Deux phénomènes viennent le perturber : (i) l'agitation thermique et (ii) le fait que les particules de maghémite que nous considérons ne sont pas, en toute rigueur, des dipôles rigides.

(i) Un modèle prenant en compte l'agitation thermique est présenté dans [178]. Notons simplement que dans la limte $\xi_c = \mu_0 \mu H_c / k_B T << 1$, l'agitation thermique désordonne l'orientation de la particule : le temps caractéristique est alors le temps brownien $\tau_B = \frac{3\eta V_h}{k_B T}$. Dans le cas limite inverse ($\xi_c$»1) le temps caractéristique $\tau_H$ de l'equation 3.11 est une bonne solution et tend vers zéro quand $H_c$ tend vers l'infini.

(ii) Prenons en compte l'énergie d'anisotropie finie des particules. Lorsque le moment magnétique s'oriente vers le champ magnétique extérieur, une force de rappel élastique tend à le ramener dans la direction de facile aimantation de la particule. Le mécanisme d'orientation sera donc contrôlé par l'ordre de grandeur du champ d'anisotropie $H_{ani} = \frac{1}{2}\frac{E_a}{m_s V}$ devant celui du champ statique. Dans le cas où le premier est faible devant le second, on montre [156] que l'orientation de la particule (et donc la biréfringence) est dominé par ce rappel élastique, avec un temps caractéristique :

$$\tau_{ani} = \frac{6\eta V_h}{\mu_0 \mu H_{ani}} \tag{3.12}$$

le dispositif expérimental permettant une mesure en champs croisés est reporté et brièvement décrit figure **??**. Avec ce dispositif, l'intensité lumineuse transmise par le dispositif (polariseur-échantillon-analyseur) détectée à la pulsation $\omega$ du champ alternatif (gamme de fréquence 1 Hz - 100 kHz), donne directement accès à la biréfringence du ferrofluide ($I_\omega \sim sin(\phi) \approx \Delta n$), et donc à l'orientation $\theta$ de la particule [156]. Qualitativement, à basse fréquence, la particule "a le temps" de s'orienter dans la direction du champ résultant : l'amplitude $A$ du signal est maximum et son déphasage $\phi$ est nul. En revanche, à haute fré-

[5] C'est l'analogue d'une relaxation de DEBYE dans les mileux diélectriques

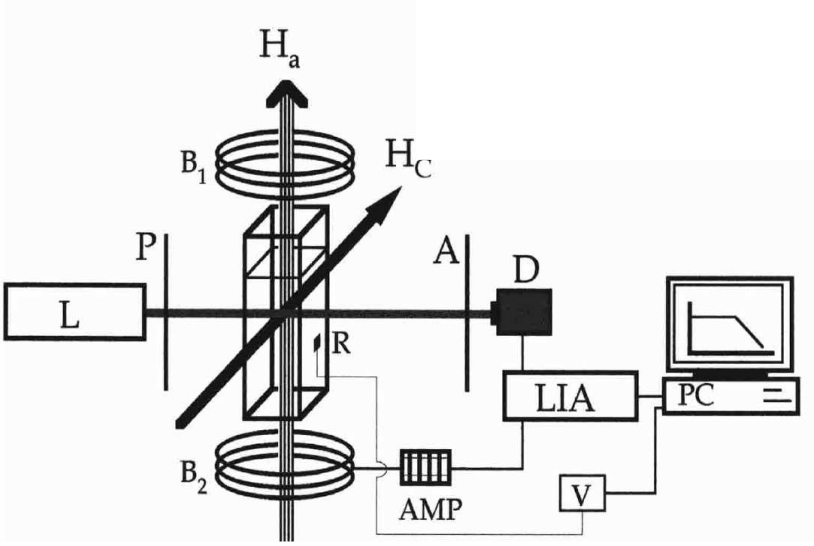



FIG. 3.12 – Dispositif expérimental d'une mesure de biréfringence en champs croisés. La source de lumière eployée est un laser (L) He-Ne. Le faisceau laser traverse un polariseur (P) puis l'échantillon d'épaisseur e (10 $\mu$m – 1 mm). qui se trouve entre lespièces polaires d'un électro-aimant qui produit un champ statique $H_c$ dans la gamme (8 kAm$^{-1}$ -240 kAm$^{-1}$). Deux bobines (B1) et (B2) en position de Helmoltz produisent un champ magnétique $H_a$ alternatif (1.6 kAm$^{-1}$ - 5.6 kAm$^{-1}$) perpendiculaire à $H_c$ et au faisceau laser. Le faisceau traverse ensuite un analyseur (A) et l'intensité transmise est mesurée par une photodiode (D) reliée à une détection synchrone (LIA) dont la référence de phase est donnée par le générateur de tension sinusoïdale qui produit le champ alternatif. Enfin, la température de l'échantillon est contrôlée au cours de l'expérience (R et V) par un module Pelletier asservi à une régulation de température. Pour chaque fréquence de mesure, l'amplitude et le déphasage du signal, ainsi que la température sont mesurée. Une interface Labview©, développée au cours de cette thèse, permet d'automatiser les mesures et de les enregistrer sur ordinateur (PC).

quence, l'amplitude diminue et le déphasage augmente. Si l'on au reporte au modèle de Debye (bien que simpliste) de l'équation 3.11, la mesure de l'amplitude et du déphasage du signal en fonction de la fréquence permet d'avoir accès au temps caractéristique d'orientation des particules : la partie imaginaire du signal $Im(I) = Asin(\phi)$ est maximum pour la pulsation $\omega_{max} = 1/\tau_H$. De manière plus générale, la forme de la partie imaginaire du signal témoigne de la distribution de temps caractéristiques.

Nous avons mené les expériences de champs croisé sur le ferrofluide Ferrofluide E dont les propriétés sont proches de celles du ferrofluides B ($d = 7$ nm, $\sigma = 0.3$) à différentes fractions

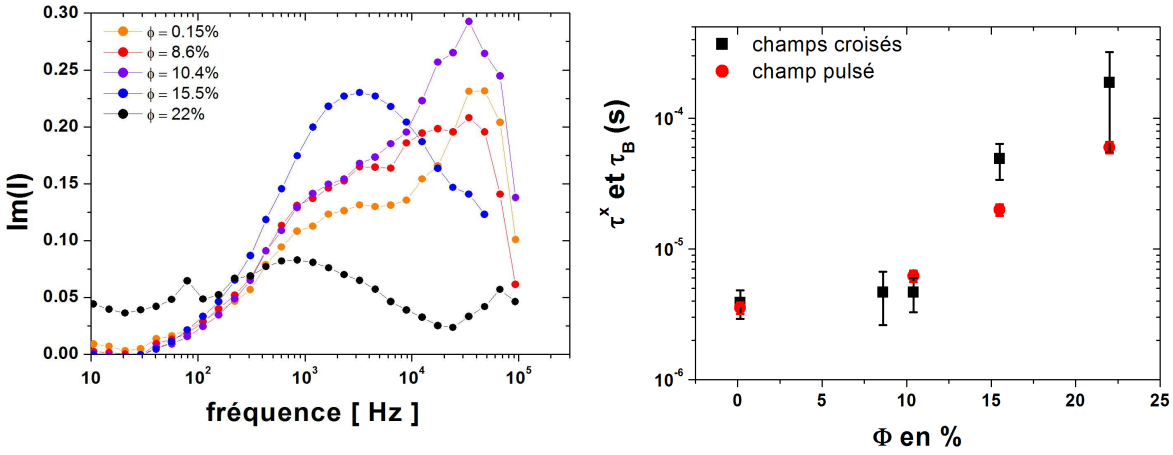



FIG. 3.13 – A gauche, partie imaginaire de l'intensité en fonction de la fréquence, pour différentes fractions volumiques. A droite, comparaison des temps caractéristique $\tau^x$ issu de l'expérience en champs croisés et $\tau_B$ issu de l'expérience en champ pulsé.

volumiques ($\phi$=0.2% à 22%). Nous avons utilisé un champ statique d'intensité $H_c = 400$ kAm$^{-1}$ et un champ alternatif $H_a = 40$ kAm$^{-1}$. Notons que pour les nanoparticules de maghémite, le champ d'anisotropie est de l'ordre de 70 à 90 kAm$^{-1}$. Nous sommes donc dans le régime $H_c > H_{ani}$ que nous mentionions précédemment.

La partie imaginaire du signal est représentée en fonction de la fréquence sur la figure **??** aux différentes fractions volumiques. Nous avons alors extrait de ces courbes un temps caractéristique $\tau^X = 1/(2\pi f_{max})$ où $f_{max}$ est la fréquence du pic de la partie imaginaire. L'évolution de ce temps caractéristique en fonction de la fraction volumique est représenté sur la partie droite de la figure 3.13 (symboles noirs) et est comparé au temps extrait des expériences de biréfringence dynamique pulées (symboles rouges) effectué sur les même produits (au même âge). Pour des nanoparticules de maghémite dispersées dans l'eau, à faible fraction volumique, le temps caractéristique de rotation est de l'ordre de la dizaine de microsecondes, et l'expérience de champ croisé parvient difficilement à résoudre ces temps. Notons cependant qu'un pic de la partie imaginaire est observé à haute fréquence, ce qui correspond à un temps caractéristique proche de celui mesurée par les mesures de biréfringence pulsée. Lorsque la fraction volumique augmente, le pic de la partie imaginaire a tendance à se décaler vers les basses

fréquences et à s'élargir. Ceci concorde avec le ralentissement de la dynamique de rotation, accompagné d'un élargissement de la distribution de temps caractéristiques, que nous présentions dans la partie 3.2. Pour la fraction volumique $\phi = 22\%$ le signal mesuré est faible et le pic de la partie imaginaire est très large et à peine défini. Les temps caractéristiques issus des deux techiques (du moins leur évolution avec $\phi$) sont relativement bien comparables, compte tenu des barres d'erreur. La dynamique de rotation des nanoparticules ne semble pas violemment affectée par le champ magnétique extérieur $H_c$. Insistons malgré tout sur le fait que les mécanismes de rotation sondés sont différents : dans le cas de la biréfringence pulsée, l'expérience sonde la relaxation (brownienne à basse fraction volumique) en absence de champ magnétique. L'expérience en champ croisé mesure, dans cette gamme de champ statique (et à basse fraction volumique...), le rappel élastique de la particule selon la direction du moment magnétique. Le temps caractéristique associé à cette dernière mesure, $\tau_{ani}$, devrait être inférieur au temps brownien : $\tau_{ani} = \tau_B/\sigma$ ($\sigma = E_a/k_BT \approx 2$ pour la maghémite), ce qui est plutôt l'effet inverse à la tendance observée : $\tau^X > \tau_B$. Cependant, cet effet nous semble trop faible pour être relié à un effet du champ sur la dynamique et des mesures supplémentaires, en faisant varier l'intensité du champ statique, nous sont nécéssaires afin d'éclaircir ce dernier point.

# Conclusions

**L'universalité de la transition vitreuse**

La transitions vitreuse, nous l'avons vu au cours de ce travail, se décline dans de nombreux matériaux désordonnés et la question de son universalité reste un enjeu majeur de la physique statistique actuelle. La première originalité de ce travail aura concerné le plaçement singulier des ferrofluides vis à vis des questions d'universalité. Partant d'une dispersion à l'équilibre thermodynamique, à température ambiante et à basse fraction volumique (symbolisé par une étoile sur la figure 3.14), nous avons exploré deux types distincts de transitions vitreuses, en explorant, au fur et à mesure de ce manuscrit, les différentes régions du diagramme de phase de "jamming" proposé par LIU et NAGEL [1], dans les plans formés par la fraction volumique, la température et le champ magnétique extérieur, qui induit une contrainte mécanique à l'échelle locale. (voir figure 3.14).

– Le premier type de transition vitreuse étudié est la transition vitreuse colloïdale qui a lieu à forte fraction volumique (flèche pointillée bleue sur le diagramme) qui conduit à des échantillons macroscopiquement solides mais qui ne présentent pas d'ordre à longue portée, comme nous avons pu le montrer par des expériences de diffusion statique de neutrons aux petits angles. Prenant parti des propriétés physiques originales des ferrofluides, nous avons pu résoudre l'ensemble des degrés de liberté structuraux des nanoparticules dans les ferrofluides concentrés. Tout d'abord, nous avons étudié la dynamique de rotation des nanoparticules, en utilisant les propriétés de biréfringence de celles-ci, induites par leur orientation dans un champ magnétique extérieur de faible intensité. Nos résultats expérimentaux dévoilent un ralentissement dramatique de la dyna-

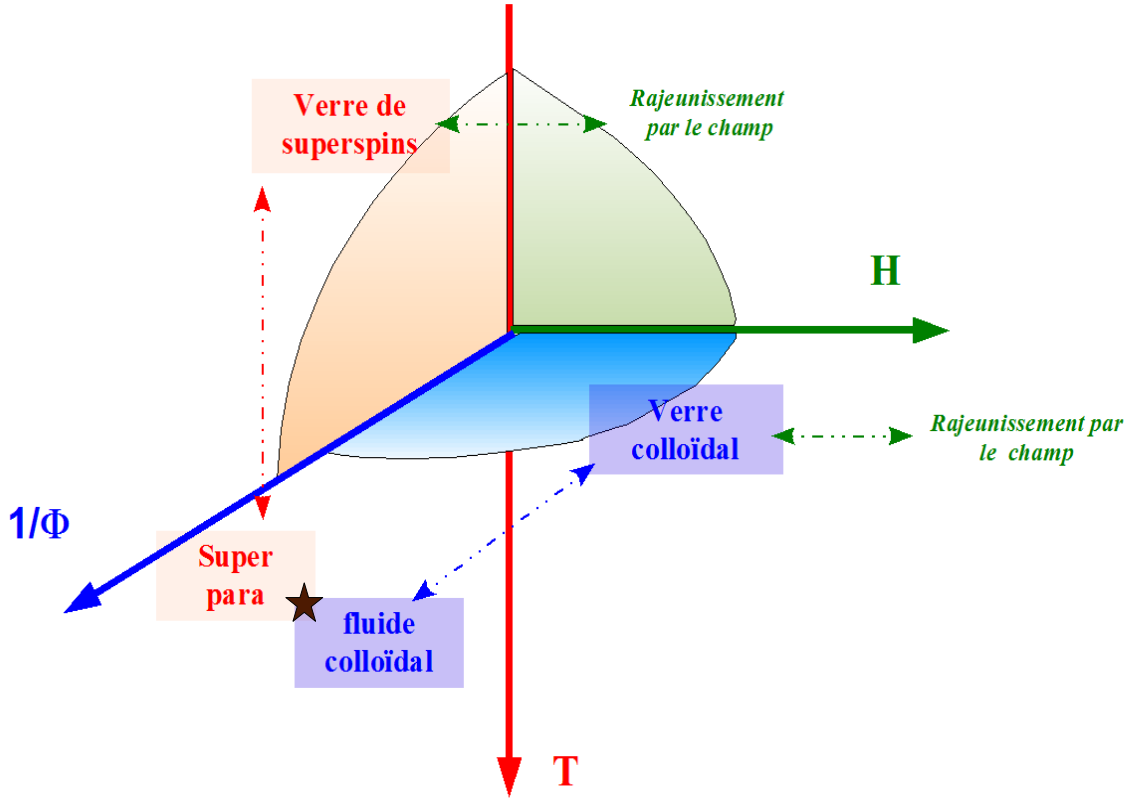



FIG. 3.14 – Représentation schématique de la démarche adoptée au cours de cette thèse dans l'espace Fraction volumique ($\phi$)– Température (T)–Champ magnétique (H), librement inspiré de [1].

mique de rotation à partir d'une fraction volumique seuil $\phi^*$, une observation rare dans les systèmes colloïdaux. Au delà de ce seuil, les fonctions de réponses expérimentales présentent des caractéristiques usuelles du ralentissement dynamique généralement rapportées pour la dynamique de translation dans les systèmes vitreux.

Nous avons d'autre part mesuré la dynamique de translation des nanoparticules dans un ferrofluide concentré à l'échelle nanométrique, grâce à une technique de Spectroscopie de Corrélation de Photons-X (XPCS). Aux échelles sondées (proche de la distance interparticulaire) les fonctions d'autocorrélation temporelles dévoilent une dynamique lente, analogue (notamment par le caractère ballistique de la dynamique aux échelles sondées) à ce qui est obtenu pour des dispersion de colloïdes micrométriques (gels et

verres colloïdaux), à des échelles spatiales supérieures.

– Le second type de transition vitreuse étudié est la transition verre de superspins, à basse température (flèche pointillée rouge sur le diagramme) qui conduit à un système magnétique désordonné et frustré, dont la dynamique des moments magnétiques (sondée par des techniques de magnétométrie SQUID) est lente et non-stationaire en dessous d'une température $T_g$. Les mesures de susceptibilités alternatives et continues nous ont permis d'affirmer l'existence d'une transition de phase à basse température vers un état fortement analogue à un verre de spin.

Nos efforts se sont alors concentrés sur les points suivants : (i) l'origine physique du ralentissement de la dynamique des différents degrés de liberté. (ii) L'analyse des phénomènes de vieillissement des différents degrés de liberté a été menée.(iii) L'étude de l' effet d'un champ magnétique extérieur sur la dynamique.

**L'origine du ralentissement dynamique**

En ce qui concerne, la dynamique de translation des nanoparticules dans un ferrofluide vitreux, l'analyse résolue en temps des fonctions de corrélations obtenues en XPCS nous a permis de mesurer expérimentalement la susceptibilité dynamique $\chi_4$ (l'intégrale volumique d'un corrélateur à quatre point) aux échelles nanométriques. La forme piquée de $\chi_4$ démontre l'existence d'hétérogénéités temporelles à cette échelle, autrement dit, dévoile l'existence de domaines dynamiquement corrélés dans un verre colloïdal répulsif. Bien que cette méthode ne permette pas d'accéder à la taille de ces domaines, l'ordre de grandeur de $\chi_4$ est comparé à celui des gels (suivant la même normalisation) et est un ordre de grandeur plus faible. Nous interprétons cet écart par une origine différente des fluctuations dynamiques. Dans les gels, ces fluctuations sont liées à des réarrangements d'aggrégats de grandes tailles, phénomènes que nous pouvons expérimentalement exclure dans notre système en regard des facteurs de structure statiques. Néanmoins, le comportement de la susceptibilité dynamique en regard de l'échelle $q$ à laquelle sont sondées les corrélations peut s'analyser de manière tout à fait générale, par des raisonnements statistiques généraux, indépendants du système. Ainsi, la dé-

pendance en $q$ de $\chi_4$ dans nos ferrofluides concentrés est en accord avec ce qui est obtenu dans les gels ou les systèmes granulaires.

Le ralentissement de la dynamique de rotation dans ces systèmes de nanoparticules quasi-sphériques est quant à lui plus inattendu. D'un point de vue théorique, le ralentissement de la dynamique de rotation se relie à l'existence d'une anisotropie dans le système. Or, nos particules sont quasi-sphériques et en absence de champ magnétique, le potentiel d'interaction entre nanoparticules est dominé par les interactions répulsives, isotropes. Pourtant, de manière surpenante, la fraction volumique seuil du gel de la dynamique de rotation dépend fortement de la portée de ces répulsions électrostatiques, ce qui nous a conduit à considérer des sphères effectives (qui prennent en compte la portée des répulsions). Pour comprendre ce ralentissement, nous avons montré que nos particules quasi sphériques et la technique de biréfringence utilisée entrent dans le cadre d'application d'un scénario de la Théorie des Modes Couplés, qui prédit un ralentissement non-trivial de la dynamique de rotation pour des particules faiblement anisotropes dans un potentiel isotrope, à l'approche de la transition vitreuse. Nous avons donc conclu qu'un légère anisotropie de la forme des sphères effectives était la cause la plus probable du ralentissement observé.

Dans la phase verre de superspins à basse température, le comportement des susceptibilités alternatives met en évidence l'existence d'un ralentissement critique de la dynamique, de manière analogues à ce qui est observé dans les verres de spins.

**Le vieillissement de la dynamique**

Nous avons étudié le vieillissement de la dynamique de translation par des mesures XPCS, en comparant les fonctions d'autocorrélation à différents âges, dans la gamme (100 s – $10^4$ s, compté à partir de la préparation du capillaire qui contient le ferrofluide). Nos résultats montrent l'existence de deux régimes de vieillissement, un premier exponentiel à âges jeunes, suivi d'un régime en loi de puissance à âges plus vieux, ce dernier régime étant analogue à ce qui est observé dans les verres de spins. Ici encore, nos résultats constituent une extension interessante à l'échelle nanométrique des phénomènes de vieillissement rapportés dans les

verres et les gels colloïdaux à des échelles spatiales supérieures.

Le viellissement de la dynamique de rotation se déroule sur des échelles de temps bien plus longues (de l'ordre du mois) que celles observées pour la translation. Une analyse patiente de l'évolution des relaxations de biréfringence à une fraction volumique donnée, en fonction de l'âge du système (compté cette fois à partir du passage de la transition vitreuse, lors de la compression osmotique) montre une croissance exponentielle du temps caractéristique de rotation avec l'âge de la dispersion, avec un temps caractéristique d'évolution de l'ordre du mois. Les vieillissements de la dynamique de ces degrés de libertés à différentes fractions volumiques peut être rassemblés en introduisant un âge effectif. Tout se passe comme si un ferrofluide plus concentré naissait avec un âge non nul. Cet "âge à la naissance" est nul en dessous de la fraction volumique seuil $\phi^*$ et augmente comme une loi de puissance de la fraction volumique au dessus de celle-ci.

Le vieillissement de la dynamique dans les verres de spins peut s'interpéter comme la croissance de domaines de spins corrélés. Ainsi, suivant une méthode initalement développée pour les verres de spins, nous avons mesuré la croissance de cette longueur de corrélation dans un verre de superspins. Nos résultats dans les verres de superspins montrent que cette croissance suit une loi de puissance de l'âge, ce qui est conforme ace les obseravtions dans les verres de spins. En revanche, le nombre de superspins corrélés est par contre mille fois plus faible eque celui obtenus dans les verres de spins. Nous interprétons cet écart par la différence des échelles de temps sondées expérimentalement dans les deux classes de systèmes, le temps d'essai $\tau_0$ d'un superspin étant bien plus grand que celui de son homologue atomique. De manière intéressante, les verres de superspins se rapprochent du domaine temporel sondé par les simulations numériques.

**L'effet d'un champ magnétique sur la dynamique**

Nous avons également abordé dans ce travail l'effet d'un champ magnétique dans ces phases vitreuses.

Dans la phase verre de superspins, l'effet d'un champ magnétique important induit un cou-

plage Zeeman entre moments qui a tendance à accélérer la dynamique à un âge donné. Tout se passe comme si le système sous champ fort avait un âge effectif inférieur : le système a rajeuni. Ce sont par ailleurs des hypothèses sur ce couplage Zeeman qui nous ont permis de mesurer la croissance de la longueur de corrélation au cours du vieillissement, que nous avons évoqué précédemment.

Dans un ferrofluide concentré à température ambiante, un champ magnétique induit une anisotropie de la structure à l'échelle interparticulaire. Cette distorsion de la structure locale des ferrofluides engendre une contrainte mécanique sur la dispersion. Nous avons effectué des mesures XPCS en présence d'un champ magnétique afin de tester l'effet de ce paramètre sur la dynamique de translation. Nos premiers résultats montrent qu'un champ magnétique a tendance à accélerer la dynamique de translation (par rapport à la situation sans champ) dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire au champ. D'autre part, les premières analyses concernant le vieillissement montrent que celui-ci est anisotrope en présence d'un champ magnétique. Ce phénomène spécifique aux ferrofluides sera analysé plus en détail dans le futur. Il serait notamment intéressant de savoir si les fluctuations dynamiques (mesurées par $\chi_4$) sont anisotropes en présence d'un champ magnétique.

La dynamique de rotation des nanoparticules d'un ferrofluide à l'approche de la transition vitreuse, en présence d'un champ magnétique important ont également été effectuées. Nos premiers résultats tendent à montrer que la dynamique de rotation est elle peu affectée par la présence d'un champ magnétique fort. Ce résultat étonnant (puisqu'en présence d'un champ magnétique l'aniostropie du potentiel d'interaction est non-négligeable) doit également être approfondi.

**Quelques perspectives…**

Ce travail de thèse repose sur un système original dont nous espérons avoir montré les richesses et dont nous n'avons certainement pas exploité toutes les ressources. Cette étude aura soulevé un certain nombre de questions qui seront (ou sont déjà) au coeur de travaux futurs, dont les plus pertinentes nous semblent être :

- L'ensemble de ce travail s'est appuyé sur des ferrofluides répulsifs dont les nanoparticules sont soumises à de fortes répulsions électrostatiques. Une transposition de cette étude à la partie attractive du diagramme des phases serait biensûr d'intérêt. D'une part, des travaux théoriques prédisent l'existence d'un zone de réentrance fluide entre le verre répulsif et le verre attractif. L'exploration systématique du diagramme de phase à haute fraction volumique pourrait être menée dans ce but. D'autre part, il est expérimentalement envisageable de pouvoir suivre précisémment l'évolution des fluctuations dynamiques lorsque le système passe d'un état répulsif à un état attractif (avec la formation d'aggrégats, comme nous l'évoquions dans les gels) et d'étudier l'effet du potentiel d'interaction sur la cooperativité de la dynamique.
- Si les mesures XPCS nous ont permis de montrer l'existence d'hétérogénéités dynamiques pour la translation, aucun effet de la fraction volumique sur ces fluctuations dynamiques n'a été étudiée. Nous avons mené récemment des expériences à différentes fractions volumiques et l'analyse de ces expériences est en cours. L'observation d'une divergence de la susceptibilité dynamique à une fraction volumique critique, est à l'heure actuelle, le nerf de la guerre de la recherche expérimentale sur les verres.
- Le couplage (ou le découplage) des différents degrés de libertés (position/orientation) dans les systèmes vitreux est également un sujet prisé dans la recherche actuelle sur les verres. L'application d'un pulse de champ magnétique pendant une expérience XPCS nous permettrait de tester ce couplage. Le dispositif expérimental le permettant (sans produire de vibrations) reste cependant à être développé.
- L'observation d'une dynamique hétérogène en rotation reste par contre un travail expérimental d'envergure. L'utilisation de techniques dans l'infrarouge nous permettrait de diminuer l'absortion des ferrofluides et de pouvoir envisager de mesurer un bruit du signal de biréfringence afin d'en analyser les fluctuations.

# Bibliographie


[1] A.J. Liu and S. Nagel. Jamming is not just cool anymore. *Nature*, **396** :21, 1998.

[2] W. Götze. Recent test of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *J. Phys. Cond. Mat.*, **11** :A1–A45, 1999.

[3] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes. Stable and metastable states in mean-field potts and structural glasses. *Phys. Rev. B*.

[4] A. Duri and L. Cipelletti. Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. *Europhys. Lett.*, **76** :972–978, 2006.

[5] O. Dauchot, G. Marty, and G. Biroli. Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(26) :265701, 2005.

[6] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. general results and dependence on ensemble and dynamics. *J. Chem. Phys.*, **126** :184503, 2007.

[7] L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, **310** :1797–1800, 2005.

[8] K.A. Dawson. The glass paradigm for colloidal glasses, gels, and other arrested states driven by attractive interactions. *Curr. Op. in Coll. and Int. science*, **7** :2002, 2002.

[9] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier. Laponite : What is the difference between a gel and a glass ? *Langmuir*, **15** :7534–7536, 1999.

[10] F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Spin anisotropy and slow dynamics in spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **92**(16) :167203, 2004.

[11] W. Götze, A.P. Singh, and T. Voigtmann. Reorientational relaxation of a linear probe molecule in a simple glassy liquid. *Phys. Rev. E*, **61** :6934–6948, 1999.

[12] S-H. Chong, A.J. Moreno, F. Sciortino, and W.Kob. Evidence fot the week hindrance scenario in the supercooled-state reorientational dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :215701, 2005.

[13] E.R. Weeks and D.A. Weitz. Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, **89**(9) :095704, 2002.

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

[15] E. Vincent, J. P. Bouchaud, D. S. Dean, and J. Hammann. Aging in spin glasses as a random walk : Effect of a magnetic field. *Phys. Rev. B*, **52**(2) :1050–1060, 1995.

[16] C. Lobban, J.L. Finney, and W.F. Kuhs. The structure of a new phase of ice. *Nature*, **391** :268, 1998.

[17] John A. White and Bruce S. Maccabee. Temperature dependence of critical opalescence in carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **26**(24) :1468–1471, 1971.

[18] P. Viot. Simulations numériques en physique statistique. *http ://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/*, 2006.

[19] C. Aslangul. Physique statistique de la matière molle. *http ://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/*, 2001.

[20] C. Itzykson and J.-M. Drouffe. Théorie statistique des champs. *Editions* $CNRS$, 1989.

[21] B. Delamotte. A hint of renormalization. *ArXiv :hep-th*, page 0212049v3, 2003.

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

[23] H. Choi-Yim and W. L. Johnson. Bulk metallic glass matrix composites. *Applied Physics Letters*, **71**(26) :3808–3810, 1997.

[24] J. Bourdet. L'obscure nature du verre. *Le journal du $CNRS$*, **181**, 2005.

[25] M. Henkel, M. Pleimling, and R. Sanctuary. *Ageing and the glass transition*. Springer, 2006.

[26] K. Binder and W. Kob. *Glassy materials and disordered solids : an introduction to their statistical mechanics*. World Scientific, 2005.

[27] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96(1) :99, 1954.

[28] S. Nagata, P.H. Keesom, and H.R. Harrison. Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass. *Phys. Rev. B*, 19(3) :1633–1638, 1979.

[29] L. E. Wenger and P. H. Keesom. Calorimetric investigation of a spin-glass alloy : Cumn. *Phys. Rev. B*, 13(**9**) :4053–4059, 1976.

[30] A. Mauger, J. Ferré, and P. Beauvillain. Critical static measurements of the magnetization in the $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ spin glass. *Phys. Rev. B*, **40**(1) :862–864, 1989.

[31] N. Bontemps, J. Rajchenbach, R. V. Chamberlin, and R. Orbach. Dynamic scaling in the $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ spin-glass. *Phys. Rev. B*, **30**(11) :6514–6520, 1984.

[32] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, and J.-P. Bouchaud andL.F. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin-glasses. *cond-mat/9607224*, 1996.

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

[34] V. Dupuis. *Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés*. PhD thesis, Université Paris $XI$, 2002.

[35] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent. Separation of time and length scales in spin glasses : Temperature as a microscope. *Phys. Rev. B*, **65**(2) :024439, Dec 2001.

[36] L. Bellon S. Ciliberto C. Laroche. Memory in the aging of a polymer glass. *Europhys. Lett.*, **51**((5)) :551, 2000.

[37] L. Berthier and A. P. Young. Aging dynamics of the heisenberg spin glass. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **69**(18) :184423, 2004.

[38] Y.G. Joh, R. Orbach, G.G. Wood, J. Hammann, and E. Vincent. Finite size effects on spin glass dynamics. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**(A) :215–222, 2000.

[39] J. Kisker, L. Santen, M. Schreckenberg, and H. Rieger. Off-equilibrium dynamics in finite-dimensional spin-glass models. *Phys. Rev. B*, **53**(10) :6418–6428, 1996.

[40] D. Fisher and D.A Huse. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. *Phys. Rev. B*, **38**(1) :373–385, 1988.

[41] D.S. Fisher and D.A. Huse. Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase. *Phys. Rev. B*, **38**(1) :386–411, 1988.

[42] D. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non. Cryst. Solids*, **7** :337, 1972.

[43] W. Kob. Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations, lecture notes for les houches. *cond-mat/0212344*, 2002.

[44] R. Richert and C.A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. V. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J. Chem. Phys.*, **108** :9016–9026, 1998.

[45] C.Y. Yang, D.E. Sayers, and M.A. Paesler. X-ray-absorption spectroscopy studies of glassy $As_2S_3$ : The role of rapid quenching. *Phys. Rev. B*, **36**(15) :8122–8128, 1987.

[46] P. Jund, D. Caprion, and R. Jullien. Is there an ideal quenching rate for an ideal glass ? *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1) :91–94, 1997.

[47] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. *J. Phys. Cond. Matt.*, **17** :R253–R285, 2005.

[48] S. Jabbari-Farouji, E. Eiser, G. H. Wegdam, and D.Bonn. Ageing dynamics of translational and rotational diffusion in a colloidal glass. *J. Phys. Cond. Matt.*, **16** :L471–L477, 2004.

[49] 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 Disc.*, **123** :237–251, 2003.

[50] J.-P. Bouchaud1 and E. Pitard. Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. *Eur. Phys. J. E*, **6** :231–236, 2001.

[51] H. Yardimci and R. Leheny. Memory in an aging molecular glass. *Europhys. Lett.*, **62**(2) :203–209, 2003.

[52] Robert L. Leheny and Sidney R. Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, **57**(9) :5154–5162, Mar 1998.

[53] R.E. Courtland and E.R. Weeks. Direct visualization of ageing in colloidal glasses. *J. Phys. : Condens. Matter*, **15** :S359–S365, 2003.

[54] L. Cipelletti and D.A. Weitz. Ultraslow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Rev. Sci. Instrum.*, **70** :3214, 1999.

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

[56] A. van Blaaderen and P. Wiltzius. Real-space structure of colloidal hard-sphere glasses. *Science*, **270** :1177–1179, 1995.

[57] M.A. Miller, M. Jimenez-Ruiz, F. Bermejo, and N.O. Birge. Comparison of the structural and orientational glass-transition dynamics in ethanol. *Phys. Rev. B*, **57** :R13 977–R13 980, 1997.

[58] E.V. Colla, L.K. Chao, and M.B.Weissman. Multiple aging mechanisms in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, **63** :134107, 2001.

[59] R.L. Lehenny and S.R. Nagel. Frequency domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, **57** :5154–5162, 1997.

[60] M. Cutroni, A. Mandanici, and L. De Francesco. Fragility, stretching parameters and decoupling effect on some supercooled liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*.

[61] E. Rössler. Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, **65**(13) :1595–1598, 1990.

[62] G. Diezemann, R. Bohmer, G. Hinze, and H. Sillescu. Reorientational dynamics in-simple supercooled liquids. *J. Non-Cryst. Sol.*, **235** :121–127, 1998.

[63] H. Cang, J. Li, and M. D. Fayer. Orientational dynamics of the ionic organic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate. *J. Chem. Phys.*, **119** :13017–13023, 2002.

[64] L-M. Wang and R. Richert. Exponential probe rotation in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, **120** :11082–11089, 2004.

[65] J. Kanetakis and H. Sillescu. Simultaneuous measurement of rotational and translational diffusion by forced rayleigh scattering. colloid sphers in suspension. *Phys. Rev. E*, **55** :3006–3014, 1996.

[66] M.T. Cicerone and M.D. Ediger. Photobleaching Technique for Measuring Ultraslow Reorientation near and below the Glass Transition : Tetracene in o-Terphenyl. *J. Phys. Chem.*, **97** :10489–10497, 1993.

[67] G. H. Koenderink, H. Zhang, D.Aarts, M. Pavlik Lettinga, G. Nägele., and A.P. Philipse. Rotational tracer diffusion in binary colloidal spher mixtures. *Phys. Rev. E*, **64** :022401, 2001.

[68] G. H. Koenderink, H. Zhang, D.Aarts, M. Pavlik Lettinga, . A.P. Philipse, and . G. Nägele. On the validity of Stocke-Einstein-Debye relations for rotational diffusion in colloidal suspensions. *Fardaday Discuss.*, **123** :335–354, 2003.

[69] V. Degiorgio, R. Piazza, and R.B. Jones. Rotational diffusion in concentrated colloidal dispersions of hard spheres. *Phys. Rev. E,* **52** :2707–2717, 1995,.

[70] R. Piazza, V. Degiorgio, M. Corti, and J. Stavans. Rotational and translational self-diffusion of interacting spherical brownian particles. *Phys. Rev. E,* **42** :4885–4888, 1990.

[71] J. Kanetakis, A. Tölle, and H. Sillescu. Rotational diffusion of colloid spheres in concentrated suspensions studied by deuteron NMR. *Phys. Rev. E,* **55** :3006–3014, 1996.

[72] G. Tarjus and D. Kivelson. Breakdown od the Stockes-Einstein relation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.,* **103**(8) :3071–3073, 1995.

[73] M.T. Cicerone and M.D. Ediger. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl : Signature of spatially heterogeneous dynamics ? *J. Chem. Phys.,* **104**(18) :7210–7218, 1996.

[74] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Z. Phys. B,* **88** :195–204, 1992.

[75] M. Giordano L. Andreozzi, A. Di Schino and D. Leporini. Evidence of a fractional debye-stokes-einstein law in supercooled o-terphenyl. *Europhys. Lett.,* **38**(9) :669–674, 1997.

[76] C. Renner, H. Löwen, and J.L. Barrat. Orientational glass transition in a rotator model. *Phys. Rev. E,* **52** :5091–5099, 1995.

[77] S.L. Lee and B. Kim. Orientational relaxation in brownian rotors with frustrated interactions on a square lattice. *Phys. Rev. E,* **60** :1503–1511, 1999.

[78] D. Chakrabarti and B. Bagchi. Decoupling Phenomena in Supercooled Liquids : Signatures in the Energy Landscape. *Phys. Rev. Lett.,* **96** :187801–1–187801–4, 2006.

[79] F.H. Stillinger and J.A. Hodgdon. Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids. *Phys. Rev. E,* **50**(3) :2064–2068, 1994.

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

[81] R. L. Leheny, Narayanan, S. R. Nagel, D. L. Price, K. Suzuya, and P. Thiyagarajan. Structural studies of an organic liquid through the glass transition. *J. Chem. Phys.,* **105**(17) :7783–7794, 1996.

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

[83] E. Vidal Russell, N. E. Israeloff, L. E. Walther, and H. Alvarez Gomariz. Nanometer scale dielectric fluctuations at the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 81(7) :1461–1464, Aug 1998.

[84] Eric R. Weeks, J. C. Crocker, Andrew C. Levitt, Andrew Schofield, and D. A. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, **287**(5453) :627–631.

[85] A. R. Abate and D. J. Durian. Approach to jamming in an air-fluidized granular bed. *Phys. Rev. E*, **74**(3) :031308, 2006.

[86] A.S. Keys, A.R. Abate, S.C. Glotzer, and J. Durian. Measurement of growing dynamical lengthscales and prediction of the jamming transition in a granular material. *Nature Physics*, **3** :260, 2006.

[87] F. Lechenault, O. Dauchot, G. Biroli, and J.P. Bouchaud. Critical scaling and heterogeneous superdiffusion across the jamming transition. *ArXiv : cond/mat*, 0706 :1531v1, 2007.

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

[89] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, and A. Zippelius. Dynamical heterogeneitiesbelow the glass transition. *ArXiv : cond/mat*, page 0109460v1, 2001.

[90] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D.R. Reichman. Spontaneous and inudced dynamic fluctuation in glass former I : General results and dependance on ensemble and dynamics. *ArXiv : cond/mat*, page 0609656v2, 2006.

[91] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D.R. Reichman. Spontaneous and inudced dynamic fluctuation in glass former II : Model calculations and comparison to numerical simulations. *ArXiv : cond/mat*, page 0609658v2, 2007.

[92] J.-P. Garrahan and D. Chandler. Geometrical explanation and scaling of dynamical heterogeneities in glass forming systems. *Phys. Rev. Lett.*, **89**(3) :035704, 2002.

[93] L.F. Cugliandolo. Heterogeneities and local fluctuations in glassy systems. *ArXiv : cond/mat*, page 0601506v2, 2004.

[94] R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : "fluctuations in space and time ". *J.Phys. : Cond. Mat.*, **14** :R703, 2002.

[95] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *J. Chem. Phys.*, **126** :184503, 2007.

[96] A. Duri, P. Ballesta, L. Cipelletti, H. Bissig, and V. Trappe. Fluctations and noise in time-resolved light scattering experiments : measuring temporally heterogeneous dynamics. *arXiv :cond-mat*, page 0410150, 2004.

[97] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti. Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Phys. Rev. E*, **72**(5) :051401, 2005.

[98] P. Mayer, H. Bissig, L. Berthier, L. Cipelletti, J. P. Garrahan, P. Sollich, and V. Trappe. Heterogeneous dynamics of coarsening systems. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(11) :115701, 2004.

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

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

[101] C. Alba, L. E. Busse, D. J. List, and C. A. Angell. Thermodynamic aspects of the vitrification of toluene, and xylene isomers, and the fragility of liquid hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, **92**(1) :617–624, 1990.

[102] H. Tanaka. Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, number = 5, pages = 055701, numpages = 4, year = 2003,.

[103] F. Ritort and P. Sollich. Glassy dynamics of kinetically constrained models. *Adv. in Phys.*, **52**(4) :219–342, 2003.

[104] G.H Fredrickson and H.C. Andersen. Kinetic ising model of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(13) :1244–1247, 1984.

[105] S. Butler and P. Harrowell. The origin of glassy dynamics in the $2d$ facilitated kinetic ising model. *J. Chem. Phys.*, **95**(6) :4454–4465, 1991.

[106] W. Kob and H.C. Andersen. Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition. *Phys. Rev. E*, **48**(6) :4364–4377, 1993.

[107] W. Götze and L. Sjogren. Relaxation processes in liquid. *Rep. Prog. Phys.*, **55** :241–376, 1992.

[108] S F Edwards and P W Anderson. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F : Metal Physics*, **5**(5) :965–974, 1975.

[109] L.F Cugliandolo. Disordered systems. *Cours du M2 "Physique théorique des systèmes complexes"*, 2007.

[110] L F Cugliandolo and J Kurchan. On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model. *J. Phys. A*, **27**(17) :5749–5772, 1994.

[111] D.S. Fisher and D.A. Huse. Ordered phase of short-range ising spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **56**(15) :1601–1604, 1986.

[112] D.S Fisher and D.A. Huse. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. *Phys. Rev. B*, **38**(1) :373–385, 1988.

[113] F. Bitter. Letter to the editor. *Phys. Rev.*, 1931.

[114] E. du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme*. Grenoble Sciences, 2001.

[115] R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, and A. Lendlein. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. *PNAS*, **103**(10) :3540–3545, 2006.

[116] P. Smirnov, E. Lavergne, F. Gazeau an d M. Lewin, A. Boissonnas, B-T. Doan, B. Gillet, C. Combadière, B. Combadière, and O. Clément. In vivo cellular imaging of lymphocyte trafficking by MRI : A tumor model approach to cell-based anticancer therapy. *Magn. Res. in Med.*, **56** :498–508, 2006.

[117] A. Jordan, R. Scholtz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, and R. Felix. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthmia. *J. Magn. Magn. Mat.*, **225** :118–126, 2001.

[118] V. Cabuil R. Massart. *J. Chim. Phys.*, **84** :967, 1987.

[119] E. Dubois. *Stabilité des solutions colloidales magnétiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1997.

[120] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mat.*, **62** :36–46, 1987.

[121] H.C. Hamaker. The london-van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, **4** :1058, 1937.

[122] S. Durand-Vidal, P. Turq, L. Marang, C. Pagnoux, and J.B. Rosenholm. *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, **267** :1–3, 2005.

[123] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys. Rev. E*, **68**(2) :021405, 2003.

[124] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Approach of the critical point of gas–liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *J. Chem. Phys.*, **115**(13) :6051–6057, 2001.

[125] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boue, and V. Cabuil. Liquid-gas transitions in charged colloidal dispersions : Small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids. *Langmuir*, **16**(13) :5617–5625, 2000.

[126] R.H. Kodama. Magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, **200** :359–372, 1999.

[127] J.L. Doramnn, D. Fiorani, and E. Tronc. Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Adv. Chem. Phys.*, **98** :283–494, 2005.

[128] B. Kittel. *matiere Condensée*. Editions Hermann, 2001.

[129] R.H. Kodama and A.E. Berkowitz. Surface disorder in nickel nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (2) :394, 1996.

[130] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique Statistique*. Editions Hermann, 2001.

[131] B. Berkovski. *Magnetic Fluid Handbook*. Editions Hermann, 2001.

[132] E. Dubois. *Habilitation à diriger les recherches (soutenance prévue fin 2007)*. Université Paris 6, 2007.

[133] F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, and Yu. Raikher. Quasi-elastic neutron scattering on maghemite nanoparticles. *Eur. Phys. Lett.*, **40** (5) :575–580, 1997.

[134] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B* ., **72**(18) :184435, 2005.

[135] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. Raikher, V.I. Stepanov, and E. Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles : evidence of surface effects. *J. Magn. Magn. Mat.*, **186** :175–187, 1997.

[136] Dormann. *Phys. Rev. B*, **53** :14291, 1996.

[137] E.C. Sousa, C.R. Alves, R. Aquino, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, F.A. Tourinho, and J. Depeyrot. Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behaviour of ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, **289** :118–121, 2005.

[138] R. Perzynski and Yu. Raikher. Effect of surface anisotropy on the magnetic resonance properties of nanosize ferroparticles. *Magn. Surf.*, Proof, 2005.

[139] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.-C. Bacri, and R. Perzynski. Champs croisés... *J. Magn. Magn. Mat.*, **289** :118–121, 2000.

[140] J. Schweizer. Neutrons et matériaux : introduction. *J. Phys. IV France*, **103** :1–49, 2003.

[141] W. Brown. *Light Scattering : Principles and Development*. Oxford University Press, 1996.

[142] T. Nicolai. *Diffusion de la lumière*. Cours de DEA, Université du Mans, 2000.

[143] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Plenum Publishing, 1985.

[144] G. Mériguet. *Structure et dynamique des colloïdes magnétiques :détermination expérimentale et modélisation brownienne.* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2005.

[145] J. B. Hayter. Interparticle interactions and polarization effects in colloids. *J. Appl. Cryst*, **21** :737–743, 1988.

[146] D. Riese, W.L Vos, G.H Wegdam, F.J. Poelwijk, D.L. Abernathy, and G. Grübel. Photon correlation spectroscopy : X rays versus visible light. *Phys. Rev. E*, **61**(2) :1676–1680, 2000.

[147] A. Robert. *Dynamic behavior of charge stabilized colloidal suspensions*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2001.

[148] G. Demouchy, A. Mezulis, A. Bee, D. Talbot, J.C. Bacri, and A. Bourdon. Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced rayleigh-scattering technique. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **37** :1417–1428, 2004.

[149] J.C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B.M. Heegard, and R. Perzynski. Forced rayleigh experiment in a magnetic fluid. *Phys. Rev. Lett.*, **74**(25) :5032–5035, 1995.

[150] G. Mériguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, and R. Perzynski. Forced rayleigh scattering experiments in concentrated magnetic fluids : effect of interparticle interactions on the diffusion coefficient. *J. Magn. Magn. Mat.*, **289** :39–42, 2005.

[151] Q. Majorana. Sur la biréfringence magnétique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, pages 159–161, 1902.

[152] G. Glöckla, V. Brinkmeiera, K. Auricha, E. Romanusa, P. Weberb, and W. Weitschiesa. Development of a liquid phase immunoassay by time-dependent measurements of the transient magneto-optical birefringence using functionalized magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, **289** :480–483, 2005.

[153] C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Salis, R. Perzynski, and J. C. Bacri. Binding of biological effectors on magnetic nanoparticles measured by a magnetically induced transient birefringence experiment. *Phys. Rev. E*, **65** :031404, 2002.

[154] A. Cotton and H. Mouton. Sur le phénomène de Majorana. *C. R. Acad. Sci. Paris*, pages 317–319, 1905.

[155] E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri1, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, and V.I. Stepanov. Static magneto-optical birefringence of size-sorted $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanoparticles. *Eur. Phys. J. B*, **5** :859–867, 1998.

[156] E. Hasmonay. *Biréfringence magnéto optique des ferrofluides*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1998.

[157] G.A. Gehring J. Ferré. Linear optical birefringence of magnetic crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **47** :513–611, 1984.

[158] H. W. Davis and J.L. Llewellyn. Magnetic birefringence of ferrofluids : I. estimation of particle size. *J. Phys. D : App. Phys*, **12** :311–319, 1978.

[159] J.-C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski, and D. Salin. Ionic ferrofluids : optical properties. *J.Magn. Magn. Mat.*, **65** :285–288, 1987.

[160] F. Perrin. Etude mathématique du mouvement browien de rotation. *Ann. Ec. Norm.*, **3** :XLV, 1928.

[161] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais. Magnetic transient birefringence of ferrofluids : particle size determination. *J.Physique*, **48** :1385–1391, 1987.

[162] E. Hasmonay, A. Bee, J. C. Bacri, and R. Perzynski. pH effect on an ionic ferrofluid : evidence of a thixotropic magnetic phase. *J. Phys. Chem. B*, **103** :6421–6428, 1999.

[163] J.-C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, and D. Salin. Ferrofluid viscosimeter. *J. Phys. Lett.*, **46** :1199–1205, 1985.

[164] H. J. Schöpe, G. Bryant, and W.m van Megen. Effect of polydispersity on the crystallization kinetics of suspensions of colloidal hard spheres when approaching the glass transition. *J. Chem. Phys.*, **127**(8) :084505, 2007.

[165] G.Mériguet, E. Dubois, and V. Dupuis. Rotational arrest in a dense colloidal glass. *J. Phys. Cond. Matt.*, **18** :10119–10131, 2006.

[166] G. Mériguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, and A. Bourdon. Experimental determination of the soret coefficient of ionic ferrofluids : Influence of the volume fraction and ionic strength. *en preparation*, 2007.

[167] B.D. Terris and T. Thomson. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38** :R199–R222, 2005.

[168] P.E. Jönsonn. Superparamagnetism and spin glass dynamics of interacting magnetic nanoparticle systems. *arXiv :cond-mat*, page 0310684, 2003.

[169] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Experimental investigation of superspin glass dynamics. *J. Appl. Phys.*, **97**(10) :10A502, 2005.

[170] D. Parker, V. Dupuis, F. Ladieu, J.-P. Bouchaud, E. Dubois, R. Perzynski, E. Vincent, and G. Mériguet. Spin glass behavior in an interacting $\gamma$-$fe_2o_3$ nanoparticle system. *en préparation*, 2007.

[171] R. Bandyopadhyay, D. Liang, J.L. Harden, and R.L. Leheny. Slow dynamics, aging, and glassy rheology in soft and living matter. *Solid State Communication*, **139** :589–R598, 2006.

[172] S. Kaloun, R. Skouri, M. Skouri, J. P. Munch, and F. Schosseler. Successive exponential and full aging regimes evidenced by tracer diffusion in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*, **72**(1) :011403, 2005.

[173] R. Bandyopadhyay, D. Liang, H. Yardimci, D. A. Sessoms, M. A. Borthwick, S. G. J. Mochrie, J. L. Harden, and R. L. Leheny. Evolution of particle-scale dynamics in an aging clay suspension. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(22) :228302, 2004.

[174] F. Schosseler, S. Kaloun, M. Skouri, and J. P. Munch. Diagram of the aging dynamics in laponite suspensions at low ionic strength. *Phys. Rev. E*, **73**(2) :021401, 2006.

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

[176] V. Trappe, E. Pitard, L. Ramos, A. Robert, H. Bissig, and L. Cipelletti. X-photon correlation spectroscopy investigation of $q$-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel. *ArXiv : Cond/Mat.*, 2007.

[177] F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. E*, **65**(3) :031403, 2002.

[178] M.A. Martsenyuk, Yu. L. Raikher, and M.I. Shliomis. *Sov. Phys. JETP*, **38** :413, 1974.