



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse

Caroline Crauste-Thibierge

► **To cite this version:**

Caroline Crauste-Thibierge. Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00552203

**HAL Id: tel-00552203**

**<https://theses.hal.science/tel-00552203>**

Submitted on 5 Jan 2011

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

**Ecole Doctorale de Physique  
de la Région Parisienne**

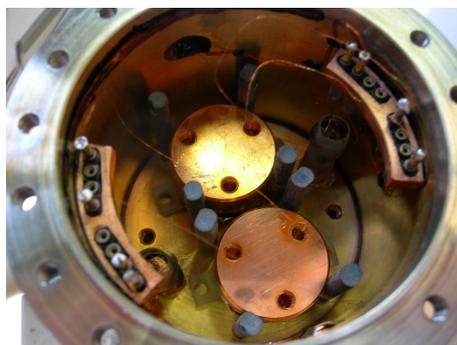
présentée par

**CAROLINE THIBIERGE**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de thèse :

**Etude expérimentale d'une longueur de  
corrélation dynamique à la transition vitreuse**



Soutenue le **23 septembre 2009** devant le jury composé de :

Mme Liliane LEGER

M. Jean-Louis BARRAT

M. Marc DESCAMPS

M. Ernst RÖSSLER

Mme Leticia CUGLIANDOLO

Mme Régine PERZYNSKI

M. Denis L'HÔTE

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examinatrice

Examinatrice

Directeur de thèse



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Transition vitreuse</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction générale . . . . .	13
1.1.1 Ralentissement de la dynamique et structure des liquides surfondus . . . . .	14
1.1.2 La transition vitreuse est-elle une transition de phase? . . . .	16
1.1.3 Fragilité, énergie d'activation et coopérativité . . . . .	18
1.1.4 Le verre : vieillissement, rajeunissement et mémoire . . . . .	20
1.2 Phénoménologie et techniques . . . . .	21
1.2.1 Le ralentissement vitreux . . . . .	21
1.2.1.1 Ralentissement de la dynamique et mesures de vis- cosité . . . . .	21
1.2.1.2 Chaleur spécifique et paradoxe de Kauzmann . . . .	23
1.2.1.3 Variations de $\tau(T)$ . . . . .	25

1.2.2	Mesures de susceptibilité diélectrique . . . . .	27
1.2.2.1	Mesures diélectriques et temps de relaxation . . . . .	28
1.2.2.2	Mesures diélectriques hautes fréquences . . . . .	30
1.2.2.3	Mesures diélectriques à haute pression . . . . .	33
1.2.2.4	Mesures diélectriques non linéaires sous champ fort . . . . .	34
1.2.3	Caractère hétérogène de la dynamique . . . . .	37
1.2.3.1	Hole Burning . . . . .	37
1.2.3.2	Résonance magnétique nucléaire . . . . .	40
1.2.3.3	Photoblanchiment . . . . .	41
1.3	Modèles et théories . . . . .	44
1.3.1	Paysages d'énergie et modèle d'activation . . . . .	44
1.3.2	Volume libre, défauts et modèles à contrainte cinétique . . . . .	46
1.3.3	Frustration géométrique . . . . .	47
1.3.4	Théorie de couplage de modes . . . . .	48
1.3.5	Le modèle à p-spins et les verres structuraux . . . . .	50
1.3.6	Scénario d'Adam-Gibbs . . . . .	52
1.3.7	Etats mosaïques et « Random First Order Transition Theory » . . . . .	54
1.4	Corrélations dynamiques . . . . .	55
1.4.1	Hétérogénéités dynamiques . . . . .	56
1.4.1.1	Découplage translation/rotation . . . . .	58
1.4.2	Fonction de corrélation à quatre points . . . . .	59

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	5
1.4.3 Susceptibilité non linéaire . . . . .	62
1.4.4 Evaluation du nombre de molécules corrélées à partir de la susceptibilité linéaire . . . . .	64
1.5 Autres systèmes vitreux . . . . .	66
1.5.1 Verres de spins . . . . .	66
1.5.2 Colloïdes . . . . .	70
1.5.3 Granulaires . . . . .	72
<b>2 Susceptibilité diélectrique</b>	<b>75</b>
2.1 Dispositif expérimental . . . . .	76
2.1.1 Quels échantillons? . . . . .	77
2.1.2 Préparation des condensateurs de mesure . . . . .	79
2.1.2.1 Choix des électrodes . . . . .	79
2.1.2.2 Espaceurs : pastilles de Mylar . . . . .	84
2.1.2.3 Dépôts de résine . . . . .	85
2.1.2.4 Problèmes de parallélisme des électrodes . . . . .	86
2.1.3 Une expérience à basse température . . . . .	87
2.1.3.1 Le cryostat à tube pulsé, principe de fonctionnement	88
2.1.3.2 Régulation en température . . . . .	89
2.1.3.3 Câblage du cryostat . . . . .	92
2.1.4 Cellule de mesure : caractéristiques et mise en place . . . . .	94
2.1.4.1 Caractéristiques thermiques . . . . .	94

2.1.4.2	Maintien des condensateurs dans la cellule . . . . .	98
2.1.4.3	Procédure de montage . . . . .	98
2.2	Electronique de mesure . . . . .	101
2.2.1	Amplitude des signaux considérés . . . . .	103
2.2.2	Electronique utilisée . . . . .	104
2.2.2.1	Détection synchrone, contraintes et non-linéarités .	104
2.2.2.2	Sources de tension . . . . .	106
2.2.3	Filtrage du fondamental et atténuation des parasites . . . .	112
2.2.3.1	Pont à une source et deux échantillons . . . . .	112
2.2.3.2	Filtres en T . . . . .	115
2.2.4	Mesure du signal physique . . . . .	117
2.2.5	Mesures de bruit . . . . .	121
2.2.6	Logiciel d'acquisition . . . . .	122
2.3	Phénomènes physiques . . . . .	123
2.3.1	Choix des diélectriques utilisés . . . . .	124
2.3.2	Pureté du diélectrique, présence d'eau et d'ions . . . . .	125
2.3.3	Cristallisation du diélectrique . . . . .	127
2.3.3.1	Etude de la cristallisation du glycérol dans un conden- sateur . . . . .	129
2.3.4	Effets de pression . . . . .	133
2.3.4.1	Mécanismes d'équilibration de la pression dans l'in- tervalle entre les électrodes . . . . .	134

2.3.4.2	Temps d'écoulement du glycérol entre les électrodes	137
2.3.5	Echauffement du diélectrique . . . . .	139
2.3.5.1	Echauffement homogène . . . . .	141
2.3.5.2	Echauffement hétérogène . . . . .	141
2.4	Procédure d'acquisition . . . . .	143
<b>3</b>	<b>Résultats</b>	<b>147</b>
3.1	Susceptibilité linéaire . . . . .	148
3.1.1	Résultats expérimentaux . . . . .	148
3.1.1.1	Mesures de susceptibilité linéaire en fonction de la température et de la fréquence . . . . .	148
3.1.1.2	Lois de variations des données . . . . .	150
3.1.2	Analyse des données, extraction du nombre de molécules corrélées . . . . .	151
3.1.2.1	Calcul à partir des lois ajustées, comparaison avec la dérivation point par point . . . . .	151
3.1.2.2	Grandeurs thermodynamiques pour le calcul du nombre de molécules corrélées . . . . .	156
3.1.2.3	Croissance du nombre de molécules corrélées dans le glycérol et le propylène carbonate . . . . .	160
3.1.3	Analyse de la croissance de la longueur de corrélation . . . . .	162
3.1.3.1	Comparaison entre les résultats donnés par différentes techniques expérimentales . . . . .	162
3.1.3.2	Comparaison entre différents liquides . . . . .	164

3.1.3.3	Croissance de la longueur de corrélation : lien avec différents modèles théoriques . . . . .	166
3.2	Susceptibilité non-linéaire . . . . .	167
3.2.1	Résultats des mesures . . . . .	167
3.2.1.1	Courant à l'harmonique 3 . . . . .	167
3.2.1.2	Soustraction des parasites à basse fréquence . . . . .	170
3.2.2	Du signal mesuré à la valeur de $N_{corr}$ . . . . .	172
3.2.2.1	Calcul de $\chi_3$ à partir du courant mesuré, calcul du nombre de molécules corrélées . . . . .	172
3.2.2.2	Structure du glycérol et champ local . . . . .	174
3.2.3	Evolution de $\chi_3$ en température et en fréquence . . . . .	179
3.2.3.1	Evolutions en fréquence, comparaison avec différents modèles . . . . .	179
3.2.3.2	Evolution en température . . . . .	188
3.3	Comparaison . . . . .	191
3.3.1	Comparaison des résultats expérimentaux en température et fréquence . . . . .	191
3.3.2	Croissance de $N_{corr}$ et énergie d'activation . . . . .	194
3.3.3	Conclusion sur la mesure d'une longueur de corrélation à la transition vitreuse . . . . .	196
	<b>Conclusion</b>	<b>197</b>

# Remerciements

C'est au moment de quitter le laboratoire où l'on a passé trois années de thèse difficiles et passionnantes que l'on a envie de poser un bilan, scientifique, bien sûr, mais aussi humain, de cette première expérience de recherche. Je voudrais donc remercier ici tous ceux qui ont contribué à rendre mon passage au Service de Physique de l'Etat Condensé aussi enrichissant qu'agréable.

Mon directeur de thèse tout d'abord. Denis L'Hôte a su être à la fois un directeur présent, toujours disponible, toujours attentif aux dernières avancées sur l'expérience et en même temps me laisser l'autonomie de l'organisation de la prise de données et de toute cette gestion quotidienne du projet de thèse. Je voudrais aussi le remercier de sa relecture attentive de mon manuscrit et de nos discussions autour de certaines parties qui m'ont beaucoup poussée à toujours plus approfondir les aspects aussi bien expérimentaux que théoriques de cette thèse.

J'ai eu aussi le plaisir de travailler avec François Ladieu, toujours disponible lui aussi, toujours enthousiaste, jamais découragé même après plusieurs courts-circuits successifs sur nos condensateurs, exigeant toujours plus de l'expérience. Nos discussions de physique mais aussi de philosophie, vont bien sûr me manquer. Coralie Brun qui a démarré sa thèse au moment où je commençais ma troisième année, a su reprendre en main l'expérience mais aussi me faciliter la transition difficile car frustrante de l'expérience à la rédaction. Toujours attentive à me tenir au courant, toujours de bonne humeur, son arrivée dans l'équipe a apporté de nouvelles idées à nos travaux expérimentaux.

J'ai aussi eu la chance de travailler quelques mois avec Saco Nakamae, qui m'a fait découvrir un nouveau domaine, celui des verres de spins et des mesures magnétiques. Saco a aussi été la compagne de bureau idéale, toujours chaleureuse et souriante. L'arrivée d'un autre japonais, Katsuyoshi, il y a un an, m'a donné l'occasion de confronter nos cultures et je le remercie de sa grande curiosité, surtout

pour la gastronomie française.

Le travail de Roland Tourbot sur cette expérience ne doit surtout pas rester dans l'ombre : ses compétences techniques, sa méticulosité, ses notes toujours exhaustives, ses idées toujours inventives pour débloquer les problèmes de cryogénie, de faux contacts et de bruit nous ont été indispensables tout au long de notre travail. En plus de ses compétences, j'ai pu aussi apprécier sa très grande gentillesse. Merci aussi à Gabriel Tourbot, dont les travaux en stage ont bien fait progresser nos échantillons et qui a eu la lourde responsabilité de piloter seul (et avec le sourire) cette expérience difficile pendant que d'autres profitaient de leurs vacances.

Eric Vincent, le chef de service du SPEC doit aussi être remercié ici, tant sa gentillesse, ses conseils et sa vision à long terme des choses m'ont beaucoup appris sur le monde de la recherche, d'aujourd'hui et de demain.

Je voudrais aussi remercier Jean-Philippe Bouchaud, Giulio Biroli, Alexandre Lefèvre, Marco Tarzia, Gilles Tarjus et Thomas Sarlat, les théoriciens qui ont su se rendre disponibles et accessibles pour répondre à nos questions souvent un peu éloignées de leurs préoccupations du moment. Les collaborations menées avec eux, mais aussi avec Ludovic Berthier, Christiane Alba-Simionesco et Cécile Dalle-Ferrier m'ont beaucoup appris.

Un dernier mot enfin pour tous ceux qui m'ont supportée durant ces années, mes parents, mes soeurs, mes colocataires, les amis du SPEC et d'ailleurs, et surtout Olivier, qui a accepté le pari de m'épouser entre la remise de ce manuscrit et la soutenance de ma thèse.

Merci

# Introduction

Même si l'homme sait fabriquer du verre depuis des milliers d'années, le phénomène de transition vitreuse et le ralentissement rapide de la dynamique d'un liquide à l'approche de cette transition sont encore mal compris des physiciens. Or ce phénomène est très courant : il ne concerne pas seulement certains liquides simples (qui formeront les verres structuraux) mais aussi les polymères, les colloïdes, les granulaires dans certaines conditions, les verres ioniques ou métalliques, les verres de spins, certains liquides simples sous confinement (l'eau par exemple) et bien sûr le verre auquel on pense spontanément, le verre de silice qui compose nos vitres. Lors du discours de remise de son prix Nobel en 1977, Anderson présentait la transition vitreuse comme « *The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory.* » [1]. Depuis, les physiciens ont avancé sur de nombreux points mais n'ont pas encore atteint une compréhension globale du phénomène.

Lorsque l'on refroidit un liquide assez rapidement pour former un verre, le liquide va passer sous sa température de cristallisation sans former le cristal. On appelle ce liquide à l'état métastable un liquide surfondu. Plus la température diminue et plus le liquide surfondu devient visqueux jusqu'à devenir solide, formant alors un verre. Savoir si la « transition vitreuse » est ou non une transition de phase est encore une question ouverte.

Beaucoup d'expériences ont été menées avec des techniques adaptées et un grand nombre de faits expérimentaux ont été mis en évidence. De nombreux modèles ont proposé plusieurs approches de la transition vitreuse : les théories des liquides, les verres de spins, la frustration, les modèles hétérogènes... A partir d'un modèle inspiré des hétérogénéités dynamiques, qui modélise le liquide surfondu comme étant composé de zones rapides et de zones lentes, et des développements théoriques autour des fonctions de corrélation à quatre points, J.P. Bouchaud et G. Biroli [2] ont proposé deux méthodes permettant d'accéder à une longueur de corrélation à la transition vitreuse. L'idée est que lorsque la température diminue,

les molécules vont devoir relaxer par paquets dont la taille augmente à l'approche de la transition vitreuse. C'est ce nombre de molécules corrélées que nous avons voulu mesurer. Une des deux méthodes, basée sur la mesure de la réponse linéaire était déjà bien développée au début de cette thèse. L'autre méthode nécessite de mesurer la réponse non linéaire, ici la susceptibilité diélectrique non-linéaire, qui correspond à un signal très faible. Cette thèse a démarré au moment où le dispositif expérimental était presque au point, ce qui m'a permis de réaliser les dernières optimisations, de voir les premiers signaux physiques mesurables et de pouvoir extraire de ces signaux, pour la première fois, le nombre de molécules corrélées.

Cette thèse s'articulera en trois parties. Le premier chapitre sera une longue introduction à la transition vitreuse présentant des faits expérimentaux saillants et les techniques associées, différents modèles et une partie sur les hétérogénéités dynamiques, introduisant ce scénario de la transition vitreuse et les méthodes de mesure de la longueur de corrélation. Ce chapitre s'achèvera par la présentation de quelques expériences sur d'autres systèmes que les liquides surfondus mais dans lesquels se développent des corrélations semblables. Le deuxième chapitre sera axé sur le développement de l'expérience et notamment des condensateurs dans lesquels nous avons placé le liquide surfondu, mais aussi l'électronique de mesure et l'importance du choix des appareils et des circuits utilisés. Ce chapitre s'achèvera par la description de certains phénomènes physiques intervenant dans nos mesures sans être liés aux corrélations à la transition vitreuse. Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus : les mesures du nombre de molécules corrélées via la susceptibilité linéaire et la susceptibilité non linéaire et la comparaison de ces deux résultats.

# Chapitre 1

## Transition vitreuse

Cette première partie dont l'objectif est de présenter le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse, débutera par une introduction sur les caractéristiques principales de la transition vitreuse, qui sera plus particulièrement focalisée sur les verres structuraux. Certains résultats expérimentaux qui ont permis de mieux comprendre cette transition seront présentés ainsi que les techniques utilisées. Ensuite un certain nombre de modèles seront détaillés. Le scénario des hétérogénéités dynamiques sera présenté ensuite ainsi que les fonctions de corrélation et les susceptibilités nécessaires à la mesure de longueurs de corrélation dynamiques. Cette partie s'achèvera par un aperçu des techniques, résultats et modèles sur d'autres systèmes vitreux, plus particulièrement axée sur ces mesures de corrélations dynamiques.

### 1.1 Introduction générale : la transition vitreuse

Ici seront présentés rapidement les principaux faits expérimentaux qui caractérisent la transition vitreuse. Comme c'est la zone dans laquelle nous avons travaillé, les faits présentés concerneront plus particulièrement la zone de température entre la température de fusion  $T_m$  et de transition vitreuse  $T_g$  où le liquide est sur-fondu et où sa dynamique ralentit énormément. Nous décrirons cette transition pour laquelle la structure locale et celle à grande distance ne varient que très peu alors que le temps de relaxation augmente de 12 à 14 ordres de grandeur sur des plages de températures relativement faibles. Puis, le « paradoxe » de cette « tran-

sition » qui n'est pas une transition de phase au sens usuel mais qui pourrait être pilotée néanmoins par une transition sous-jacente que nous ne détectons pas. Seront ensuite mentionnés la fragilité et ses liens avec l'énergie d'activation dans le liquide surfondu, avant de traiter de la phase vitreuse proprement dite et des phénomènes de vieillissement.

### 1.1.1 Ralentissement de la dynamique et structure des liquides surfondus

Lorsque l'on refroidit un liquide, au passage de la température de cristallisation  $T_m$  (pour *melting temperature*), la transition de phase du liquide vers le cristal peut avoir lieu : formation d'un solide cristallin où toutes les molécules sont arrangées suivant un ordre à longue distance. Mais pour certains liquides et dans certaines conditions (refroidissement rapide) il est possible de passer sous la température de cristallisation, en conservant une phase liquide (liquide surfondu) dont la viscosité va progressivement augmenter au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à ce que le liquide se fige et qu'apparaisse un module de cisaillement caractéristique d'un solide. Ceci a lieu à la température de gel vitreux  $T_g$ . Le solide obtenu, le verre, a la même structure que le liquide de départ, avec un ordre à courte distance mais désordonné au delà des premiers voisins. Le verre est un solide métastable, puisque la structure stable est celle du cristal.

Les spectres de neutrons permettent de visualiser la structure locale du liquide et du solide vitreux et donc de suivre l'évolution de la structure au passage de la transition vitreuse (figure 1.1). Sur les spectres des liquides, le premier pic, qui correspond au premier voisin de la molécule prise comme référence, est bien défini, assez fin et intense. Les pics suivants sont beaucoup moins intenses et beaucoup plus larges, ils disparaissent vite en laissant une ligne horizontale. Sur un spectre de solide cristallin, les pics seraient fins, intenses, et nombreux, signe que l'ordre existe à longue portée. Sur le spectre du propylène glycol (figure 1.1) il n'y a pas de différence notable de largeur et d'intensité des pics dans le liquide surfondu et dans le verre, signe que la structure est restée désordonnée lorsque le liquide s'est figé. Ceci est typique de ce qui se passe pour les liquides vitrifiables au passage de la transition vitreuse.

Pour étudier la dynamique, une façon de faire consiste à se placer au vecteur d'onde du pic du premier voisin  $q_0$  et à suivre la relaxation du signal avec le temps. Ceci permet de voir les molécules se décorrélérer au fur et à mesure que le liquide

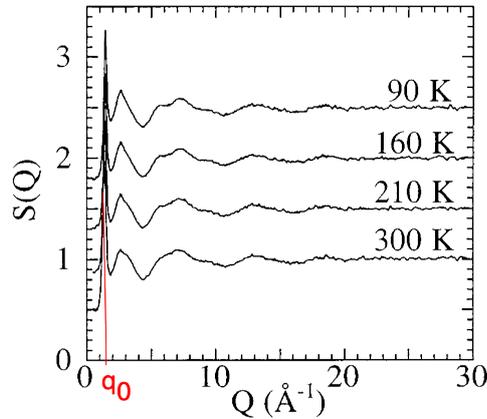


FIGURE 1.1 – Spectre de neutrons de la structure du propylène glycol à différentes températures.  $T_g$  vaut 160 K environ, les courbes correspondent à 300 K au liquide normal, à 210 K au liquide surfondu, à 160 K à la transition vitreuse et à 90 K au verre. Le premier pic à  $q_0$  correspond au premier voisin, bien défini, les pics suivants sont moins fins et moins intenses, signe que l'ordre local laisse place à du désordre à grande distance. On constate ici que la structure ne change quasiment pas au passage de la transition vitreuse. D'après [3]

surfondu relaxe. Sur la figure 1.2 on constate que dans le liquide normal (haute température) la relaxation est exponentielle et très rapide, alors que dans le liquide surfondu (basse température) elle est beaucoup plus lente (remarquer que c'est le  $\log(t)$  qui est porté en abscisse) et comporte trois zones : une première relaxation très rapide des degrés de liberté microscopiques, un plateau, puis une seconde relaxation très lente.

On peut interpréter cette courbe grâce à l'image de la cage [4] : lorsque la température diminue, la densité du liquide augmente et les mouvements des molécules sont de plus en plus entravés par les voisines qui forment une cage autour de la molécule centrale. Le plateau de la courbe 1.2 est appelé relaxation  $\beta$  et correspond à la relaxation de la molécule centrale dans la cage de ses voisines. Sur des temps plus longs, toutes les molécules se déplacent légèrement, ce qui permet à la molécule centrale de sortir de la cage de ses voisines et de sauter dans une autre cage, c'est la relaxation lente dite relaxation  $\alpha$ , qui nécessite donc un mouvement corrélé des voisines pour ouvrir la cage. A partir de ce moment, la molécule est décorrélée de ses anciennes voisines.

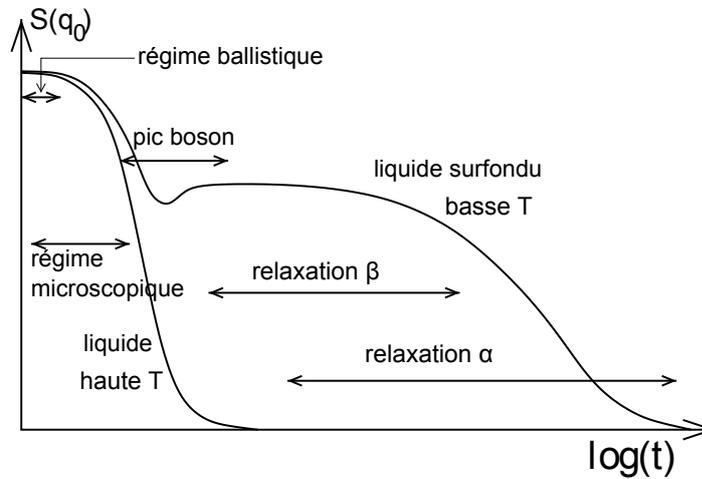


FIGURE 1.2 – Relaxation du pic premier voisin en neutrons pour un liquide au dessus de  $T_m$  et pour un liquide surfondu. Dans le liquide, à haute température, la relaxation est très rapide. Dans le liquide surfondu, il y a plusieurs phénomènes différents : sur le plateau la molécule relaxe dans la cage due à ses voisines, puis aux temps longs, elle sort de cette cage. D’après [4]

### 1.1.2 La transition vitreuse est-elle une transition de phase ?

Dans cette description rapide de la transition vitreuse, il apparaît déjà que ce phénomène est très différent de la transition liquide-solide cristallin. Nous donnerons ici quelques faits expérimentaux qui montrent que cette transition n’est pas une transition de phase usuelle.

Tout d’abord la température de vitrification  $T_g$  est définie empiriquement : c’est la température à laquelle le temps de relaxation  $\tau$  vaut 100 s, ou bien où la viscosité vaut  $10^{12}$  Pa.s. Au delà de 100 s, on considère que l’expérimentateur n’a plus la patience d’attendre que la relaxation vers l’équilibre du liquide surfondu métastable ait lieu et que l’on tombe alors dans un état hors d’équilibre qui est le verre.

De plus, la température  $T_g$  dépend aussi de la vitesse de trempe du liquide (voir figure 1.3). Plus la trempe est rapide et plus les molécules vont relaxer difficilement et donc plus vite le liquide va tomber hors équilibre et devenir un verre. De plus le volume du verre et donc sa structure locale dépendent de la température à laquelle il est tombé hors équilibre. La transition vitreuse et l’état qui apparaît à

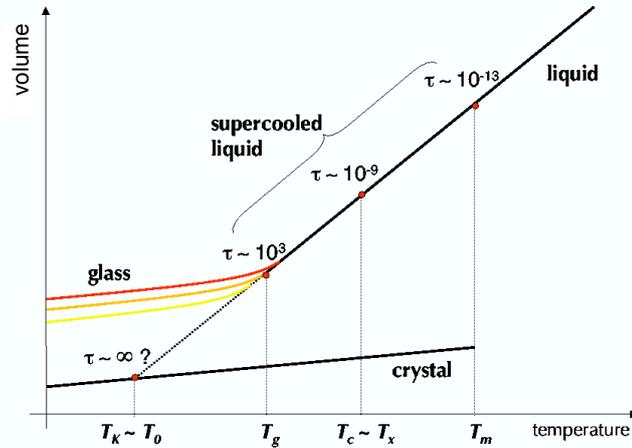


FIGURE 1.3 – Evolution du volume du liquide surfondu, du verre et du cristal lorsque l'on diminue la température. Les différentes courbes concernant le verre correspondent à différentes vitesses de trempe : plus la trempe est rapide plus le volume est grand et  $T_g$  élevée puisque le liquide n'a pas le temps de se réorganiser. D'après [5]

cette transition dépend donc des conditions expérimentales de refroidissement, ce qui n'est pas le cas pour les transitions de phase.

Il a déjà été mentionné qu'à la transition vitreuse le temps de relaxation augmente énormément lorsque la température diminue (voir aussi la figure 1.4). Dans un liquide qui ne vitrifie pas la croissance du temps de relaxation est due au fait que le mouvement des particules ralentit par manque d'énergie thermique et on a une croissance de  $\tau$  en  $\exp(E_a/(k_B T))$  avec  $E_a$  l'énergie d'activation. Sur la figure 1.4, on constate que les temps croissent beaucoup plus rapidement que l'indique cette relation. Cette « divergence » du temps de relaxation rappelle le ralentissement critique des transitions de phase du second ordre. Mais il a lieu sur un intervalle de température beaucoup plus large que celui observé dans les transitions du second ordre, ce qui laisse à penser que la transition du second ordre n'est peut-être pas le bon modèle pour comprendre la transition vitreuse.

A la transition vitreuse, les propriétés de la dynamique du liquide surfondu évoluent donc très vite. Qu'en est-il des propriétés thermodynamiques et structurales ? Elles évoluent aussi mais beaucoup plus lentement. La structure locale varie peu, nous l'avons déjà montré. Certaines grandeurs thermodynamiques présentent

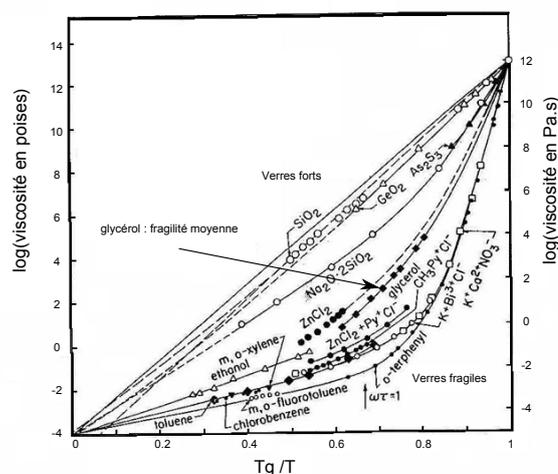


FIGURE 1.4 – Graphique dit diagramme d'Angell représentant les viscosités (directement proportionnelles aux temps de relaxation) de différents liquides surfondus en fonction de  $T_g/T$ . Dans ce diagramme les processus activés sont représentés par une droite (la silice,  $\text{SiO}_2$ , par exemple), ce sont les liquides dits forts. Dans ce diagramme, les courbes des autres liquides ont des pentes qui varient avec la température et sont dits fragiles. D'après [6].

un changement brusque d'évolution à la transition vitreuse : la chaleur spécifique présente un saut par exemple (voir figure 1.8), qui indique la présence d'une chaleur latente. Lorsque l'on étudie les fonctions de corrélation statiques ou dynamiques à deux points, il n'y a aucun signe de divergence d'une longueur de corrélation qui pourrait induire cette divergence du temps de relaxation (voir paragraphe 1.4). L'interprétation de la transition vitreuse en terme de transition de phase est donc difficile.

### 1.1.3 Fragilité, énergie d'activation et coopérativité

Si on compare la dynamique de différents verres en représentant le temps de relaxation (ou la viscosité qui lui est directement proportionnelle, voir partie 1.6) en fonction du rapport  $T_g/T$ , on obtient le graphique de la figure 1.4 dit diagramme d'Angell [6].

Les liquides présentés dans ce diagramme ont deux comportements différents :  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  sont représentés par des droites, ce qui signifie que leur dynamique

suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \text{ ou } \eta(T) = \eta_0 e^{E_a/k_B T} \quad (1.1)$$

avec  $\tau$  le temps de relaxation,  $\tau_0$  le temps de vibration microscopique,  $\eta$  la viscosité,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $E_a$  l'énergie d'activation qui correspond à la barrière d'énergie à franchir pour qu'un atome ou une molécule relaxe. Dans le cas de ces liquides dits forts, l'énergie d'activation (proportionnelle à la pente locale des courbes dans le diagramme d'Angell) est indépendante de la température.

Les autres liquides, dits fragiles, ont une pente dans le diagramme d'Angell qui augmente quand la température diminue. Par analogie avec le cas des liquides forts, on peut écrire :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{E_a(T)/k_B T}. \quad (1.2)$$

Dans ce cas, l'énergie d'activation augmente quand la température diminue. On quantifie le caractère plus ou moins fragile d'un liquide vitrifiable, c'est à dire la dépendance plus ou moins marquée de l'énergie d'activation avec la température, par une grandeur  $m$  appelée fragilité du verre :

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (1.3)$$

Les valeurs de la fragilité vont au delà de 100 pour les liquides très fragiles. Lors de nos expériences, nous avons travaillé avec du glycérol, qui a une fragilité moyenne de 56.

En quelques mots pourquoi l'énergie d'activation augmente-t-elle avec la température ? Considérons l'image des cages de la partie précédente : quand la température diminue, chaque molécule est de plus en plus bloquée par la cage de ses voisines et pour pouvoir sortir de la cage il faut que les voisines se déplacent avec la molécule centrale pour que la cage puisse s'ouvrir. A basse température il faut donc déplacer des « paquets » de molécules corrélées de plus en plus gros, et qui nécessitent donc de plus en plus d'énergie pour franchir la barrière et relaxer. Ceci nécessite donc de plus en plus de temps. Cette image de zones corrélées a été particulièrement fructueuse pour avancer dans la modélisation de la transition vitreuse.

Nous reviendrons de manière plus détaillée par la suite sur ces notions de mouvements coopératifs puisque l'objectif de cette thèse était de mesurer la taille de ces « paquets » de molécules corrélées et son évolution avec la température.

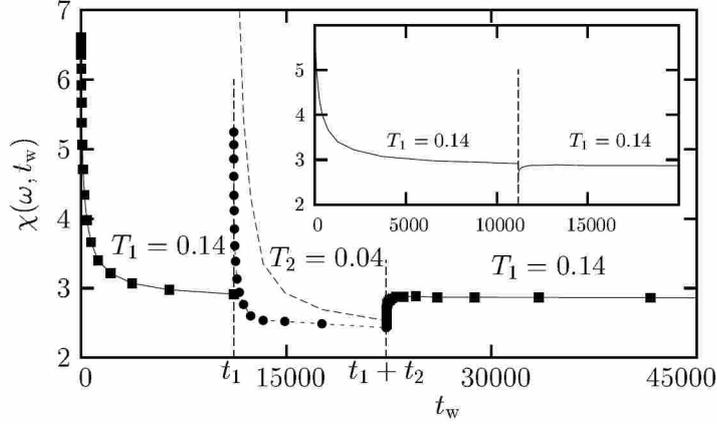


FIGURE 1.5 – Effets de rajeunissement et mémoire dans une simulation numérique d'un verre de spins d'Heisenberg en dimension 3. Un premier vieillissement entre 0 et  $t_1$  permet au système de relaxer. En  $t_1$ , la température baisse et le système rajeunit, c'est à dire retrouve une susceptibilité haute, puis recommence à vieillir. En  $t_1 + t_2$  la température reprend sa première valeur et le système se comporte alors comme s'il ne s'était rien passé entre  $t_1$  et  $t_1 + t_2$ , c'est l'effet mémoire. D'après [9].

### 1.1.4 Le verre : vieillissement, rajeunissement et mémoire

Lorsque la température devient inférieure à  $T_g$ , le liquide surfondu devient un verre : les molécules ne relaxent plus sur le temps expérimental et le système est alors hors d'équilibre. Beaucoup de travaux ont été effectués sur le verre mais sa compréhension reste encore un défi.

Dans le verre, ce n'est plus seulement la température du verre ou la fréquence sondée qui déterminent la réponse mais aussi l'âge du système, c'est à dire le temps écoulé depuis la mise hors équilibre. Pour connaître cet âge précisément, le protocole expérimental habituel consiste donc à partir d'un état d'équilibre au dessus de  $T_g$  et à tremper le système le plus vite possible à basse température, ce qui définit l'instant  $t_w = 0$  ( $t_w$  : *waiting time*). Ensuite le système va relaxer vers l'équilibre inaccessible aux temps d'attente expérimentaux, et toute mesure va dépendre de  $t_w$  : la relaxation ralentit au fur et à mesure que  $t_w$  augmente. Au début les molécules peuvent encore bouger rapidement mais ensuite la dynamique ralentit de plus en plus [7, 8].

Dans le cas des verres de spins, mais aussi des polymères et des verres struc-

turaux, des phénomènes de mémoire et de rajeunissement ont pu être mesurés : si on laisse vieillir le système à une certaine température  $T_1$  pendant un temps  $t_1$ , il relaxe et sa dynamique ralentit. Si on diminue la température, la dynamique réaccélère et la relaxation repart comme si la première relaxation n'avait pas eu lieu. C'est le rajeunissement : le système semble avoir « oublié » qu'il avait déjà vieilli. Au bout d'un temps  $t_2$  si on retourne à  $T_1$  le vieillissement reprend comme si le système avait passé le temps  $t_2$  à  $T_1$  sans passage par  $T_2$ , dans la continuation de la première étape et comme si la seconde n'avait pas eu lieu. C'est l'effet de mémoire. Dans cette thèse, nous n'avons pas étudié la phase vitreuse dans les verres structuraux, plus difficilement accessible expérimentalement car nécessitant la maîtrise de plus de paramètres que l'étude des liquides surfondus.

## 1.2 Phénoménologie des liquides surfondus et techniques expérimentales

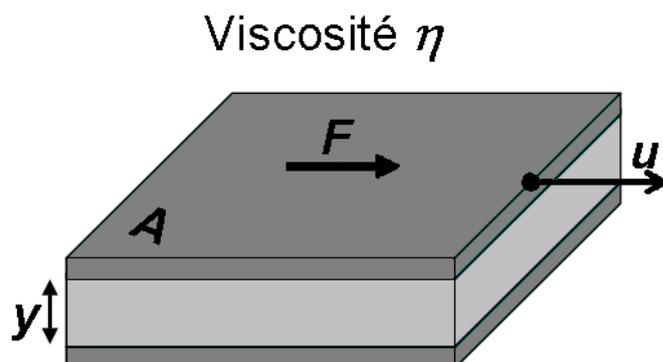
Dans cette partie consacrée à la phénoménologie des liquides surfondus, nous décrirons d'abord le ralentissement vitreux, puis les données accessibles par les techniques de mesures diélectriques, qui sont celles que nous avons utilisées. Ensuite, nous présenterons différentes techniques et des résultats qui prouvent le caractère hétérogène de la dynamique.

### 1.2.1 Le ralentissement vitreux

Ici sera présenté le ralentissement à la transition vitreuse, mesuré par rhéologie, puis les mesures thermodynamiques comme la chaleur spécifique et le « paradoxe » que ces mesures posent. Cette partie s'achèvera par des questions théoriques posées par les différentes approches de la variation du temps de relaxation avec la température.

#### 1.2.1.1 Ralentissement de la dynamique et mesures de viscosité

Il existe différents types de viscosimètres, mais le principe de fonctionnement est toujours le même : le liquide est cisailé entre deux plaques planes (voir figure 1.6) ou cylindriques qui se déplacent l'une par rapport à l'autre. En appliquant



$$\frac{1}{u} = \eta \frac{A}{F y} \propto \tau$$

FIGURE 1.6 – Mesure de viscosité : la plaque inférieure est fixe, on applique une force  $F$  à la plaque supérieure qui glisse à une vitesse  $u$  et cisaille le liquide. La mesure de  $u$  donne accès à la viscosité  $\eta$  du liquide.

une force connue et en mesurant la vitesse de la plaque mobile (ou l'inverse, ou bien en mesurant un couple si c'est une pièce qui tourne) on peut mesurer  $\eta$  la viscosité. Ceci suppose que le liquide mouille parfaitement la surface des plaques (c'est à dire qu'il ne glisse pas sur la paroi et que sa vitesse tangente à la paroi  $y$  soit nulle). Pour le dispositif présenté figure 1.6, la viscosité  $\eta$  peut se calculer à partir de la mesure de la vitesse  $u$  de la plaque :

$$\frac{1}{u} = \eta \frac{A}{F y}, \quad (1.4)$$

avec  $A$  la surface de chaque plaque,  $F$  la force appliquée et  $y$  l'épaisseur de la couche cisailée.

La viscosité ainsi mesurée est proportionnelle au temps de relaxation via  $G_\infty$  le module de cisaillement instantané (élastique) :  $\eta = G_\infty \tau$ . Une comparaison entre les temps de relaxation obtenus par différentes techniques et la mesure de la viscosité dans la *m*-toluidine est présentée à la figure 1.7 [10]. Si on cisaille le liquide surfondu avec un temps de cisaillement supérieur ou de l'ordre de  $\tau$ , le liquide va couler. Sur des temps beaucoup plus courts que  $\tau$ , le liquide surfondu se comporte comme un solide, puisque les molécules n'ont pas le temps de se déplacer.

Ayant déjà présenté le diagramme dit d'Angell à la figure 1.4, nous n'appro-

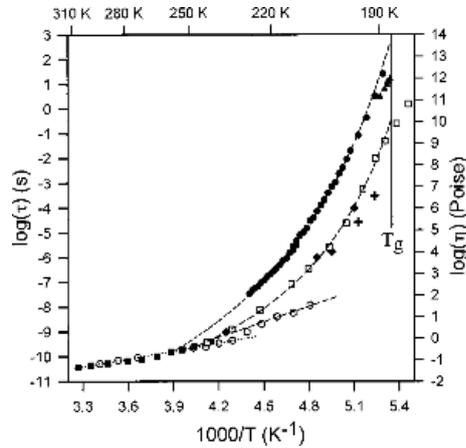


FIGURE 1.7 – Temps de relaxation (à gauche) et viscosité (à droite) en fonction de la température pour la *m*-toluidine. Les carrés (ouverts ou fermés) représentent la viscosité, les triangles les mesures calorimétriques, les cercles les mesures diélectriques, les losanges les données de RMN et les hexagones la diffusion de la lumière. D’après [10]

fondirons pas plus ici les différentes informations que l’on peut extraire de mesures de viscosité telles que la fragilité, l’énergie d’activation...

### 1.2.1.2 Chaleur spécifique et paradoxe de Kauzmann

Les mesures effectuées dans les liquides surfondus de l’évolution avec la température de différentes grandeurs thermodynamiques comme la densité, la chaleur spécifique, l’enthalpie... montrent une évolution lente de ces grandeurs à l’approche de la transition vitreuse (dans le liquide surfondu). En intégrant la chaleur spécifique (à pression constante par exemple)  $C_P$ , Kauzmann a calculé l’entropie d’excès du liquide surfondu par rapport au cristal en 1948 [11] par les relations usuelles :

$$\Delta S = S_{liq} - S_{crist}, \quad (1.5)$$

que l’on peut relier à la chaleur spécifique par :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_p(T)}{T}. \quad (1.6)$$

Il est possible de prendre comme température de référence la température de fusion  $T_m$  pour laquelle l’entropie du cristal peut être calculée à partir de mesures de

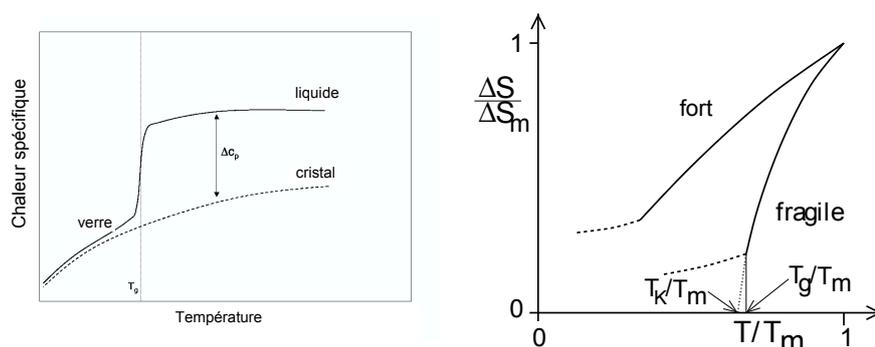


FIGURE 1.8 – Représentations schématiques de la dépendance en température de la chaleur spécifique à gauche et de  $\Delta S$  du liquide normalisée à celle du cristal à droite. Remarquer à droite que dans le cas d'un liquide fragile, si on extrapole  $\Delta S$  cette grandeur semble s'annuler à une température finie : la température de Kauzmann  $T_K$ . D'après [4]

chaleur spécifique du cristal entre  $T = 0$  et  $T_m$ . L'entropie du liquide à  $T_m$  est la somme de l'entropie du cristal et de l'entropie de fusion. Les variations de  $C_p$  et de  $\Delta S$  sont présentées figure 1.8.

A gauche de la figure 1.8, on constate que la chaleur spécifique présente un saut lorsque le liquide vitrifie et quitte l'état d'équilibre à  $T_g$ . Ceci correspond à un changement de pente de l'entropie à la transition vitreuse. A droite, l'entropie décroît lorsque la température diminue. Pour le liquide fort, si la décroissance de l'entropie est extrapolée à basse température, l'entropie s'annule à température nulle. Ce n'est pas le cas pour les liquides fragiles, l'entropie semble s'annuler à une température,  $T_K$ , strictement positive. Dans ce cas, l'entropie du liquide surfondu désordonné devient inférieure à celle du cristal ordonné pour  $T < T_K$ . Ce phénomène est appelé crise de l'entropie ou paradoxe du Kauzmann.

Que signifie ceci ? Dans le liquide comme dans le cristal, l'entropie est la somme d'un terme dû aux degrés de liberté de vibrations et d'un terme dû à ceux de configuration. Si  $\Delta S = 0$  et en admettant que l'entropie de vibration est la même dans le cristal et dans le liquide alors les entropies de configuration du liquide et du cristal sont égales. Le résultat paradoxal est que l'entropie configurationnelle du liquide est nulle comme celle du cristal puisque dans le cristal (idéal) il n'y a qu'un seul état possible (mais plusieurs configurations dans cet état). En dessous de  $T_K$  le liquide ne pourrait plus couler faute d'états accessibles. Il y aurait donc une transition thermodynamique à  $T_K$ . En pratique,  $T_g$  intervient avant  $T_K$ , empêchant

d'accéder aux valeurs de l'entropie du liquide surfondu.  $T_K$  n'est pas accessible expérimentalement [5], puisque les temps de relaxation sont beaucoup trop longs à cette température pour que le liquide reste à l'équilibre. Mais cette annulation de l'entropie d'excès à  $T_K$  pourrait aussi n'être qu'apparente puisqu'il a été montré que dans un système avec des interactions à longue portée, l'existence d'un verre implique l'existence d'un nombre exponentiellement grand d'états vitreux [4]. Dans les sphères dures, les simulations numériques n'ont pas montré d'annulation de l'entropie configurationnelle. D'autre part, il n'est pas prouvé que l'entropie de vibration du liquide soit égale à celle du cristal, des expériences récentes de mesures de vitesse du son tendant plutôt à prouver le contraire [12, 13].

L'idée d'une transition thermodynamique sous-jacente à la transition vitreuse est assez séduisante, mais telle qu'elle est posée ici, elle est associée au paradoxe de Kauzmann. En pratique, ce paradoxe n'en est pas un puisque de nombreuses données tendent à montrer que l'entropie du liquide surfondu ne devient pas inférieure à celle du verre.

### 1.2.1.3 Variations de $\tau(T)$ : quelles lois pour quels phénomènes physiques ?

Une des questions posées par la transition vitreuse est de savoir quelles lois utiliser pour rendre compte des évolutions en temps de certaines grandeurs et notamment du temps de relaxation  $\tau$ . La difficulté réside dans le fait que la température varie assez peu (de l'ordre de 50 %) alors que  $\tau$  varie de 12 à 14 ordres de grandeur. Il est donc possible, à partir de modèles différents contenant des hypothèses physiques différentes, de trouver des lois aux expressions variées mais qui s'ajustent toutes bien aux données.

A haute température, avant que le ralentissement vitreux se mette en place, la loi d'Arrhénius permet de rendre compte des variations de  $\tau$  :

$$\tau = \tau_0 e^{-E_a/k_B T}. \quad (1.7)$$

Cette loi ne prévoit pas de divergence de  $\tau$ . Pour les liquides fragiles un peu au dessus de  $T_g$  elle n'est plus valable car l'activation simple ne suffit plus à décrire ce qui s'y passe (voir à la figure 1.4 le diagramme d'Angell). La figure 1.9 présente des ajustements de différentes lois, dont celle d'Arrhénius sur des temps de relaxation du salol [14] et on y constate que la loi d'Arrhénius ne rend bien compte de l'évolution de  $\tau(T)$  qu'à très haute température, là où les phénomènes vitreux ne se développent pas encore.

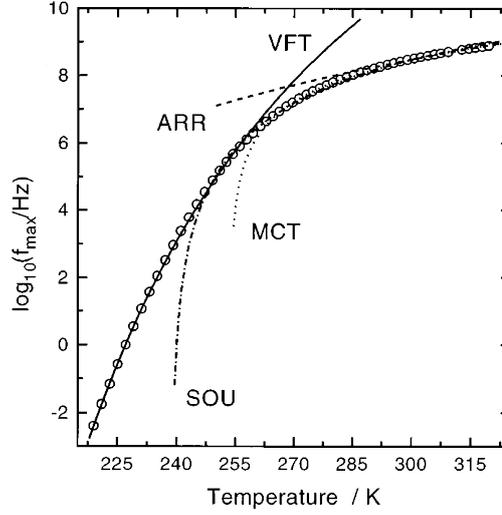


FIGURE 1.9 – Evolution du temps de relaxation en fonction de la température pour un liquide surfondu simple, le salol. Différentes lois sont ajustées sur la courbe, loi d'Arrhénius (ARR), loi issue de la théorie de couplage de mode (MCT), loi de Souletie et Bertrand (SOU) et loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). D'après [14]

A haute température, la théorie de couplage de modes (MCT, voir paragraphe 1.3.4) prévoit une divergence en loi de puissance de  $\tau$  :

$$\tau \propto \frac{1}{(T - T_{MCT})^\gamma} \text{ avec } \gamma > 0. \quad (1.8)$$

Cette divergence a lieu à  $T_{MCT} \approx 254$  K pour le salol [14] (si on ajuste la loi entre 270 et 320 K) alors qu'à cette température aucune divergence de  $\tau$  n'est visible sur les données expérimentales ( $T_g$  vaut 220 K d'après la figure 1.9). L'atout principal de cette loi MCT est qu'elle se base sur un modèle théorique microscopique issu des théories des liquides. Mais ce modèle n'est valable que dans la zone où le liquide surfondu est encore très mobile et ceci est cohérent avec le décrochage du fit MCT par rapport à la courbe expérimentale sur la figure 1.9.

La figure 1.9 présente une autre loi, la loi de Souletie et Bertrand (SOU) :

$$\tau \propto \left( \frac{T}{(T - T_c)} \right)^\gamma \text{ avec } \gamma > 0. \quad (1.9)$$

qui elle aussi rend mieux compte des hautes températures.

La loi la plus utilisée à moyenne et basse température, dans la zone où le liquide

devient vraiment visqueux, est la loi de Vogel, Fulcher et Tammann (VFT) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right). \quad (1.10)$$

Cette loi diverge à une température  $T_0$  non nulle, inférieure à  $T_g$  : 141 K pour le salol. On constate sur la figure 1.9 qu'elle couvre tout le domaine basse température même dans la zone où la MCT ne s'applique plus. Le paramètre  $A/T_0$  peut être relié à la fragilité : plus il est petit, plus le liquide est fragile. L'origine physique de cette loi n'est pas claire, même si  $T_0$  et  $T_K$  (la température de Kauzmann) ont souvent des valeurs proches. Il n'y a pas de fondement théorique à cette expression mais elle permet un ajustement simple et souvent précis sur les données.

Il n'existe donc pas à ce jour de loi pour la variation de  $\tau(T)$  qui s'ajuste bien sur toute la gamme expérimentale de la zone haute température où le liquide est simple à la zone près de  $T_g$  où se développe le ralentissement vitreux et qui soit basée sur un modèle théorique précis. Trouver une telle loi permettrait pourtant peut-être de mieux comprendre le ralentissement vitreux. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter des mesures de  $\tau_\alpha$  obtenues par susceptibilité diélectrique.

### 1.2.2 Mesures de susceptibilité diélectrique

Parmi les liquides vitrifiables, beaucoup sont constitués de molécules possédant un moment dipolaire permanent ou qui sont polarisables. La mesure de la réponse d'un liquide à un champ électrique a donc été abondamment étudiée et a apporté de nombreux éléments utiles à la compréhension de la transition vitreuse. L'échantillon est soumis à un champ électrique alternatif et on mesure la réponse à travers la polarisation (par exemple à partir du courant électrique dans les expériences de capacitométrie à basse fréquence).

Cette technique permet de sonder la dynamique des molécules si celle-ci implique des réorientations des moments dipolaires ou des déplacements ioniques. Le champ oscillant dans le temps, les dipôles ou les charges relaxeront en suivant plus ou moins les variations du champ en fonction de leur environnement.

L'avantage de la spectroscopie diélectrique est qu'elle donne accès à une large gamme de fréquences permettant de suivre la dynamique depuis le liquide simple jusqu'à la transition vitreuse.

### 1.2.2.1 Mesures diélectriques et temps de relaxation

Nous allons ici traiter plus particulièrement le cas des liquides surfondus (verres structuraux au dessus de  $T_g$ ), sans mentionner les polymères, ni les liquides ioniques. Dans le cas le plus simple (à basse fréquence), le liquide surfondu est placé entre les deux électrodes d'un condensateur. Un champ électrique  $\vec{E}$  alternatif est appliqué aux bornes du condensateur. La réponse au champ électrique est le déplacement diélectrique :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(T) \vec{E} \quad (1.11)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\varepsilon(T)$  la constante diélectrique (complexe) du liquide qui dépend de la température, plus fortement à l'approche de la transition vitreuse, et se décompose usuellement en une partie réelle  $\varepsilon'$  et une partie imaginaire  $\varepsilon''$  avec  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . La partie imaginaire est liée à l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon.

La polarisation induite par le champ s'écrit  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_1(T) \vec{E}$  avec  $\varepsilon(T) = 1 + \chi_1(T)$ . Dans la suite, on décomposera  $\vec{P}$  en puissances de  $\vec{E}$  :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left( \chi_1 \vec{E} + \chi_3 \vec{E}^3 + \chi_5 \vec{E}^5 + \dots \right), \quad (1.12)$$

les termes de degrés pairs étant nuls pour raison de symétrie. Sauf dans le cas de champs forts ou de recherche spécifique de termes non-linéaires, tous les termes de degrés supérieurs à un seront considérés comme négligeables devant le terme linéaire.

Une mesure diélectrique consiste à prendre un échantillon thermalisé à température  $T$ , à lui appliquer le champ  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$  pendant un temps assez long pour être en régime continu et mesurer la réponse en balayant la pulsation  $\omega = 2\pi f$  avec  $f$  la fréquence. L'écart entre  $T$  et  $T_g$  fixe la gamme de fréquence intéressante et donc la technique à utiliser [15].

A basse fréquence, entre la fraction de Hertz et environ 10 MHz, les techniques standard de détection synchrone permettent une mesure directe. C'est ce que nous avons utilisé. A très basse fréquence, il faut effectuer des mesures temporelles : après avoir appliqué une impulsion courte ou un échelon de tension au diélectrique, on mesure l'évolution de la tension avec le temps. Sa transformée de Fourier redonne une variation en fréquence assez précise. Nous détaillerons dans la partie suivante les mesures à haute fréquence, au dessus de 10 MHz.

La figure 1.11 présente des mesures que nous avons réalisées sur le glycérol [16],

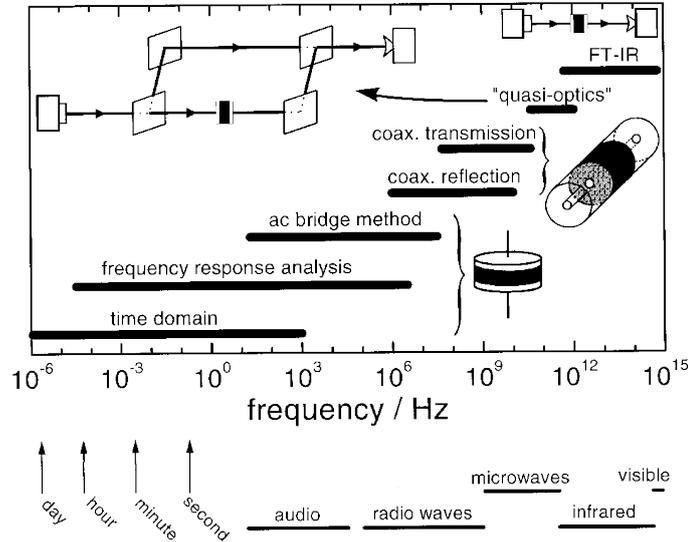


FIGURE 1.10 – Vue d’ensemble des techniques expérimentales utilisées en spectroscopie diélectrique pour les différentes gammes en fréquence. Les géométries schématiques des montages des spectromètres sont indiquées sur les schémas avec l’échantillon en noir. D’après [15]

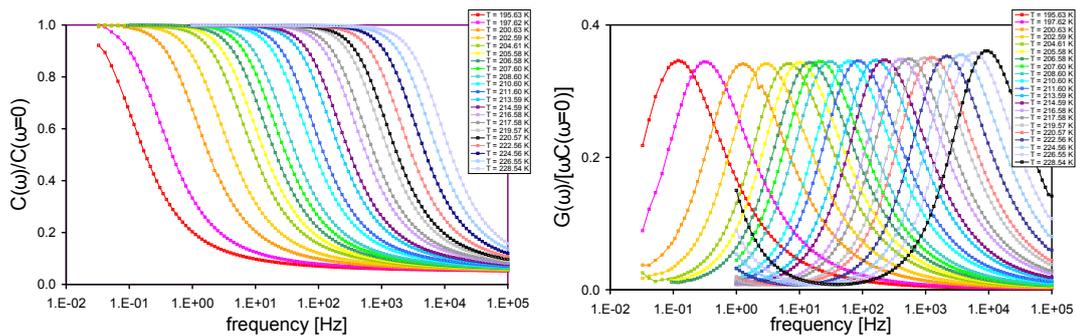


FIGURE 1.11 – Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du glycérol à différentes températures. Cette constante diélectrique est normalisée par rapport à la valeur de  $\epsilon'$  sur le plateau basse fréquence.

dont le comportement est typique de ce qui se passe dans les liquides surfondus. La partie réelle présente un plateau basse fréquence suivi d'une décroissance rapide et d'un second plateau. Cette décroissance correspond au pic de la partie imaginaire et a lieu autour de la fréquence notée  $f_\alpha = 1/\tau_\alpha$  car correspondant à la relaxation  $\alpha$  c'est à dire à l'ouverture de la cage. Cette relaxation  $\alpha$  se décale vers les basses fréquences quand la température diminue. Dans certains liquides, le pic  $\alpha$  est suivi à droite d'une ou plusieurs bosses plus ou moins marquées ou d'un épaulement, absents ici, qui correspondent à la relaxation  $\beta$  (voir au paragraphe suivant). Ce qui est visible sur le glycérol, c'est l'aile de la courbe : un autre phénomène s'ajoute au pic  $\alpha$  à partir de  $20 \tau_\alpha$ . L'origine microscopique de cette aile n'est pas parfaitement connue [15].

Sur les courbes à haute température, on voit une variation en  $1/\omega$  à basse fréquence, par exemple à la figure 1.11 à 226,55 K et 228,54 K, qui correspond à la présence d'ions dans le glycérol (voir partie 2.3.2).

Si on normalise ces courbes par rapport à  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(\omega = 0) - \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$ , et que l'on exprime toutes les fréquences par rapport à  $\omega\tau_\alpha(T)$ , les courbes se superposent sur une seule tant que l'on reste dans un certain intervalle en température au dessus de  $T_g$ . En dessous de  $T_g$ , il n'est plus évident que la superposition temps - température soit encore valable [4].

La mesure diélectrique nous a permis de sonder plus particulièrement la zone de la relaxation  $\alpha$ . Différentes fonctions peuvent s'ajuster sur ces données (voir partie 1.2.1.3) et donnent des temps de relaxation de l'ordre de  $\tau_\alpha$ . Il est donc possible, entre autres, de suivre l'évolution de  $\tau_\alpha$  grâce à cette technique.

### 1.2.2.2 Mesures diélectriques hautes fréquences

Au dessus du mégahertz, les mesures nécessitent des techniques différentes. Entre 1 MHz et 10 GHz environ, l'échantillon est connecté à l'extrémité d'une ligne coaxiale (voir figure 1.10) et on mesure son coefficient de réflexion complexe. Ceci nécessite une bonne calibration de la ligne coaxiale et des connecteurs [17]. Jusqu'à environ 40 GHz, l'échantillon est utilisé comme isolant du coaxial, placé entre l'âme et la masse. On mesure alors la transmission de la ligne [18]. Pour aller encore au delà en fréquence, il faut faire interférer les ondes électromagnétiques comme en optique mais ces mesures deviennent alors très délicates.

Après le pic  $\alpha$ , l'aile qui suit ou l'éventuel pic  $\beta$ , on observe un minimum de

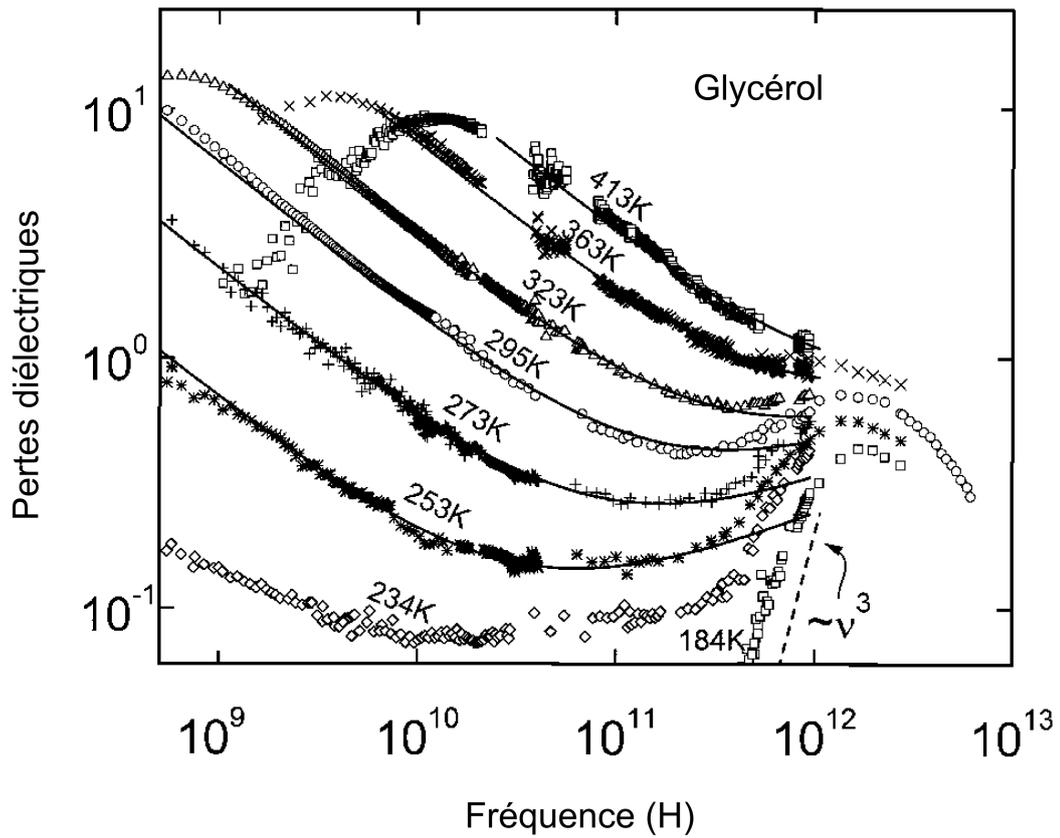


FIGURE 1.12 – Partie imaginaire normalisée de la constante diélectrique du glycérol à différentes températures et à haute fréquence. Entre  $10^9$  et  $10^{10}$  Hz, on voit le pic  $\alpha$  puis l'aile  $\beta$  (sur d'autres liquides on pourrait voir le pic  $\beta$ ). Autour de  $10^{12}$  Hz on trouve le pic boson. D'après [15]

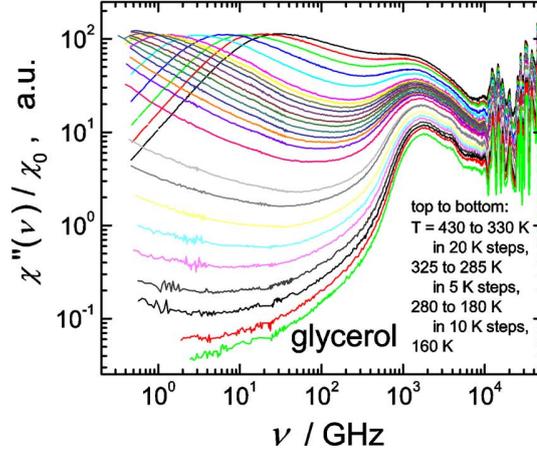


FIGURE 1.13 – Partie imaginaire normalisée de la susceptibilité obtenue par diffusion de la lumière sur du glycérol, entre 430 et 180 K. Pour le glycérol  $T_g = 190$  K. On retrouve le pic  $\alpha$  à basse fréquence, l’aile  $\beta$  et le pic boson dont la fréquence varie peu avec la température. D’après [20, 21]

$\varepsilon''$  (voir figure 1.12) qui n’est pas une simple intersection entre deux régimes (les relaxations lentes d’une part et le pic très haute fréquence d’autre part) mais dont l’origine est encore peu claire [19]. Le pic vers  $10^{12}$  Hz est appelé pic boson et a d’abord été observé par diffusion de neutrons. Ce pic, caractéristique des liquides vitrifiables varie peu en fréquence avec la température.

On retrouve les mêmes variations de  $\chi_q''(\omega)$  (pour un vecteur d’onde de diffusion  $q$  fixé) par diffusion de la lumière [20, 21, 22], comme le montre la figure 1.13. Une technique souvent utilisée consiste à éclairer l’échantillon de liquide surfondu avec un laser polarisé et à mesurer les interférences de ce signal laser avec le signal (rétro) diffusé dans un interféromètre de Fabry-Perot, qui permet de sélectionner la fréquence sondée. On obtient après déconvolution de la réponse spectrale du montage, la courbe typique de la figure 1.13 [20, 21], qui donne la partie imaginaire de la susceptibilité à vecteur d’onde fixé  $\chi_q''(\omega)$  sur le glycérol. Le pic boson s’observe autour de 1 THz, et sa position ne varie pas avec la température. On retrouve le minimum de  $\chi_q''(\omega)$  pour  $\omega = \omega_{\min}$  dû à la relaxation  $\beta$  [22, 23], puis le pic  $\alpha$ , visible dans cette gamme de fréquence, uniquement sur les données hautes températures. Les résultats obtenus avec la diffusion de neutrons donnent aussi accès à cette dynamique rapide [24, 25].

Ces mesures hautes fréquences donnent accès à la dynamique rapide des li-

quides surfondus et cette gamme de fréquences est particulièrement intéressante puisque ces mesures peuvent être comparées aux prédictions de la théorie de couplage de modes (partie 1.3.4). Cette théorie [23] prévoit l'existence du pic boson, son indépendance vis-à-vis de la température; le minimum de  $\chi_q''(\omega)$  et sa forme, l'évolution de  $\omega_{\min}$  et la forme du pic  $\alpha$  jusqu'à  $T_c$ , la température de transition de couplage de mode où  $\tau_\alpha$  est censé diverger. A cette température, aucun changement notable ne peut être repéré dans la dynamique.  $T_c$  elle-même n'est pas facile à déterminer à partir des données haute température et varie entre 200 K et 310 K pour le glycérol selon les auteurs (d'après [20]) et les séries de données. La question de la comparaison des différentes données haute fréquence obtenues pour différentes techniques entre elles est encore ouverte, tout comme la comparaison à la MCT [20].

### 1.2.2.3 Mesures diélectriques à haute pression

Diminuer la température n'est pas la seule manière d'initier la transition vitreuse. Des mesures de susceptibilité diélectrique menées à température constante en augmentant la pression montrent aussi un ralentissement de la dynamique (figure 1.14) Une pression connue est appliquée à un liquide qui transmet alors cette pression à une cellule contenant l'échantillon et formant un condensateur. La cellule doit être thermostatée.

Lorsque la pression augmente, la relaxation ralentit et  $\tau_\alpha$  augmente. Ces effets sont plus importants sur certains liquides comme le propylène carbonate que sur d'autres comme le glycérol. On peut ajuster sur ces données une loi ressemblant à la loi VFT qui donne  $\tau_\alpha$  ou  $f_\alpha$  en fonction de  $T$  mais ceci pour la pression :

$$f_\alpha(P) = f_T \exp\left(\frac{-AP}{P_0 - P}\right) \quad (1.13)$$

avec  $A$  et  $P_0$  des constantes et  $f_T$  qui est  $f_\alpha(T)$  à la pression atmosphérique. Avec les données de la figure 1.14, en variant la pression à température constante (200 K) supérieure à  $T_g$ , on trouve une pression  $P_g \approx 540$  MPa qui est la pression à laquelle  $\tau_\alpha = 100$  s [26] ( $T_g = 165$  K à la pression atmosphérique) pour le propylène carbonate. Pour le glycérol, à 240 K ( $T_g = 190$  K à la pression atmosphérique) et à 700 MPa,  $P_g$  est loin d'être atteinte puisque  $f_\alpha$  vaut encore quelques centaines de Hertz.

Ces données peuvent aussi être superposées les unes aux autres en normalisant les fréquences par rapport à  $f_\alpha$  pour chaque liquide. Pour un même liquide et

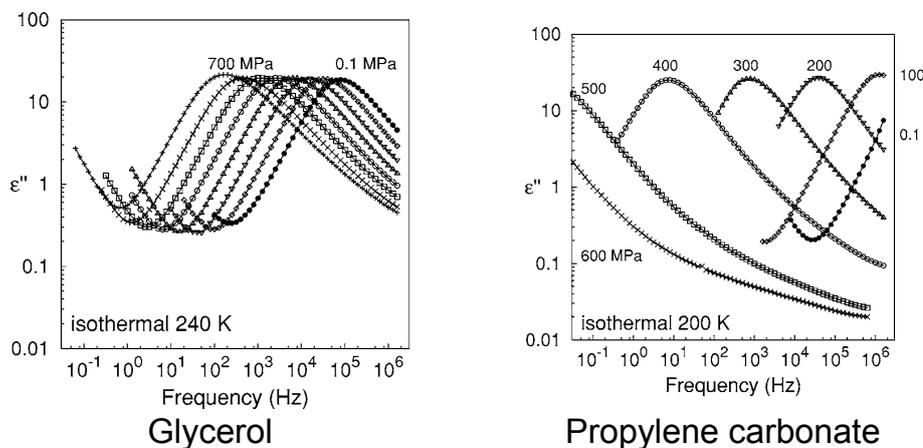


FIGURE 1.14 – Partie imaginaire normalisée de la constante diélectrique du glycérol à gauche ( $T = 240$  K,  $T_g = 191$  K) et du propylène carbonate ( $T = 200$  K,  $T_g = 150$  K) à droite pour différentes pressions, en fonction de la fréquence. L’influence de la pression sur le pic  $\alpha$  est beaucoup plus forte sur le propylène carbonate. D’après [26]

une même température, les courbes en pression se superposent parfaitement sauf à droite du pic, dans la partie qui correspond à la relaxation  $\beta$  où elles se superposent plus ou moins bien selon les liquides [26].

L’origine microscopique de ce comportement en pression ne fait pas encore l’objet d’un consensus : il est difficile de savoir si c’est l’augmentation de la densité qui bloque la relaxation comme dans la transition de jamming des colloïdes et granulaires, et donc si un nouvel effet apparaît ; ou si c’est toujours l’effet de la température qui est majoritaire et qu’alors la variation de densité serait un terme du deuxième ordre dans  $\partial \ln(\tau_\alpha) / \partial T|_P$  [27, 28].

#### 1.2.2.4 Mesures diélectriques non linéaires sous champ fort

Ce panorama des techniques de mesures diélectriques ne serait pas complet s’il ne contenait pas quelques mots sur les mesures non-linéaires sous champs forts. Les mesures de hole-burning, présentées plus loin, font partie de cette catégorie mais le but est ici d’insister sur des mesures plus récentes, qui exploitent aussi l’idée des hétérogénéités dynamiques.

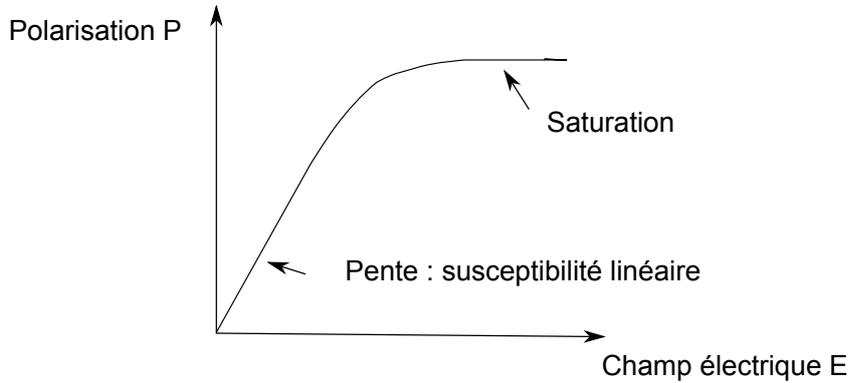


FIGURE 1.15 – Saturation de la polarisation à champ fort dit saturation de Langevin. Ce type de courbe est observé en statique comme dans le domaine de fréquences de nos mesures diélectriques.

Nous l'avons déjà mentionné au 1.2.2.1, la polarisation peut se décomposer en  $\vec{P} = \epsilon_0 (\chi_1 \vec{E} + \chi_3 \vec{E}^3 + \chi_5 \vec{E}^5 + \dots)$ . Sous champ faible, les termes d'ordre supérieur à 1 sont négligeables mais sous champ fort, ils deviennent mesurables.

Différents phénomènes peuvent provoquer ces non-linéarités : la saturation de la polarisation est le plus simple, mais nous allons aussi présenter des effets de chauffage des hétérogénéités dynamiques, différents de ceux qui prévalent dans la technique du hole-burning qui sera présentée au 1.2.3.1. Je ne décrirai pas ici l'effet des corrélations à la transition vitreuse, qui est l'objet de cette thèse et figure donc à part au paragraphe 1.4 et au chapitre 3.

L'effet de saturation de la polarisation est bien connu : lorsque le champ devient fort, les dipôles s'alignent complètement avec le champ et la polarisation sature. C'est l'effet Langevin. Dans ce cas,  $P_{réelle} \leq P_{linéaire}$ , ce qui correspond au terme  $\chi_3 E^3$  qui est négatif. Cet effet est visible dans tous les liquides polarisables et n'est pas spécifique de la transition vitreuse. Mais d'autres effets non-linéaires peuvent apparaître sous champ fort.

Richert *et al.* [29, 30, 31] ont proposé un modèle d'absorption de l'énergie par un champ électrique fort, qui chauffe les zones corrélées dont le temps de relaxation correspond à la fréquence du champ appliqué.

Ce modèle considère le liquide surfondu comme formé de zones corrélées distinctes (les hétérogénéités dynamiques, cf 1.4) avec leurs relaxations diélectriques

et thermiques ayant une certaine constante de temps  $\tau$ . On suppose que ces domaines n'échangent pas d'énergie entre eux et sont faiblement couplés à un bain thermique (phonons) dont la température globale reste constante [32]. Il est possible dans ce modèle de calculer l'élévation de la température  $T_{\text{échauffement}}$  de chaque hétérogénéité dynamique en fonction de son temps de relaxation  $\tau$  (diélectrique et thermique) et de la pulsation ( $\omega$ ) du champ appliqué. On trouve :

$$T_{\text{échauffement}}(\tau) = \frac{\varepsilon_0 E^2 \Delta\varepsilon}{2\Delta c_p} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.14)$$

avec  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(\omega = 0) - \varepsilon(\omega = \infty)$  et  $\Delta c_p$  le saut de chaleur spécifique à  $T_g$  (qui est le saut de chaleur spécifique configurationnelle) à pression constante. L'hypothèse centrale de ce modèle est l'égalité entre les temps de relaxation diélectrique et thermique. Cette équation montre que la température doit augmenter pour les hautes fréquences et que l'effet du champ fort ne se fait pas sentir à basse fréquence. Des mesures ont été effectuées sur le glycérol [30] et le propylène glycol [31] en appliquant un champ fort sur 5 cycles du champ à la pulsation  $\omega$  et en mesurant ensuite sous champ faible la réponse diélectrique autour du pic  $\alpha$ . Ce qui est mesuré ici, c'est l'accroissement de  $\chi_1$ , présenté à la figure 1.16 et qui apparaît bien uniquement à haute fréquence. Cet effet doit aussi être visible sur  $\chi_3$ , voir paragraphe 2.3.5.

Cette augmentation de  $\varepsilon''$  ne peut pas être confondue avec la saturation de Langevin. On peut en rendre compte grâce au modèle présenté par Richert *et al.* [30, 31] comme le montre la courbe 1.16 où le trait plein correspondant au modèle suit parfaitement les points expérimentaux. Ceci est d'autant plus remarquable que ce modèle n'a pas de paramètres ajustables. L'effet mesuré croît bien quadratiquement en champ électrique.

La saturation de Langevin est un phénomène non-linéaire bien connu mais d'autres effets non-linéaires présents dans les verres peuvent apporter des informations sur la dynamique du liquide surfondu. Les mesures de hole-burning (paragraphe 1.2.3.1) sont une preuve convaincante de la nature hétérogène de la dynamique et les mesures récentes effectuées sous champ fort par Richert *et al.* montrent qu'il est possible de chauffer spécifiquement ces hétérogénéités. Les mesures que nous avons pu faire pendant cette thèse, basées aussi sur des effets non linéaires, nous ont permis de mesurer la taille de ces hétérogénéités (voir paragraphe 1.4.3 et chapitre 3).

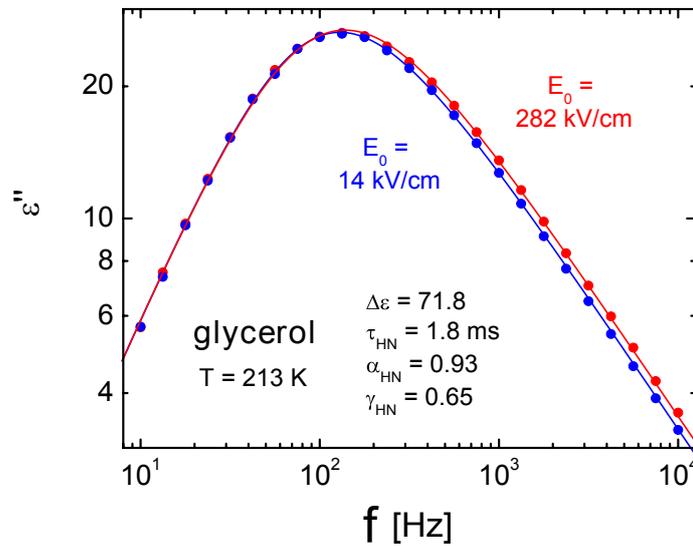


FIGURE 1.16 – Mesure de  $\varepsilon''$  en fonction de la fréquence  $f$  sur le glycérol à 213 K pour deux champs :  $E_0 = 14$  kV/cm (en bleu) et  $E_0 = 282$  kV/cm (en rouge). Les lignes pleines sont en bleu l'ajustement d'une loi d'Havriliak-Negami (voir partie 3.1.1.2) et en rouge la prédiction de l'équation 1.14 [30].

### 1.2.3 Caractère hétérogène de la dynamique

Dans la partie précédente, nous avons insisté sur les techniques de susceptibilité diélectrique puisque ce sont celles que nous avons utilisées. Dans cette partie, nous allons présenter d'autres résultats qui donnent des informations essentielles pour la compréhension de la transition vitreuse, et plus particulièrement sur l'aspect hétérogène de la dynamique dans le liquide surfondu à l'approche de la transition vitreuse : des mesures dites de « hole-burning », de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de photoblanchiment.

#### 1.2.3.1 Hole Burning

Il existe deux techniques de hole-burning très proches : magnétique et diélectrique. Ici nous ne traiterons que le hole-burning diélectrique qui consiste à appliquer un fort champ électrique sinusoïdal  $E_b \cos(\omega_b t)$  à un liquide surfondu. Le liquide va alors absorber l'énergie  $Q \propto 1/2 \varepsilon''(\omega_b) E_b^2$ . Selon le caractère homogène ou hétérogène de la dynamique, l'énergie ne sera pas absorbée de la même façon

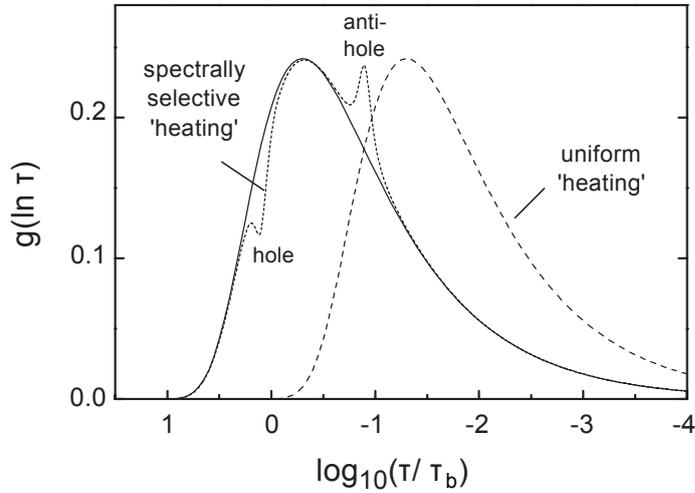


FIGURE 1.17 – Fonction de répartition attendue des temps de relaxation dans le liquide surfondu avant échauffement (trait plein), après échauffement dans le cas d’une dynamique homogène (tirets) et dans le cas d’une dynamique hétérogène (pointillés). D’après [32]

[32]. On mesure ensuite à plus faible champ la susceptibilité diélectrique de manière usuelle. Pour une dynamique homogène, c’est à dire où tous les dipôles absorbent l’énergie de la même façon avec un spectre d’absorption donné par  $\varepsilon''(\omega_b)$ , c’est la température globale effective  $T_f$  de l’échantillon qui va s’élever. Considérons la fonction de répartition des temps de relaxation (voir figure 1.17), la courbe pleine indique la fonction de répartition de départ, avant l’application du champ fort, et la courbe en pointillé celle obtenue après échauffement. La mesure de  $\varepsilon''(\omega)$  après excitation donne un simple décalage en fréquence dû à l’augmentation de la température [33].

Si la dynamique est hétérogène, donc s’il existe dans le système des dipôles ayant différents temps de relaxation  $\tau$  et que la superposition des relaxations microscopiques à différents  $\tau$  donne  $\varepsilon(\omega)$ , alors seuls les dipôles ayant un temps de relaxation  $\tau_b$  correspondant à la pulsation  $\omega_b$  pourront absorber l’énergie fournie par le champ électrique et vont s’échauffer, leur temps de relaxation va alors augmenter. La fonction de répartition des temps de relaxation (figure 1.17) présentera donc un trou autour de  $\tau_b$  dont la surface (c’est à dire le nombre de dipôles concernés) sera exactement compensée par un « anti-trou », c’est à dire à un excès de dipôles à une fréquence supérieure à  $1/\tau_b$ .

En pratique, c’est le second cas qui est mesuré sur les liquides surfondus (voir

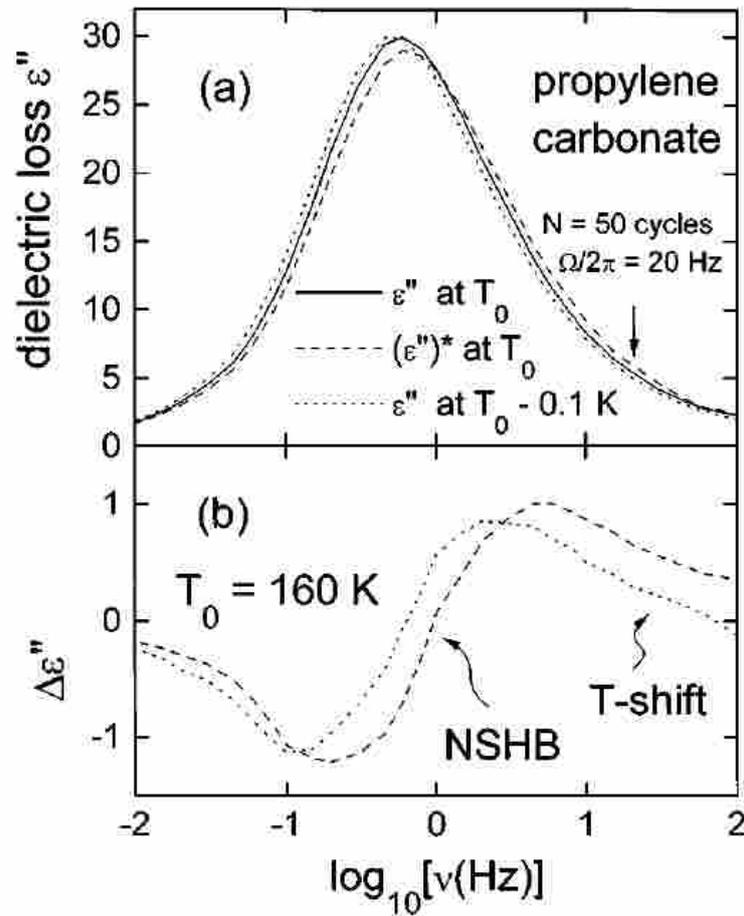


FIGURE 1.18 – Partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique du propylène carbonate enregistré à  $T_0$  avant (ligne continue) et après (tirets) 50 cycles de hole-burning et à une température voisine (pointillés). Ceci montre bien que le hole-burning ne réchauffe pas uniformément l'échantillon mais un groupe sélectif de molécules de même temps de relaxation. La courbe inférieure présente les différences entre les courbes à  $T_0$  et  $T_0 - 0,1 \text{ K}$  (notée *T-shift*) d'une part et  $T_0$  sans et avec hole-burning (NSHB). D'après [33]

figure 1.18)[32, 33, 34]. Ceci est une preuve de l'hétérogénéité de la dynamique des liquides surfondus, et plus particulièrement de la relaxation  $\alpha$ . De nombreux paramètres ont été étudiés, l'effet de l'amplitude du champ, du décalage entre l'application du champ fort et la mesure diélectrique qui suit... nous ne retiendrons ici que l'intérêt de cette technique qui montre de manière palpable l'hétérogénéité des temps de relaxation près de la transition vitreuse.

### 1.2.3.2 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une sonde locale de l'environnement du noyau sondé. A ce titre, cette technique peut être utilisée pour une meilleure compréhension des liquides surfondus.

La RMN permet de suivre l'orientation des spins nucléaires par rapport à l'orientation du champ magnétique appliqué et donc l'orientation des molécules puisque le couplage entre les deux est très fort [35]. On mesure facilement avec cette technique la fonction de corrélation à deux temps  $G_{rot}(t)$  : on applique deux impulsions séparées par un temps  $t$ , le signal alors mesuré correspond aux molécules qui n'ont pas tourné pendant le temps  $t$ . Ceci permet de sonder des temps de corrélation dans la gamme 1 ms - 10 s [36]. Mais ces mesures (comme les mesures diélectriques linéaires) ne permettent pas de montrer si la dynamique est homogène ou hétérogène.

Pour trancher entre les deux modèles de dynamique, il faut mesurer une fonction de corrélation à 4 « points »  $G_4$  [39], c'est à dire corréler la dynamique entre  $t_0$  et  $t_0 + t$  et entre  $t_0 + t_{m2}$  et  $t_0 + t_{m2} + t'$ . La RMN permet de mesurer de telles fonctions de corrélation. Ceci consiste à sélectionner par deux impulsions les spins nucléaires les plus lents, comme on le fait pour la mesure à deux points. On laisse ensuite ces spins évoluer de nouveau (pendant un temps  $t_{m2}$ ) et on mesure à nouveau une certaine fraction de ces spins, choisis plus ou moins lents par le choix du temps  $t'$ . Par différentes mesures à  $t_{m2}$  fixé et en variant  $t'$ , on reconstitue la fonction de corrélation  $G_4$  puisque on a accès au nombre de molécules qui, étant lentes entre  $t_0$  et  $t_0 + t$ , deviendront plus ou moins rapides au bout d'un temps  $t_{m2}$  [37, 38].

Ces mesures en RMN ont permis pour la première fois de détecter une longueur de corrélation dynamique à partir de  $G_4$ . Dans le polyvinylacétate la longueur mesurée est de  $3 \pm 1$  nm à 10 K [37]. L'inconvénient de la RMN est qu'il est difficile de faire varier la température de l'échantillon. Ce n'est donc pas par cette

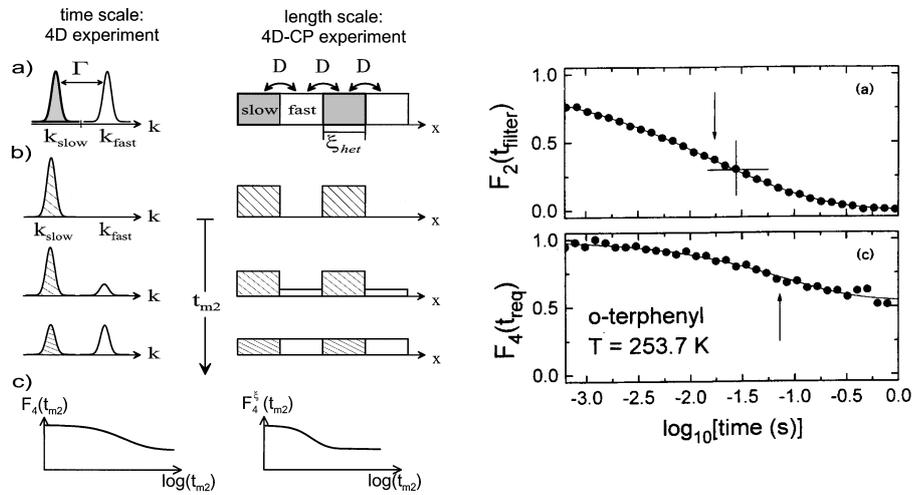


FIGURE 1.19 – A gauche : description schématique des différentes impulsions imposées pour la mesure de corrélations à 4 points par RMN. Ceci montre l'évolution des vitesses des spins pendant le temps de mélange  $t_{m2}$  et la fonction de corrélation à quatre points  $F_4(t_{2m})$  qui en résulte. D'après [37]. A droite, mesure de corrélations à 2 et 4 temps par RMN sur de l'OTP deutéré. D'après [38]

technique que l'on peut envisager une étude en température de la longueur de corrélation dynamique comme celle que nous avons menée grâce à la susceptibilité diélectrique non-linéaire.

### 1.2.3.3 Photoblanchiment

La technique du photoblanchiment (deep photo-bleaching) est une technique optique basée sur la fluorescence qui permet de mesurer des corrélations d'orientation des molécules.

Quelques mots d'abord sur la fluorescence pour clarifier la suite. Cette technique consiste à exciter des molécules avec un faisceau laser de manière à les faire passer de l'état stable à un état excité. Ce dernier est choisi pour que la désexcitation soit radiative, c'est à dire accompagnée d'émission de photons dans le domaine du visible : c'est la fluorescence. Si les photons d'excitation sont polarisés, les dipôles qui vont fluorescer sont ceux qui sont alignés avec la polarisation et le photon réémis sera lui aussi parallèle au dipôle. Mais si la molécule tourne pendant l'intervalle de temps séparant l'excitation de la fluorescence, la polari-

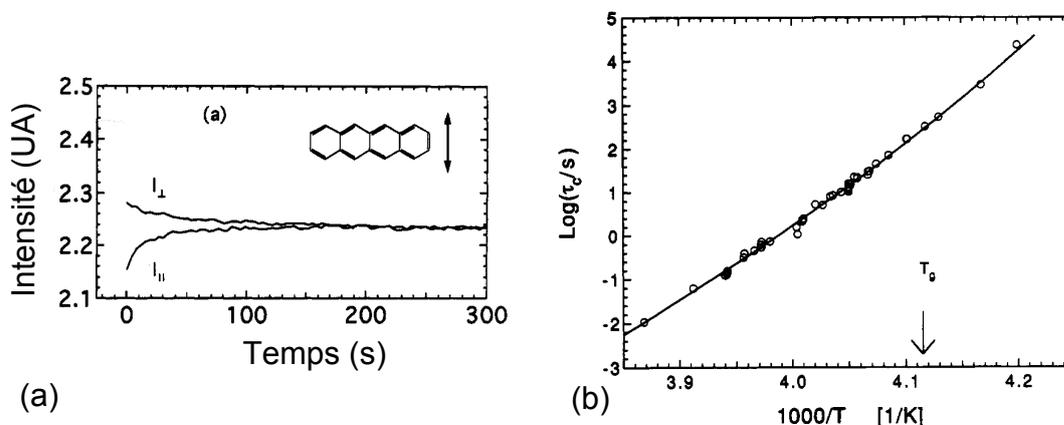


FIGURE 1.20 – Photoblanchiment. A gauche (a) mesures de la réorientation de l’anthracène dans l’OTP à 236,5 K : intensité du signal lumineux en fonction du temps parallèlement (en dessous) et perpendiculairement (au dessus) à la polarisation de photoblanchiment. En (b) temps de relaxation dans un diagramme d’Arrhénius obtenu à partir des mesures de (a) d’après [40].

sation du photon réémis aura tourné elle aussi. En mesurant au cours du temps la fluorescence émise parallèlement à l’excitation, on voit qu’elle relaxe vers une constante. Si on la mesure perpendiculairement elle est nulle à temps très court et augmente vers la même constante que la fluorescence parallèle. En effet les molécules excitées voient leur orientation varier au fur et à mesure que le liquide relaxe.

L’inconvénient de la fluorescence est que sa décroissance est rapide à cause de la faible durée de vie de l’état excité et ne permet donc de sonder que des échelles de temps très courtes. De plus, il est difficile de reproduire un grand nombre de fois les expériences de fluorescence avec les mêmes molécules à cause du phénomène de photoblanchiment : à partir de l’état excité une réaction chimique est en concurrence avec la fluorescence et la nouvelle molécule obtenue ne peut plus fluorescer. Ce phénomène qui gêne les mesures de fluorescence a été utilisé pour la première fois par Cicerone et Ediger [40] pour mesurer les corrélations de la dynamique dans les liquides surfondus.

Des molécules fluorescentes (ici du tétracène) sont dispersées en très faible quantité (environ 10 ppm [40]) dans un liquide surfondu (ortho-terphényl, OTP). On suit ici la dynamique de la sonde (le tétracène) mais comme les molécules

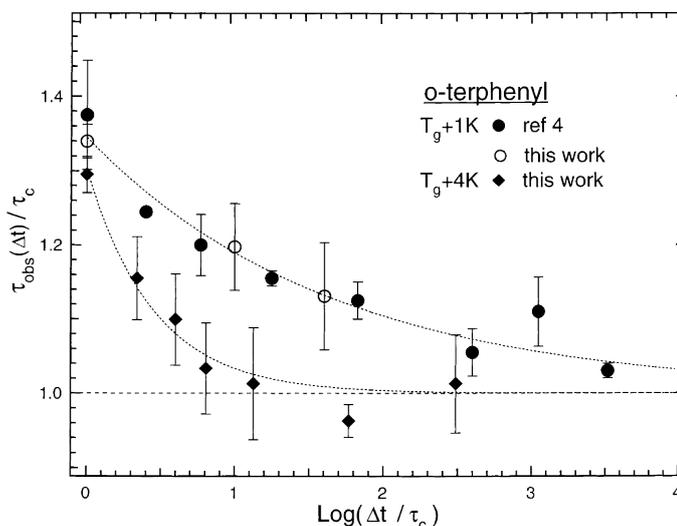


FIGURE 1.21 – Temps de relaxation de molécules de tétracène dans l’OTP en fonction du temps d’attente après avoir fait blanchir 60 % des molécules de tétracène. On constate que cette relaxation est beaucoup plus rapide loin de  $T_g$ . D’après [41].

sondes ressemblent beaucoup à l’OTP, on suppose qu’elles vont avoir les mêmes taux de réorientation. De plus la faible quantité de molécules sondes permet de peu modifier par leur présence la dynamique du liquide surfondu.

Les molécules de tétracène sont excitées par un laser polarisé intense qui déclenche le photoblanchiment. Dans l’état fondamental des molécules sondes il y a alors un déficit de molécules de polarisation parallèle au laser puisque toutes ont photoblanchi. On coupe alors le laser intense et on effectue des mesures de fluorescence au cours du temps avec un laser  $10^6$  fois moins intense que celui qui a causé la réaction chimique. Juste après l’excitation du premier laser, il y a un déficit de fluorescence de polarisation parallèle au premier laser. Au cours du temps cette anisotropie va relaxer, et c’est ce qui est mesuré grâce à la fluorescence parallèle et perpendiculaire au premier laser, cf. la figure 1.20 - a.

De ces courbes de relaxation, on peut extraire les temps correspondants. Ils sont beaucoup plus longs que ce qui est accessible avec d’autres techniques : jusqu’à  $10^5$  s. Ils sont présentés figure 1.20 - b. Remarquer que des mesures à l’équilibre ont été prises sous  $T_g$  grâce à une cellule de mesure spécialement conçue pour ne pas appliquer de stress mécanique à l’échantillon et lui permettre donc de demeurer à l’équilibre lorsque la température diminue (ce qui est important puisque si l’on quitte l’état d’équilibre, il faut des temps très longs pour y retourner).

Cette technique de photoblanchiment est une sonde des mouvements et de la relaxation orientationnelle des molécules qui donne accès à des temps de relaxation difficilement accessibles à d'autres techniques. Son effet de filtre temporel permet de réaliser des mesures similaires à celles effectuées en RMN ou en hole-burning diélectrique. L'échantillon est illuminé au laser non polarisé pendant le temps nécessaire pour faire blanchir les 60 % de molécules les plus rapides [41]. On répète ensuite après un intervalle de temps  $\Delta t$  l'expérience de photoblanchiment qui vient d'être présentée et on observe (figure 1.21) que les molécules restantes relaxent beaucoup plus lentement si  $\Delta t$  est court et retrouvent une relaxation normale si  $\Delta t$  est long. Ce travail a été réalisé pour quelques températures proches de la transition vitreuse et a montré que cet effet d'hétérogénéité survit plus longtemps lorsque la température est plus basse. Ceci est une preuve de l'hétérogénéité des temps de relaxation, et donc de l'hétérogénéité de la dynamique. Il existe donc des preuves expérimentales que la dynamique des liquides surfondus est hétérogène. Nous allons présenter par la suite des modèles qui permettent de rendre compte des phénomènes observés dans les expériences.

## 1.3 Modèles et théories

En parallèle avec les nombreuses données expérimentales acquises sur les verres, un travail théorique tout aussi important a été effectué pour modéliser et comprendre cette transition vitreuse. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord différentes approches de la transition vitreuse. Une idée qui donne beaucoup d'éléments pour comprendre les verres structuraux et les liquides surfondus est celle des hétérogénéités dynamiques qui sera évoquée dans cette partie et approfondie ensuite partie 1.4 puisque c'est cette idée qui a guidé la réflexion théorique menant aux expériences de cette thèse.

### 1.3.1 Paysages d'énergie et modèle d'activation

L'image des paysages d'énergie a été proposé par Goldstein en 1969 [42] pour expliquer le ralentissement de la dynamique à la transition vitreuse. Dans ce modèle, l'énergie potentielle du système  $U$ , fonction de  $6N$  coordonnées des  $N$  particules du système, est représentée dans un espace à  $6N + 1$  dimensions (l'espace des phases) par une hypersurface que l'on appelle paysage d'énergie. Chaque configuration différente du système correspond à un point de l'espace des phases.

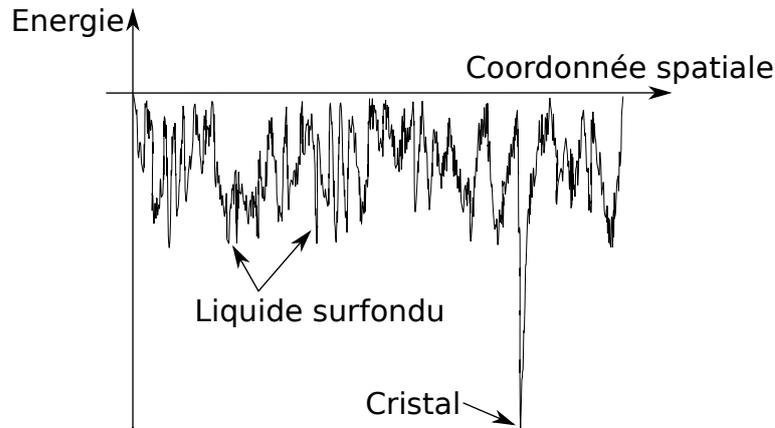


FIGURE 1.22 – Image du paysage d'énergie potentielle. Le minimum absolu correspond au cristal, les autres minima relatifs aux différents états amorphes du liquide surfondu.

Le paysage d'énergie se compose dans le liquide d'un minimum absolu correspondant au cristal et de minima relatifs correspondant aux états amorphes du système (voir image à une dimension figure 1.22). Ces minima relatifs ont une énergie plus grande que celle du cristal mais sont très nombreux et c'est donc eux que l'on considère pour l'évolution des liquides surfondus. Deux minima sont séparés par une barrière d'énergie d'activation.

Dans l'espace des phases, Goldstein a proposé que le liquide surfondu évolue à basse température grâce à des sauts entre les différents minima, ce qui nécessite un apport d'énergie thermique, correspondant à l'énergie d'activation nécessaire. Dans l'espace réel, il n'est pas évident d'interpréter ce passage d'un minimum à un autre. Goldstein a proposé que, comme les configurations changent peu lors d'un changement de minimum, il s'agirait de réarrangements locaux d'un petit nombre  $n$  de particules, le reste du liquide n'étant pas affecté. Dans ce cas, l'énergie d'activation nécessaire correspond à une certaine puissance de  $n$  [5] et ce nombre  $n$  doit augmenter lorsque la température diminue pour expliquer le comportement des liquides fragiles. Ceci donne alors :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a(n)}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

On trouve déjà ici les idées qui ont guidé les travaux sur le nombre de molécules corrélées qui seront décrits plus loin.

Ce modèle de réarrangements locaux activés dans un liquide globalement in-

changé est valable uniquement à basse température. En effet, lorsque l'énergie thermique augmente et devient bien plus grande que l'énergie d'activation, ceci signifie que toutes les particules deviennent impliquées dans de nombreux réarrangements simultanés de zones de plus en plus proches les unes des autres. L'image du réarrangement local dans un liquide globalement au repos n'est alors plus valable et l'image correspondante dans l'espace des phases de passage d'un minimum à un autre ne l'est donc plus non plus. Différents auteurs dont Goldstein [42] ont essayé alors d'évaluer le temps de relaxation  $\tau_R(T_x)$  à la température  $T_x$  tel que  $k_B T_x$  soit grande vis à vis de l'énergie d'activation et que trop de relaxations activées aient lieu en même temps pour pouvoir les considérer comme indépendantes. Les différentes évaluations sont très dispersées mais on retrouve toujours  $T_g < T_x < T_m$ .

L'image des paysages d'énergie donne aussi une interprétation qualitative des deux processus de relaxation présents dans les liquides surfondus : la relaxation  $\beta$  correspondrait à la relaxation dans le creux d'un minimum et la relaxation  $\alpha$  à la relaxation d'un minimum à un autre. L'image de la cage dans l'espace réel serait donc analogue à un minimum de l'espace des phases.

L'image simple proposée par Goldstein du paysage d'énergie des liquides surfondus et de la transition activée du système d'un minimum à un autre permet d'interpréter certains phénomènes de la transition vitreuse. Mais cette image est limitée et uniquement valable à basse température alors que les phénomènes qu'elle décrit et notamment l'effet de cage apparaissent bien au dessus de  $T_x$ , là où le modèle d'activation n'est plus valable. D'autres modèles présentés ci-après permettent de décrire cette zone de haute température.

### 1.3.2 Volume libre, défauts et modèles à contrainte cinétique

Kob et Andersen [43], en se basant sur le modèle de Fredrickson et Andersen [44], ont utilisé un modèle de gaz sur réseau avec un réseau cubique en dimension 3. Toutes les configurations sont accessibles et équiprobables. Ce sont les règles d'évolution du système qui induisent de la frustration.

Une particule peut se déplacer sur un site voisin si ce site est libre et que les deux sites occupés avant et après ont moins de  $m$  voisins ( $m$  est un paramètre du modèle). Dans ce cas, plus la densité augmente (à  $m$  fixé), plus le mouvement est difficile, ce qui correspond à l'effet de cage. Cette contrainte sur le volume libre et la dynamique induit alors des mouvements coopératifs. Néanmoins, il n'est pas évident de relier ce volume libre à la variation de la température, ce qui gêne la

comparaison avec les liquides surfondus.

De nombreux modèles à contraintes cinétiques ont été étudiés. L'intérêt est qu'ils donnent accès à une dynamique hétérogène : certaines zones vont être très rapides puis se bloquer, d'autres resteront bloquées... Un des problèmes de ces modèles vient de la difficulté à établir un lien précis entre des modèles sur réseau et les modèles continus présentés par la suite.

### 1.3.3 Frustration géométrique

Nous allons présenter ici une approche totalement différente de la transition vitreuse, basée sur le concept de frustration [45, 46].

Lorsqu'il est impossible de minimiser simultanément toutes les contraintes d'un système, celui-ci se retrouve frustré. C'est le cas des verres de spins (désordre gelé). Nous allons donner ici quelques éléments sur les modèles basés sur ces idées de frustration.

Si on considère le problème d'empilement de sphères en dimension trois, l'ordre préféré localement est un cluster de 13 molécules (voir figure 1.23-a) formant un icosaèdre. L'icosaèdre possède un élément de symétrie 5 qui n'est pas compatible avec les éléments de translation : si on commence à entourer un icosaèdre d'autres icosaèdres, ils ne sont pas jointifs et laissent un angle ouvert (figure 1.23-b). Cet ordre local n'est donc pas compatible avec un ordre à longue portée.

Une façon de rétablir l'équilibre tout en conservant l'ordre local consiste à quitter l'espace euclidien pour un espace courbé. La courbure de l'espace permet alors aux icosaèdres de devenir jointifs. La frustration devient alors un paramètre ajustable avec la courbure de l'espace. En faisant varier cette courbure, il est aussi possible de simuler différentes fragilités de verres [47] et de mieux comprendre cette propriété.

Une fois l'équilibre atteint dans l'espace courbe, le retour à l'espace euclidien force l'apparition de défauts topologiques qui perturbent l'ordre. Les défauts les plus pertinents pour cette étude sont les disinclinaisons (analogues pour la symétrie de rotation aux dislocations pour la symétrie de translation). Elles forment un réseau de défauts qui délimitent des zones idéalement ordonnées qui ne relaxeront donc que de manière coopérative pour préserver l'ordre local. Ces modèles de frustrations génèrent donc des zones corrélées comme les modèles de contraintes

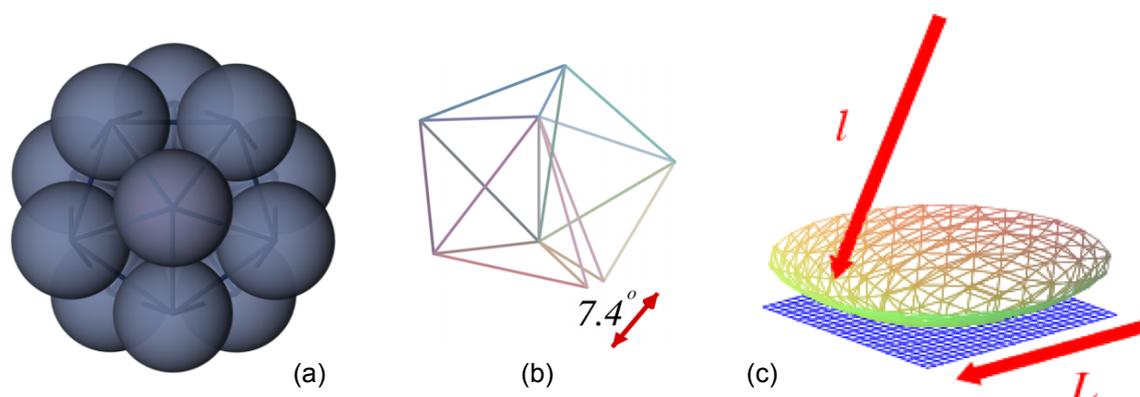


FIGURE 1.23 – (a) icosadèdre : structure localement préférée dans le liquide, mais qui ne peut pas paver l'espace euclidien. Le (b) montre l'angle qui manque sur l'icosaèdre pour qu'il puisse paver l'espace. (c) : projection de l'espace courbé sur l'espace euclidien. D'après [46].

cinétiques. La taille des domaines et leur croissance lorsque la température diminue est pilotée par la frustration. La relaxation  $\alpha$  est due à la présence de ces domaines.

L'autre notion importante est celle de criticalité évitée : en l'absence de frustration, il existe un point critique qui sépare le liquide désordonné de la phase ordonnée idéale. Ce point critique disparaît lorsque l'on introduit de la frustration, mais ses propriétés influencent la transition vitreuse.

Ces modèles de frustration sont dans l'esprit très différents des autres. On y retrouve néanmoins tous les ingrédients de la transition vitreuse, générés par cette frustration. Leur étude apporte un regard différent sur ce phénomène.

### 1.3.4 Théorie de couplage de modes

La théorie de couplage de modes (MCT pour « *Mode Coupling Theory* ») est issue de la théorie des liquides et s'applique aux liquides surfondus. C'est une des rares théories prédictives de la transition vitreuse [4].

Le calcul est basé sur le découplage de deux échelles de temps : les temps longs, correspondant aux variations lentes, fluctuations de densité, mouvements collectifs des particules, relaxations... et les temps courts correspondant par exemple aux

vibrations. On écrit dans ce cas les équations d'évolution des variables lentes et en particulier des fonctions de corrélation, en considérant que les variables rapides sont toujours instantanément à l'équilibre. Pour un système à  $N$  particules, on obtient une série d'équations qui contiennent un terme dit de mémoire, c'est à dire qui couple l'évolution antérieure de la variable lente à son évolution à l'instant  $t$ . Ce terme est trop compliqué pour être calculé et la théorie de couplage de mode introduit une approximation de ce terme qui couple les évolutions lentes du système dans l'espace des phases.

A partir de ces équations, la MCT prédit un ralentissement brutal de la relaxation lorsque la température diminue et l'existence d'une transition de phase à  $T_{MCT}$  où le système devient non-ergodique et où  $\tau_\alpha$  diverge. C'est la « Mode coupling transition » ou transition vitreuse idéale. Cette température de transition se situe au dessus de  $T_g$  (voir figure 1.9 où on montre un ajustement de la loi prévue par la MCT sur  $\tau(T)$  pour le salol, ce qui permet de déterminer  $T_{MCT}$ ).

Près de  $T_{MCT}$ , il est possible de prédire l'évolution d'un certain nombre de grandeurs mesurables comme :

$$\tau_\alpha(T) = C(T - T_{MCT})^{-\gamma} \quad (1.16)$$

avec  $\tau_\alpha$  le temps de relaxation,  $C$  un préfacteur indépendant de  $T$  près de  $T_{MCT}$  et  $\gamma$  un exposant qui ne dépend pas du choix de la fonction de corrélation donnant accès à  $\tau_\alpha$ . Il est aussi possible d'obtenir la forme des fonctions de corrélation (voir figure 1.2) avec l'apparition du plateau à basse température : l'effet de cage est donc contenu dans ces équations. Dans le régime de relaxation  $\beta$ , la dépendance en temps des fonctions de corrélation peut aussi être prédite, ce qui contribue à affirmer que la relaxation  $\beta$  est un processus en soi et pas seulement un cross-over entre deux régimes : le minimum de  $\chi''$  visible sur les courbes haute fréquence (figure 1.12) n'est pas seulement dû à la transition entre le pic  $\alpha$  et le pic boson mais il y a aussi une contribution du pic  $\beta$ .

Confronter cette théorie aux résultats expérimentaux n'est pas facile : si on se contente de prédictions qualitatives, il est possible de travailler sur des équations simplifiées de la MCT au prix d'hypothèses réductrices (liquide simple, un seul type de molécules sphériques). Pour des résultats plus précis, une résolution numérique des équations doit être envisagée.

En ce qui concerne la transition à température  $T_{MCT}$  finie, les données expérimentales indiquent aussi une transition à  $T_0$  finie donnée par la loi de Vogel-Fulcher (voir partie 1.2.1.3) et pas par la loi de puissance prévue par la MCT. Il faudrait plutôt rapprocher la transition vitreuse idéale de celle qui apparaît à  $T_D$

dans certains verres de spins en champ moyen (voir parties 1.3.7 et 1.3.5). Il a été discuté récemment [48] du fait que la MCT est une théorie de champ moyen et qu'à ce titre en dimension finie, la transition à  $T_{MCT}$  serait évitée au profit d'un cross-over vers un changement de dynamique. Il n'est pas non plus évident de savoir quelles prédictions fiables sont envisageables en dessous de  $T_{MCT}$ .

La théorie de couplage de mode a aussi permis récemment [49, 50, 51], à partir des fonctions de corrélation à quatre points qui seront introduites au paragraphe 1.4 de relier les temps de relaxation à une échelle de longueur  $\xi$  via un exposant dynamique :

$$\tau \propto \xi^z. \quad (1.17)$$

Reste à comparer cette prédiction à des résultats expérimentaux.

Malgré les questions qu'elle soulève, la MCT reste la théorie prédictive *ab initio* des verres. Elle permet des approches prédictives de la partie haute température qui correspond à l'initiation du ralentissement vitreux de la dynamique.

### 1.3.5 Le modèle à p-spins et les verres structuraux

Les modèles de verres de spins ont été une source d'inspiration et de compréhension pour l'étude des liquides surfondus et des verres. Nous présenterons ici un modèle qui a beaucoup guidé la compréhension de la transition vitreuse, le modèle à p-spins.

Contrairement aux verres structuraux, la transition paramagnétique/verre de spins est une vraie transition de phase, avec divergence, non pas de la susceptibilité linéaire, mais des susceptibilités non-linéaires. Une différence importante entre verres structuraux et verres de spins tient au type de désordre présent dans les systèmes. Dans les verres structuraux, le désordre n'apparaît pas explicitement dans le calcul de l'énergie et les potentiels sont parfaitement déterministes. Dans les verres de spins, au contraire, le désordre gelé est dû aux positions relatives (fixes) des noyaux portant les spins. Dans ce cas, l'hamiltonien du système contient le désordre : il est fonction des constantes de couplage  $J_{i,j}$  entre les spins qui sont aléatoirement distribuées et qui ne varient pas dans le temps une fois aléatoirement fixées par la préparation de l'échantillon.

Le modèle à p-spins [51] est particulièrement utile à la compréhension de la transition vitreuse. Dans ce modèle, chaque spin interagit avec  $p$  voisins selon

l'hamiltonien :

$$H = - \sum_{i_1 > \dots > i_p = 1} J_{i_1 \dots i_p} S_{i_1} \dots S_{i_p} \text{ avec } p \geq 3 \quad (1.18)$$

où les  $S_{i,j}$  sont par exemple des spins d'Ising et les  $J_{i_1 \dots i_p}$  sont des variables aléatoires gaussiennes centrées. Ici la somme se fait sur tous les spins du système, le modèle à p-spins est donc un modèle totalement corrélé, ce qui en fait un modèle de champ moyen.

Contrairement au ferromagnétisme, l'aimantation n'est pas ici le bon paramètre d'ordre, puisqu'elle est toujours nulle, c'est le paramètre d'Edwards-Anderson (*overlap*, recouvrement en français) qui est le bon paramètre. Il caractérise le recouvrement entre deux configurations différentes  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$q_{\alpha,\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{\langle S_i^\alpha S_i^\beta \rangle}, \quad (1.19)$$

avec  $\overline{\dots}$  la moyenne sur le désordre et  $\langle \dots \rangle$ , la moyenne sur la dynamique. Il mesure la similarité entre configurations et est nul dans la phase haute température, non-nul dans la phase verre de spins.

Il est possible d'étudier sa thermodynamique et sa dynamique, et on trouve alors deux températures de transition,  $T_D > T_S$ . Pour les hautes températures, ce système a un état stable, l'état paramagnétique. La fonction de corrélation dynamique décroît rapidement à 0 en fonction du temps : l'espace des phases tout entier est très facilement exploré. Les relaxations restent exponentielles. Lorsque la température se rapproche de  $T_D$ , la température de transition dynamique, les configurations restent les mêmes sur des temps très longs, avant que le système puisse sortir du minima local d'énergie (état métastable) dans lequel il est, et explorer d'autres états. A  $T_D$  le système reste bloqué dans un minimum local d'énergie et le temps de relaxation diverge. A la température  $T_S$  une transition thermodynamique se produit (du premier ordre aléatoire) : l'entropie s'annule, le système est dans un état stable.

Lorsque l'on étudie la dynamique du modèle à p-spins (au dessus de  $T_D$ ), les équations que l'on obtient sont identiques à celles de la théorie de couplage de mode des liquides (1.3.4). On en déduit que la MCT est un modèle de champ moyen. Si on s'appuie sur la comparaison entre le modèle à p-spins et la théorie de couplage de modes, on peut établir un lien entre la phénoménologie du modèle à p-spins et celle de la transition vitreuse. Dans ce cas, la température de transition vitreuse expérimentale des verres structuraux viendrait se placer au dessous de  $T_D$  dans la

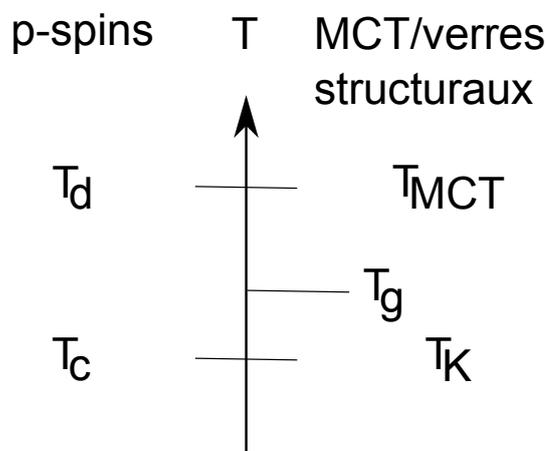


FIGURE 1.24 – Parallèle entre les températures de transition dynamique et thermodynamique du modèle à p-spins et de la MCT : les deux modèles ont une transition dynamique à  $T_D$  à laquelle la dynamique ralentit à cause de l'apparition de nombreux minima d'énergie libre, puis une transition thermodynamique à  $T_c$  ou  $T_K$  où il n'y a plus qu'un seul état stable.

zone où la dynamique ralentit (voir figure 1.24). Malgré la nature très différente du désordre dans les verres de spins et les verres structuraux, leur comparaison permet de mieux les comprendre. Elle pose aussi un certain nombre de questions : la différence entre désordre gelé ou non est-elle cruciale ? Quelle interprétation en terme de verres de spins peut-on donner de l'image de cage contenue dans la MCT et qui est donc aussi contenue dans la dynamique du modèle à p-spins alors que la notion d'espace est très floue dans ce modèle ? Comment ces modèles de champ moyen peuvent-ils permettre de comprendre les phénomènes en dimension finie ?

### 1.3.6 Scénario d'Adam-Gibbs

La croissance très rapide de la viscosité lors de la diminution de la température a suscité de nombreuses explications différentes. L'une des premières a été proposée par Gibbs, Di Marzio et Adam à partir de 1958 [52, 53].

Le modèle d'Adam-Gibbs pour un liquide à l'équilibre ou un polymère au-dessus de  $T_g$  [53] décrit le liquide comme « un ensemble de petits systèmes isothermes et isobares de la taille des régions de réarrangements coopératifs ». Ces régions de réarrangements coopératifs sont les régions les plus petites qui puissent tran-

siter d'une configuration à une autre (à l'équilibre) sans que cette transition soit induite par un réarrangement de l'environnement. Autrement dit, une fluctuation d'enthalpie suffit à ce que toute la région change de configuration sans que les régions autour aient besoin de transiter pour cela. La théorie d'Adam-Gibbs permet d'évaluer la dépendance en température de la taille de ces régions et de comparer l'évolution de la viscosité à des données expérimentales.

Le modèle est basé sur l'idée que lorsque la température diminue le temps de relaxation augmente parce que le nombre de configurations accessibles par le système diminue. En effet l'entropie de configuration est très faible à  $T_g$  (cf 1.2.1.2) (à l'équilibre). Les travaux de Gibbs et Di Marzio [52] avaient abouti pour les polymères (sous certaines hypothèses) à l'existence d'une transition du second ordre à une température  $T_2$  telle que l'entropie de configuration du polymère y soit nulle. A cette température  $T_2$ , dans le modèle d'Adam-Gibbs, il n'y a donc qu'une seule configuration accessible et l'échantillon correspond donc à une seule région de réarrangement coopératif.

Supposant  $N$  régions indépendantes équivalentes et discernables composées de  $z$  molécules (ou monomères pour les polymères), Adam et Gibbs ont pu calculer la probabilité de transition  $W$  entre deux configurations d'une région à la température  $T$  :

$$W(T) = A \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

avec  $A$  une constante,  $\Delta\mu$  la différence d'enthalpie libre par molécule (ou monomère) entre les deux configurations et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Remarquons ici que l'énergie d'activation est proportionnelle au nombre de molécules et pas à une puissance différente de 1 de ce nombre. Dans le cas d'Adam-Gibbs, ceci implique que le mouvement de relaxation doit impliquer une fraction finie du nombre de particules [48]).

On peut ensuite calculer dans ce modèle la probabilité moyenne de réarrangement et en déduire l'évolution du temps de relaxation et donc de la viscosité  $\eta$ . On trouve alors la formule dite d'Adam-Gibbs :

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{\Delta}{T s_c(T)} \quad (1.21)$$

avec  $\eta_0$  et  $\Delta$  des constantes et  $s_c$  l'entropie configurationnelle du liquide surfondu. L'accord est assez bon entre cette relation et les mesures expérimentales [53, 54].

L'argument d'Adam et Gibbs donne une image du liquide près de  $T_g$ , et permet un calcul du temps de relaxation dont l'expression est compatible avec les

expériences. Néanmoins, cette image des régions coopérativement corrélées ne repose pas sur un modèle microscopique ce qui rend son interprétation difficile.

### 1.3.7 États mosaïques et « Random First Order Transition Theory »

Ce modèle, introduit par Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes [55] se base sur le lien très fort qui existe entre le modèle à p-spins (voir 1.3.5) et la théorie de couplage de mode (voir 1.3.4). Ces modèles sont des modèles de champ moyen de dimension critique inférieure  $d_c = 6$  qui ne s'appliquent donc pas à l'approche de la transition vitreuse, en basse dimension et notamment pas dans notre espace à 3 dimensions. L'image des états mosaïques et la théorie de l'ordre amorphe à longue portée (RFOT : *random first order transition*) permettent de proposer un modèle qui tient compte de la dimension finie. Ici on considère la transition vitreuse comme une transition thermodynamique d'un système ayant un paysage d'énergie libre compliqué, avec de nombreux minima locaux métastables.

Ces modèles de champ moyen sont assez bien compris, mais le problème est de les adapter à des dimensions plus basses. La théorie RFOT considère que sur des temps courts, le liquide surfondu ralenti va se comporter comme un liquide de champ moyen. Dans ce cas, on peut associer à ces temps courts de courtes longueurs de corrélation et considérer donc que dans de petites zones de taille  $\xi$  le système est localement dans un état de champ moyen, dans un minimum local de l'énergie libre.

Les états du système sont les minima métastables (dans la zone entre  $T_D$  et  $T_K$ ) d'énergie libre, mais on ne peut pas, en regardant les configurations des spins ou des molécules, dire à quel état ces configurations correspondent. Par ailleurs, il manque une méthode qui permettrait de définir et surtout de détecter la paroi entre deux zones qui sont dans deux états différents, puisque ces états sont des états désordonnés.

Les états mosaïques sont donc cette juxtaposition de zones qui sont chacune dans un état différent. Ces états mosaïques sont stabilisés par l'entropie de configuration qui permet à leur énergie libre d'être inférieure à celle obtenue s'il n'y avait qu'un seul état représenté. Ces zones ont une énergie de surface  $\Upsilon$  due à la frontière entre deux états. Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes ont calculé cette énergie de surface mais son interprétation physique reste très difficile, puisque

la surface considérée n'est pas détectable. La taille de ces zones augmente à basse température, au fur et à mesure que certains états deviennent privilégiés, instaurant un ordre amorphe (puisque ces états sont eux-mêmes amorphes) à longue distance, puisqu'ils occupent une partie macroscopique non négligeable de l'échantillon à  $T_K$ . Cette taille  $\xi$  est déterminée par l'équilibre entre coût énergétique de création de la surface ( $\Upsilon l^\theta$ , avec  $\theta < 2$ ) et gain entropique ( $s_c(T)l^3$  avec  $s_c$  l'entropie gagnée par unité de volume) à l'apparition d'un nouvel état. Le calcul donne :

$$\xi = \left( \frac{\Upsilon}{T s_c(T)} \right)^{\frac{1}{3-\theta}}. \quad (1.22)$$

Cette théorie doit beaucoup aux idées d'Adam et Gibbs mais, en s'appuyant sur le modèle à p-spins, elle a une approche plus microscopique de la transition vitreuse. Elle permet de prendre en compte les résultats de la MCT et les liens entre la relation de Vogel-Fulcher et les interpolations de l'entropie d'excès (voir paragraphe 1.2.1.2) [48]. Elle introduit aussi une longueur de corrélation  $\xi$  qui donne la taille des zones correspondant à un état. Cette longueur de corrélation est ici une longueur statique dont le lien avec la longueur dynamique présentée par la suite (1.4) n'est pas clair. La comparaison avec les simulations et les expériences n'est pas non plus évidente mais ce modèle présente l'avantage de donner une approche en dimension finie de la transition vitreuse.

## 1.4 Mesure d'une longueur de corrélation dynamique

A la transition vitreuse, le temps de relaxation  $\tau$  augmente énormément mais ceci ne s'accompagne pas d'une divergence d'une longueur de corrélation statique comme dans les transitions de phase. Pourtant il est difficile de concevoir une telle augmentation de  $\tau$  sans qu'une longueur sous-jacente ne croisse. Nous avons déjà présenté dans ce qui précède différentes idées concernant des zones corrélées dont la taille pourrait augmenter lorsque la température diminue.

En abordant ici le concept des hétérogénéités dynamiques, nous montrerons une preuve expérimentale supplémentaire de leur existence. Nous expliquerons ensuite quel type de fonction de corrélation peut donner accès à cette longueur et suivant des travaux récents [2, 16] nous présenterons deux voies expérimentales possibles pour accéder au nombre de molécules corrélées et donc à cette longueur.

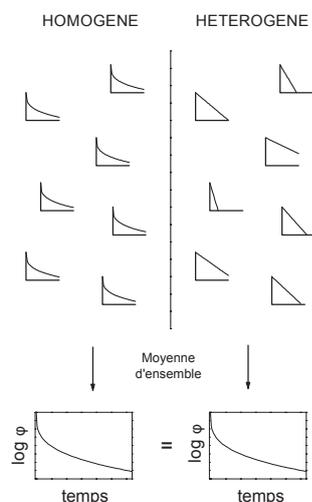


FIGURE 1.25 – Deux approches possibles pour expliquer les relaxations en exponentielles étirées : à gauche la dynamique est homogène dans tout l'échantillon et chaque site relaxe comme la moyenne  $\varphi(t)$ . A droite, chaque site relaxe exponentiellement avec un temps de relaxation local  $\tau$  et c'est la moyenne de ces relaxations locales qui donne l'exponentielle étirée. D'après [56]

### 1.4.1 Hétérogénéités dynamiques

Lorsque l'on étudie la transition vitreuse et notamment les relaxations (voir partie 1.1.1), on observe un phénomène relativement universel : toutes les relaxations de quantités physiques  $\varphi$  deviennent non-exponentielles et la plupart peuvent être modélisées par des exponentielles étirées (Kohlrausch-Williams-Watts KWW) :

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad (1.23)$$

où  $\tau_{KWW}$  est le temps caractéristique de l'exponentielle étirée et où l'exposant  $\beta_{KWW}$  caractérise l'étirement.

Deux visions extrêmes de ce qui se passe au niveau microscopique peuvent être envisagées pour rendre compte de cela [56] (voir figure 1.25). Ou bien la dynamique dans le liquide vitrifiable est parfaitement homogène, chaque site contribuant de la même manière à la relaxation globale et relaxe donc selon une exponentielle étirée. L'origine de l'exponentielle étirée est donc au niveau microscopique et il faut envisager des structures locales fractales pour expliquer ce type de relaxation. L'autre hypothèse est que l'on peut diviser le liquide en différentes zones, de faibles

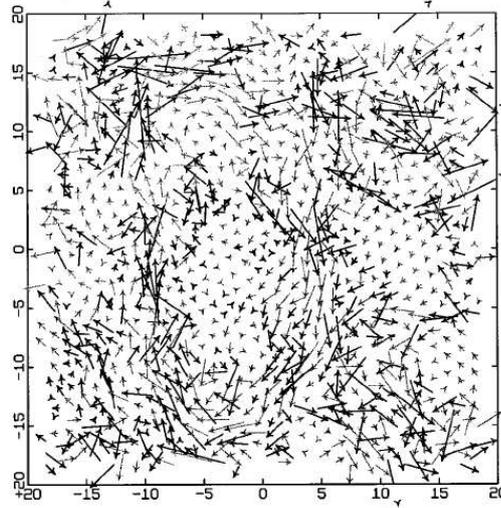


FIGURE 1.26 – Déplacements des particules dans une simulation numérique d’un mélange binaire de sphères molles à deux dimensions. Les flèches montrent les mouvements sur dix fois le temps de relaxation. On voit ici l’hétérogénéité des mouvements des particules. D’après [9]

nombres de molécules par rapport au nombre total, et que chaque zone relaxe exponentiellement avec un temps de relaxation  $\tau$  différent, ce qui donne :

$$\varphi(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau, \quad (1.24)$$

avec  $g(\tau)$  une fonction de répartition des temps  $\tau$ , ce qui s’explique plus facilement au niveau microscopique. Les expériences de hole-burning, RMN ou photoblanchiment ont montré que c’est plutôt la deuxième interprétation qui est à considérer.

Dans les simulations numériques, il est possible de suivre visuellement la dynamique des particules, comme dans la figure 1.26 [9]. On y voit des zones où les particules se déplacent peu et d’autres où elles se déplacent énormément, ce sont les hétérogénéités spatiales. Si on regarde au cours du temps, on s’aperçoit que les zones rapides vont devenir lentes, puis à nouveau rapides... Les hétérogénéités sont aussi temporelles. Ces zones de mouvements lents ou rapides correspondent à des clusters [57, 58] dans lesquels les mouvements des particules sont corrélés. C’est l’image des hétérogénéités dynamiques. Ces clusters sont composés d’une à plus de cent molécules et leur taille augmente lorsque la température diminue. Si ces clusters peuvent être détectés dans les simulations numériques, il faut développer des techniques spécifiques pour pouvoir les caractériser dans les expériences, et plus particulièrement pour accéder au nombre de molécules corrélées et à son évolution avec la température.

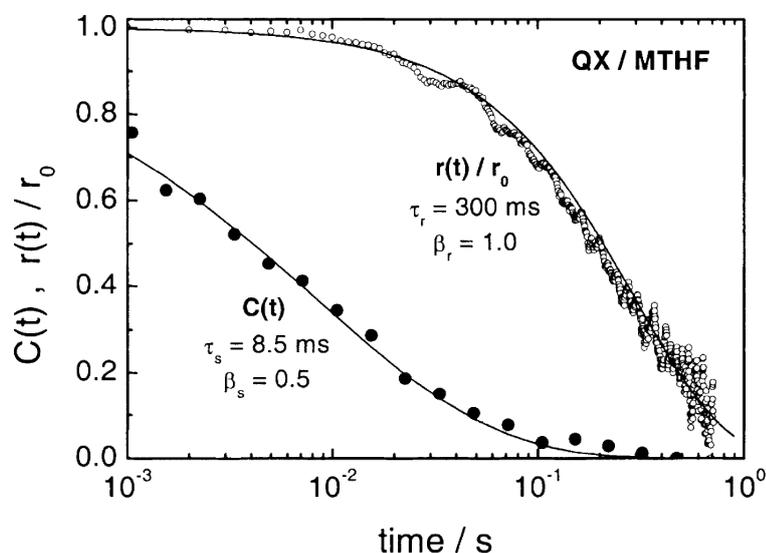


FIGURE 1.27 – Relaxation de la rotation  $r(t)/r_0$  et de la translation  $C(t)$  de la quinoxaline dans le 2-méthyl-tétrahydrofurane, mesurés simultanément à  $T = 92$  K. Les deux lignes continues correspondent à des exponentielles étirées dont les coefficients sont inscrits sous les courbes. D’après [59]

L’existence des hétérogénéités dynamiques et l’intérêt de cette approche pour comprendre la transition vitreuse font l’objet d’un des rares consensus assez global de la communauté travaillant sur la transition vitreuse.

#### 1.4.1.1 Découplage translation/rotation

Une preuve supplémentaire, par rapport à celles déjà proposées ici de l’hétérogénéité de la dynamique des liquides surfondus, peut être apportée par des mesures simultanées des coefficients de rotation et de translation dans ces liquides surfondus.

En effet, si la dynamique est homogène, on s’attend à ce que les temps de relaxation des fonctions de corrélation de rotation et de translation soient similaires. Or, ils ont été mesurés et sont très différents comme le montre la figure 1.27 [59]. On s’attend aussi à ce que les coefficients de diffusion  $D_{trans}$  et  $D_{rot}$  évoluent de façon similaire avec la température. Ces coefficients de relaxation sont accessibles par différentes techniques : RMN [60, 61], ou diffusion de la lumière avec molécules

sondes [62, 59]. Ce qui ressort de ces expériences, c'est que ces coefficients sont similaires pour  $T > 1, 2 \times T_g$  et ont des comportements différents pour  $T < 1, 2 \times T_g$  (voir figure 1.28 et [60, 61]).

Tout ceci corrobore l'hypothèse de dynamique hétérogène. En effet, dans ce cas, la décorrélation des mouvements est pilotée par les hétérogénéités rapides et il a été montré que  $D_{trans} \propto \langle \tau^{-1} \rangle$  alors que le coefficient de diffusion en rotation varie comme  $D_{rot} \propto \langle \tau \rangle^{-1}$  et est donc piloté par les hétérogénéités dynamiques les plus lentes, qui contribuent plus à la moyenne  $\langle \tau \rangle$  [63]. De telles comparaisons donnent une idée de la largeur de la distribution des temps de relaxation.

### 1.4.2 Fonction de corrélation à quatre points

Comment caractériser ces hétérogénéités dynamiques ? Comment détecter ces zones corrélées et quelle fonction de corrélation utiliser pour mesurer le fait que « si les particules aux points A et B sont mobiles ou immobiles simultanément à  $t = 0$ , elle seront toujours simultanément mobiles (ou immobiles) à l'instant  $t$  » ?

Si on utilise les fonctions de corrélation habituelles à deux points, qu'elles soient statiques ou dynamiques, elles ne permettent pas de rendre compte des corrélations présentes dans les hétérogénéités dynamiques : en effet, elles ne contiennent qu'une partie de l'information : soit « les deux particules sont mobiles en même temps », soit « une particule est restée mobile ».

Il faut donc introduire une fonction de corrélation à 4 points  $G_4$  [58, 64, 65] pour pouvoir mesurer les corrélations dans les hétérogénéités dynamiques :

$$G_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \langle \delta\rho(\vec{r}_1, 0)\delta\rho(\vec{r}_1, t)\delta\rho(\vec{r}_2, 0)\delta\rho(\vec{r}_2, t) \rangle - \langle \delta\rho(\vec{r}_1, 0)\delta\rho(\vec{r}_1, t) \rangle \langle \delta\rho(\vec{r}_2, 0)\delta\rho(\vec{r}_2, t) \rangle \quad (1.25)$$

avec  $\delta\rho(\vec{r}_1, t)$  la variation de densité locale au point  $\vec{r}_1$  et à l'instant  $t$ . La moyenne  $\langle \dots \rangle$  est une moyenne d'ensemble. A cause de l'invariance par translation,  $G_4$  ne va dépendre que de  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ , s'écrira donc :

$$G_4(\vec{r}, t) = \left\langle \delta\rho(\vec{0}, 0)\delta\rho(\vec{0}, t)\delta\rho(\vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}, t) \right\rangle - \left\langle \delta\rho(\vec{0}, 0)\delta\rho(\vec{0}, t) \right\rangle \left\langle \delta\rho(\vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}, t) \right\rangle. \quad (1.26)$$

Donnant la corrélation entre les fluctuations de  $\rho$  en  $\vec{0}$  entre 0 et  $t$  et les fluctuations de  $\rho$  en  $\vec{r}$  entre 0 et  $t$ ,  $G_4$  mesure alors la façon dont ces corrélations à  $\vec{0}$  et à  $\vec{r}$  subsistent entre 0 et  $t$ .

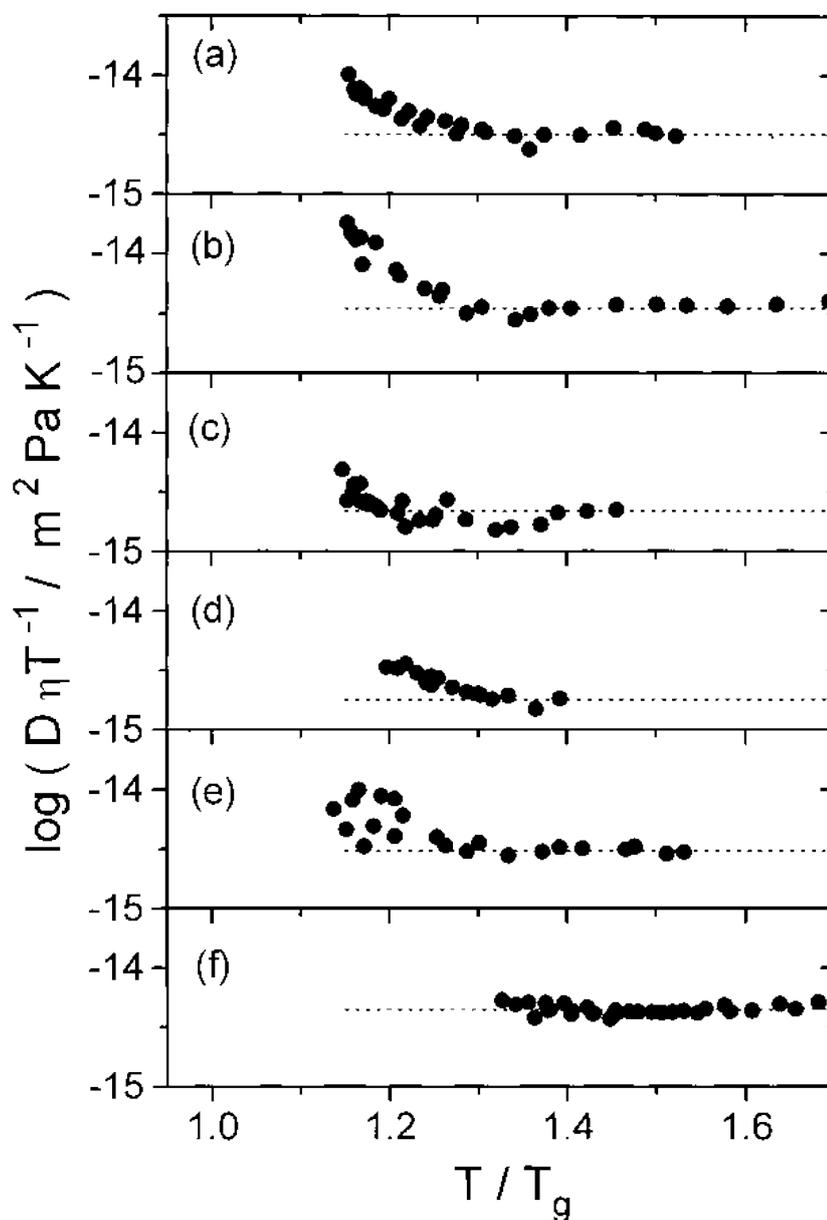


FIGURE 1.28 – Comparaison du coefficient  $D$  de diffusion de la rotation et de la viscosité en fonction de la température, pour différents liquides (a) OTP (b) salol (c) PDE (d) CDE (e) m-TCP (f) glycerol. On remarque que les deux coefficients évoluent de la même manière au dessus de  $1,2 \times T_g$  et différemment en dessous. D'après [61]

On peut aussi comprendre pourquoi une fonction de corrélation à 4 points est nécessaire en se basant sur une analogie entre les verres structuraux et les verres de spins. Dans une transition paramagnétique/ferromagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation  $m = \left\langle \sum_i S_i \right\rangle$  et les corrélations sont à deux points  $\langle S_i S_j \rangle$ . Dans les verres de spins le paramètre d'ordre est « l'overlap »  $q = \sum_{i,j} \overline{\langle S_i S_j \rangle}$  (avec  $\overline{\quad}$  la moyenne sur le désordre), qui est déjà une corrélation à deux points et donc la fonction de corrélation à étudier est une fonction à 4 points.

Si on définit  $\delta c(\vec{r}, t) = \delta \rho(\vec{r}, 0) \delta \rho(\vec{r}, t)$ , dont la forme ressemble à celle de l'overlap dans les verres de spins, on peut définir une « susceptibilité dynamique »  $\chi_4$  [49, 50, 58, 65, 66, 67] :

$$\chi_4(t) = N \left\langle \left( \frac{1}{V} \int d^3 \vec{r} \delta c(\vec{r}, t) \right)^2 \right\rangle \quad (1.27)$$

reliée à  $G_4$  par la relation :

$$\chi_4(t) = \frac{1}{V} \int d^3 \vec{r} G_4(\vec{r}, t). \quad (1.28)$$

Cette « susceptibilité »  $\chi_4(t)$  n'est pas une fonction de réponse mais la variance de la corrélation à deux points  $\delta c$  et donne accès à une longueur de corrélation dynamique  $\xi_4$  supposée croître lorsque la température diminue. Comme il faut connaître précisément les positions des particules pour calculer  $G_4$  et  $\chi_4$ , ces fonctions restent accessibles essentiellement dans les simulations numériques. Elles ont été calculées en testant différents modèles : cinétiquement contraints [67], liquides de Lennard-Jones [58, 67], sphères molles [67], MCT [49], p-spins [58, 50]...

A partir de  $\chi_4$ , on définit un nombre de molécules corrélées  $N_{corr,4}$  par la relation :

$$N_{corr,4} = \max_t \{ \chi_4(t) \}. \quad (1.29)$$

Expérimentalement,  $\chi_4$  a pu être mesurée dans des systèmes granulaires [69]. De nombreuses approches théoriques de la transition vitreuse peuvent expliquer la croissance d'une longueur de corrélation dynamique (cf [2]) et lui prédisent des variations différentes. Des expériences mesurant directement cette longueur permettraient de trancher entre ces différents modèles. Mais ni  $\chi_4$  ni  $G_4$  ne sont accessibles directement dans les liquides surfondus et nous présenterons dans la suite comment accéder à ces informations via deux démarches différentes.

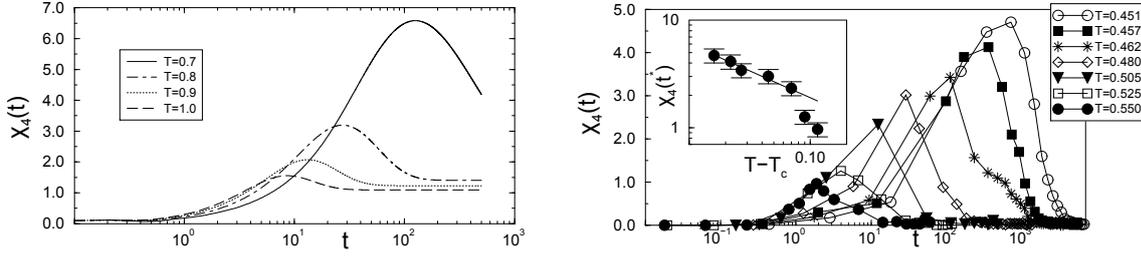


FIGURE 1.29 – (a)  $\chi_4(t)$  calculé dans le modèle à p-spins pour  $p = 3$  à  $T = 0,7$ ;  $0,8$ ;  $0,9$  et  $1$ ,  $T_c = 0,612$ . (b)  $\chi_4(t)$  calculé pour un mélange binaire de Lennard-Jones. Dans l’insert, le maximum de  $\chi_4$  :  $\chi_4(t^*)$  en fonction de  $T - T_c$  ( $T_c = 0,435$ ). La ligne continue représente la loi  $\chi_4(t^*) \propto (T - T_c)^{1/2}$  prédite par les modèles de champ moyen. D’après [68]

### 1.4.3 Susceptibilité non linéaire

Comme il a déjà été dit (paragraphe 1.3.4 et 1.3.5), il existe des similarités entre les comportements de liquides surfondus à la transition vitreuse et ceux des verres de spins. Dans les verres de spins, la susceptibilité non linéaire statique ( $\chi_3$ , mais aussi  $\chi_5$ ,  $\chi_7$ ...) diverge à la transition paramagnétique/ verre de spins [70, 71]. Dans les verres de spins, il existe un désordre sur les couplages entre les spins : les constantes  $J_{i,j}$  sont des variables aléatoires centrées dont la valeur est fixée par le choix de l’échantillon mesuré. Dans ce cas, les spins  $S_i$  peuvent être modélisés par des variables aléatoires et les valeurs moyennes de type  $\langle S_i S_j \rangle$  sont nulles. Il n’y a donc pas de corrélations au premier ordre entre les spins dans la phase verre de spins. Le paramètre d’ordre de la transition verre de spins est le paramètre d’Edwards-Anderson [72],  $q = \overline{\langle s_x \rangle^2}$  où  $\langle \dots \rangle$  est la moyenne sur le désordre et  $\overline{\dots}$  la moyenne thermodynamique.

Si on calcule une quantité à quatre points comme  $\langle S_i(t_1) S_j(t_2) S_k(t_3) S_l(t_4) \rangle$ , en moyenne, deux de ces spins seront positifs et deux négatifs, donc le produit des quatre spins sera (en moyenne) positif et la valeur moyenne sera alors positive, non nulle. Cette quantité  $\langle S_i(t_1) S_j(t_2) S_k(t_3) S_l(t_4) \rangle$  peut être reliée au  $\chi_3$  des verres de spins, la susceptibilité non-linéaire [2] via la relation :

$$\chi_3(t_1, t_2, t_3, t_4) \propto \sum_y \frac{d^3}{dt_2 dt_3 dt_4} [\langle s_x(t_1) s_y(t_3) \rangle_0 \langle s_x(t_4) s_y(t_2) \rangle_0], \quad (1.30)$$

où l’indice 0 indique que la valeur moyenne est calculée à champ nul et où les temps  $t_1, t_2, t_3$  et  $t_4$  sont pris dans l’ordre croissant. Dans ce cas,  $\chi_3$  diverge à la

transition paramagnétique-verre de spins.

Dans les liquides surfondus, la situation est compliquée par le fait que le désordre n'est pas gelé et donc que les corrélations ne vivent que sur un temps de l'ordre de  $\tau$ , le temps caractéristique d'écoulement du liquide. Mais on peut écrire  $G_4$  sous une forme analogue à celle des verres de spins et relier alors  $G_4$  à  $\chi_3$  via un théorème fluctuation-dissipation généralisé [2]. Si on suppose alors un comportement critique des corrélations écrites en terme de spins :

$$\langle S_i(t)S_j(t) \rangle_c^2 = \frac{1}{|r_i - r_j|^{d-2+\bar{\eta}}} \mathbf{G} \left( \frac{|r_i - r_j|}{l} \right), \quad (1.31)$$

avec  $r_i$  et  $r_j$  les positions des spins  $i$  et  $j$ ,  $l$  la longueur de corrélation en unités de  $\xi$  qui est la longueur microscopique mesurée par la fonction de corrélation à 2 points,  $\bar{\eta}$  un exposant inférieur à la dimension de l'espace, et  $\mathbf{G}$  une fonction de scaling, alors on trouve [2, 73] la relation entre  $\chi_3$  et la longueur de corrélation  $l\xi$  contenue dans  $\chi_4$  et  $G_4$  :

$$\chi_3(\omega, T) = \frac{\chi_s^2}{k_B T} l^{2-\bar{\eta}} H(\omega\tau) \quad (1.32)$$

où  $\chi_s$  est la susceptibilité linéaire statique, et où l'on peut relier l'exposant  $\bar{\eta}$  à la structure des zones corrélées : si ces zones sont compactes,  $2 - \bar{\eta}$  vaut 3, la dimension de l'espace.  $\tau$  est ici le temps de relaxation et  $\omega$  la pulsation de mesure.  $H$  désigne une fonction de scaling qui doit être nulle quand  $\omega$  est nul ou tend vers l'infini et doit être maximale autour de  $\omega \approx 1/\tau$ . La fonction  $H(\omega\tau)$  a été étudiée en détail dans [73] (voir paragraphe 3.2.3) et comparée avec nos résultats expérimentaux.

Cette expression peut aussi se réécrire en fonction du nombre de molécules corrélées  $N_{corr}$  :

$$\chi_3(\omega, T) = \frac{\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3}{k_B T} N_{corr} H(\omega\tau) \quad (1.33)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité relative du vide,  $\Delta\chi_1 = \chi_1(\omega = 0) - \chi_1(\omega \rightarrow \infty)$  et  $a^3$  est le volume occupé par une molécule.

Précisons quelles susceptibilités peuvent être utilisées. En fait on peut choisir différentes réponses à un champ extérieur (électrique, magnétique, pression...) à condition que les degrés de liberté ainsi sondés soient fortement liés aux degrés de liberté de translation impliqués dans la transition vitreuse [2]. Néanmoins les susceptibilités non-linéaires sont souvent très petites devant les susceptibilités linéaires et donc difficiles à mesurer. Un autre accès à  $G_4$  a été proposé, basé sur les susceptibilités linéaires.

### 1.4.4 Evaluation du nombre de molécules corrélées à partir de la susceptibilité linéaire

Puisqu'il faudrait connaître la position de toutes les molécules et les fluctuations de ces positions pour accéder directement à  $\chi_4$  dans les liquides surfondus, ce qui n'est malheureusement pas possible, il a été proposé d'évaluer  $\chi_4$  à partir de la susceptibilité linéaire  $\chi_1$  mesurée dans les expériences [16, 74, 75]. Nous introduirons ici une susceptibilité dynamique  $\chi_T$  dont nous montrerons comment elle est reliée à  $\chi_4$  et comment elle permet d'évaluer le nombre de molécules corrélées.

Pour les liquides surfondus, la susceptibilité dynamique  $\chi_T$  est définie comme :

$$\chi_T(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial T}, \quad (1.34)$$

avec  $F(t) = \langle \delta\rho(t)\delta\rho(0) \rangle = \langle C(t) \rangle$  où  $\delta\rho(t) = \rho(t) - \langle \rho \rangle$  représente la fluctuation spontanée de la densité  $\rho$  par exemple et où

$$C(t) = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \delta c(\vec{r}, t). \quad (1.35)$$

Dans le domaine fréquentiel, on pose :

$$\chi_T(\omega) = \frac{\partial \tilde{F}(\omega)}{\partial T}, \quad (1.36)$$

où  $\tilde{F}(\omega)$  peut être par exemple la susceptibilité diélectrique linéaire  $\chi_1(\omega)$ . Il est donc possible de relier  $\chi_T$  à une quantité mesurable :

$$\chi_T(\omega) = \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}. \quad (1.37)$$

Reste alors à relier  $\chi_T$  et  $\chi_4$ , sachant que d'après l'équation 1.27,  $\chi_4$  vaut :

$$\chi_4(t) = N \left\langle \left( \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \delta C(\vec{r}, t) \right)^2 \right\rangle. \quad (1.38)$$

Le liquide surfondu étant à l'équilibre, on peut écrire dans l'ensemble thermodynamique  $NPT$  des expériences, une relation fluctuation-dissipation généralisée qui relie  $\chi_T$  (la réponse) aux fluctuations de  $\delta\rho(t)\delta\rho(0)$  induites par la fluctuation d'enthalpie par particule  $\delta H$  [16] :

$$k_B T^2 \chi_T(t) = N \langle \delta C(t) \delta H(0) \rangle_{NPT}. \quad (1.39)$$

$\chi_T(t)$  sonde donc la corrélation spatiale entre les fluctuations locales de la dynamique et celles de l'enthalpie [16].

Il faut donc relier  $\langle \delta C(t)\delta H(0) \rangle (\chi_T)$  à  $\langle \delta C(t)^2 \rangle (\chi_4)$ . Ceci est possible à condition d'utiliser l'inégalité de Cauchy-Schwarz [16, 76] :

$$\langle \delta C(t)\delta H(0) \rangle^2 \leq \langle \delta C(t)^2 \rangle \langle \delta H(0)^2 \rangle. \quad (1.40)$$

Des relations thermodynamiques permettent d'exprimer les fluctuations d'enthalpie :  $N \langle \delta H(0)^2 \rangle = k_B T^2 c_P$ , avec  $c_P$  la chaleur spécifique à pression constante ; ce qui relie  $\chi_T$  et  $\chi_4$  par une relation où tous les facteurs sont connus :

$$\chi_4(t) \geq \frac{k_B T^2}{c_p} \chi_T(t)^2. \quad (1.41)$$

Est-ce gênant que la relation ne consiste qu'en une inégalité ? En fait, il est possible de montrer que si on pose  $\chi_4(t) = k_B T^2 \chi_T(t)^2 / c_p$  cela revient à négliger des quantités qui vont croître moins vite que  $\chi_4$  et  $\chi_T$  à la transition vitreuse. D'autre part, les simulations [16], ont montré que dans le domaine de température auquel elles permettent d'accéder, cette borne inférieure est en fait une très bonne approximation de  $\chi_4$ .

A partir de la relation 1.39, on peut comprendre  $\chi_T$  comme une fonction de corrélation à trois points, puisqu'elle contient  $C$  (2 points) et l'enthalpie (dans l'espace  $NPT$  qui est celui des expériences ; dans  $NVT$ , c'est l'énergie qui prend la place de l'enthalpie).  $\chi_T$  mesure alors le fait que chaque fluctuation d'enthalpie à temps 0 et au point  $\vec{0}$  modifie la dynamique au point  $\vec{r}$  entre 0 et  $t$ . Le volume sur lequel la fluctuation est ressentie est supposé augmenter à l'approche de la transition vitreuse. On peut construire un nombre de molécules corrélées à partir de  $\chi_T$  [76] :

$$N_{corr,T} = \sqrt{\frac{k_B}{c_p} T \max_t \{|\chi_T(t)|\}}. \quad (1.42)$$

Comme c'est  $\chi_T$  qui est accessible expérimentalement, nous utiliserons  $N_{corr,T}$  plutôt que  $N_{corr,4}$  (défini équation 1.29) dans la suite. La relation entre ces deux grandeurs est analogue à celle entre  $\chi_T$  et  $\chi_4$  :

$$N_{corr,4} \geq (N_{corr,T})^2. \quad (1.43)$$

Mais ces deux nombres n'ont pas forcément le même comportement en température. Dans les simulations de dynamique newtonienne et dans le cadre de la MCT, si la

borne supérieure est saturée alors  $N_{corr,4}$  et  $(N_{corr,T})^2$  varient de façon similaire, à cause de la conservation de l'énergie. Dans le cas où la dynamique est brownienne, sans quantité conservée, alors  $N_{corr,4}$  et  $N_{corr,T}$  croissent de façon similaire [76]. De façon générale, des simulations ont permis de montrer que  $\chi_4$  dépend de la dynamique étudiée, alors que  $\chi_T(t = \tau_\alpha)$  n'en dépend pas, ce qui permet de dire que c'est  $\chi_T$  qui contient les corrélations dynamiques spatiales typiques de la transition vitreuse.

Le lien entre  $N_{corr,4}$  et  $N_{corr,T}$ , l'un étant supérieur au carré de l'autre, s'explique par le fait que si l'énergie (ou l'enthalpie) est conservée, alors toute fluctuation de l'énergie à  $\vec{r}$  engendre une autre fluctuation dynamique corrélée à un autre endroit, d'où la relation  $N_{corr,4} \geq (N_{corr,T})^2$ . C'est donc  $N_{corr,T}$  que nous allons utiliser au chapitre 3 comme nombre de molécules corrélées extrait de nos expériences.

Il est aussi intéressant d'étudier comment ces quantités se comportent dans des systèmes présentant une transition proche de la transition vitreuse mais qui ne sont pas des liquides surfondus.

## 1.5 Autres systèmes vitreux : techniques et résultats autour des hétérogénéités dynamiques

Ici seront abordés d'autres systèmes expérimentaux présentant une transition de type transition vitreuse. Les systèmes seront présentés, les techniques décrites rapidement, puis des expériences et des résultats concernant les hétérogénéités dynamiques et les mesures de signaux non-linéaires seront décrites. Nous commencerons par les verres de spins, avant les colloïdes et les granulaires qui ont des comportements assez proches des verres structuraux malgré des échelles de longueurs et de temps mises en jeu beaucoup plus grandes.

### 1.5.1 Verres de spins

Dans une matrice de spins atomiques nuls, sont dilués des atomes magnétiques. Ceux-ci sont répartis aléatoirement dans l'échantillon et leur position est fixée [78]. En fonction de la distance entre deux spins, leur couplage peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique. Ce désordre sur les couplages est dit gelé puisque les positions des spins dans l'échantillon sont fixées une fois pour toute à

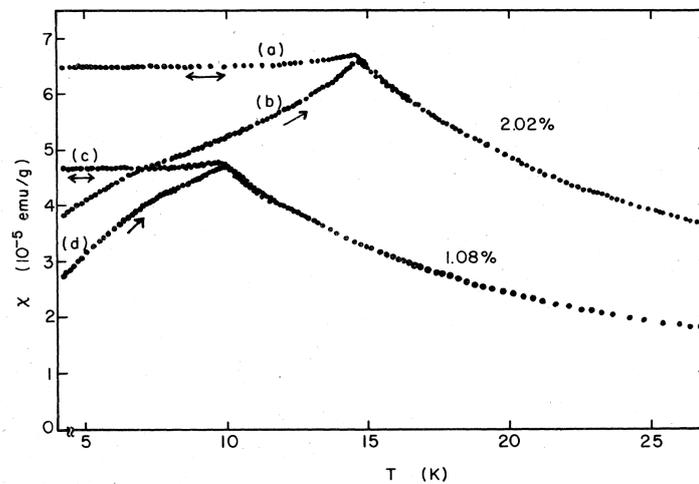


FIGURE 1.30 – Aimantation en fonction de la température pour deux échantillons de CuMn de compositions différentes. Pour chaque échantillon, le refroidissement a été effectué dans deux conditions différentes : sans champ (b et d) et sous champ  $H = 5,90$  G (a et c), appliqué au dessus de  $T_g$  avant de refroidir les échantillons. D'après [77]

la fabrication de l'échantillon. L'ensemble induit une frustration des spins qui ne peuvent satisfaire toutes les contraintes dues aux couplages avec les voisins.

A haute température, de tels échantillons sont paramagnétiques mais à basse température apparaît une nouvelle phase, ni ferromagnétique, ni ferrimagnétique, qui est la phase verre de spins. Dans cette phase se développent des phénomènes, vieillissement, rajeunissement et mémoire [79] (voir paragraphe 1.1.4) dont certains sont communs avec les verres.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour étudier les verres de spins : mesures de chaleur spécifique [80], de résistivité [81], de diffusion de neutrons [82]... Une technique particulièrement intéressante consiste à appliquer un champ magnétique et mesurer l'aimantation globale de l'échantillon. On en déduit la susceptibilité magnétique dont l'évolution avec la température est typique des verres de spins. Une façon particulièrement précise de mesurer les aimantations est la technique du SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

L'échantillon se déplace dans l'axe d'une bobine métallique induisant un flux à travers cette bobine et donc un courant. Ce courant est ensuite détecté par

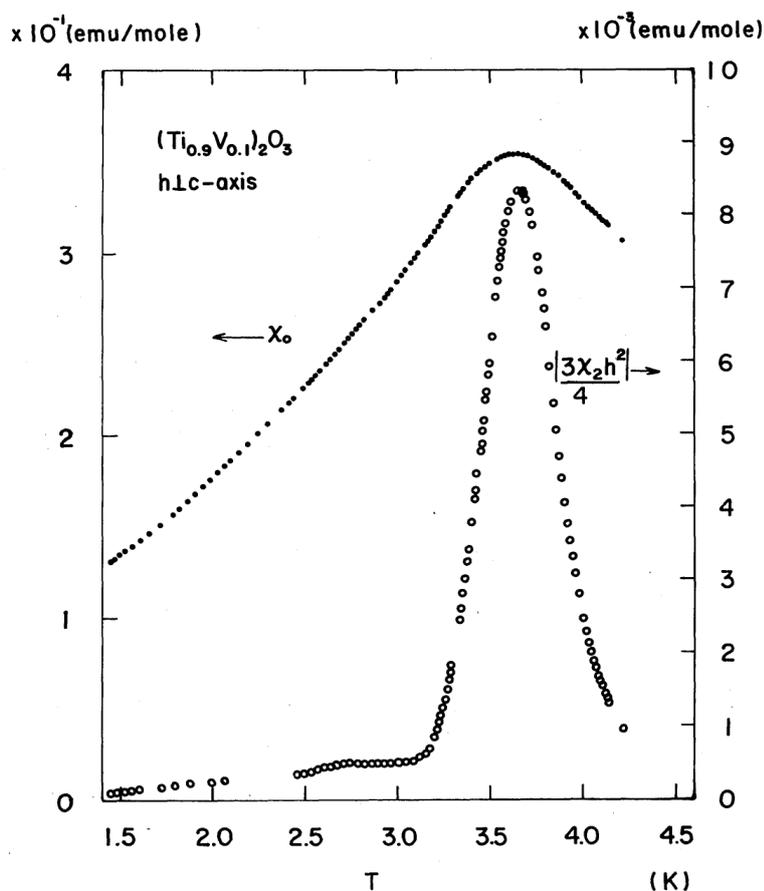


FIGURE 1.31 – Susceptibilité linéaire (à gauche, notée  $\chi_0$ ) et non linéaire (à droite notée  $|3\chi_2 h^2|/4$  pour être dans les mêmes unités que  $\chi_0$ ) en fonction de la température pour un composé verre de spins de  $(\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{O}_3$ .  $|3\chi_2 h^2|/4$  présente un pic à la température où  $\chi_0$  est maximal et qui correspond à la transition verre de spins. D'après [71]

un SQUID, composé d'une boucle supraconductrice et d'une jonction Josephson située dans la boucle, qui détecte le passage du courant. Un aimant supraconducteur permet d'appliquer le champ magnétique à l'échantillon. L'avantage de cette technique, c'est sa sensibilité de détection et la possibilité d'appliquer des champs forts (quelques teslas). Au cours de cette thèse, nous avons aussi travaillé sur un tel dispositif pour une étude sur des nanoparticules magnétiques en forte concentration dans du glycérol qui présentent un comportement verre de spins [83].

Contrairement à la transition vitreuse, il est très clair que la transition paramagnétique/verre de spins est une vraie transition de phase du second ordre avec un comportement critique et des exposants universels qui ont fait l'objet de nombreuses études [78]

La figure 1.30 présente une mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour deux échantillons de CuMn de compositions différentes. Deux types de mesures ont été effectués sur ces échantillons. Lors de la première (courbe b et d), aucun champ magnétique n'est appliqué à l'échantillon pendant son refroidissement. Pour la seconde (a et c) un champ de 5,90 G est imposé. Les susceptibilités mesurées se superposent tant que la température est supérieure à  $T_g$  mais leur comportement devient différent en dessous de  $T_g$  : la susceptibilité est supérieure lorsqu'un champ a été appliqué pendant le refroidissement par rapport à celle si aucun champ n'a été appliqué. De plus on constate sur cette figure que la température de transition dépend de la composition de l'échantillon.

Sur les verres de spins, des mesures de susceptibilité non-linéaires ont été effectuées par Miyako *et al* [71] et Lévy [70, 84]. La figure 1.31 présente les susceptibilités linéaires et non-linéaires en fonction de la température. Pour les verres de spins, les théories prévoient une vraie divergence de  $\chi_3$  (notée ici  $\chi_2$  sur la figure) à la transition, et les mesures montrent un pic de  $\chi_3$  centré à la température de transition donnée par la susceptibilité linéaire. La vraie divergence est difficile à mesurer pour une raison thermodynamique (l'échantillon n'est pas de taille infinie). Les susceptibilités d'ordre supérieur sont censées diverger aussi et c'est ce qui a été vérifié expérimentalement [84] sur  $\chi_5$  et  $\chi_7$  ! Sur les verres structuraux, il semble encore bien prématuré de vouloir mesurer  $\chi_5$ , sans parler de  $\chi_7$ , les champs électriques à mettre en oeuvre pour avoir un signal mesurable devenant très importants.

## 1.5.2 Colloïdes

Les systèmes colloïdaux, composés de particules (souvent traitées en surface pour qu'elles ne s'agglomèrent pas) dispersées dans un solvant, ont un comportement analogue aux verres structuraux, mais dans leur cas, le paramètre qui pilote la transition n'est plus la température  $T$  mais la fraction volumique  $\phi$  [85]. De par leur petite taille, les particules étudiées sont moins soumises à la gravité qu'à l'agitation thermique [86].

Mousses, gels et émulsions sont des sujets passionnants, mais un peu éloignés de la problématique de cette thèse. Par contre, il existe des expériences de colloïdes qui à partir des travaux théoriques sur  $\chi_4$  (cf. 1.4.2) ont permis de caractériser les hétérogénéités dynamiques dans les colloïdes [16, 86, 87]. C'est donc sur ces expériences que nous allons centrer notre propos.

Les tailles des particules étudiées variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de microns, les techniques d'optique, inutilisables sur les verres structuraux, permettent ici de caractériser directement la dynamique. La technique de microscopie confocale, couplée à de la fluorescence, permet de suivre simultanément des centaines de particules [85].

Les techniques de diffusion de la lumière (dans les domaines visible, UV, et X) peuvent donner accès aux hétérogénéités dynamiques [86]. En mesurant l'intensité de la tache due à la diffusion d'un laser sur l'échantillon, avec une caméra CCD, à un angle de diffusion  $q$ , on obtient une série d'images où, en chaque point du capteur l'intensité fluctue au fur et à mesure que les particules se déplacent dans l'échantillon. Dans ce type d'expérience, chaque particule diffuse la lumière dans toutes les directions et donc l'intensité mesurée en un point du capteur est due à toutes les particules de l'échantillon et il n'est donc pas possible de reconstituer les positions des particules. Par contre, une telle mesure est sensible aux fluctuations des positions des particules puisque tout mouvement d'une particule va modifier la tache de diffusion sur la caméra, en accentuant certaines intensités et en diminuant d'autres.

L'idée est d'étudier les fluctuations de la dynamique à partir de ces fluctuations d'intensité. Cipelletti *et al.* ont utilisé une méthode qui calcule la corrélation instantanée entre intensités mesurées à  $t$  et  $t + \tau$  :

$$c_I(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t)I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} - 1, \quad (1.44)$$

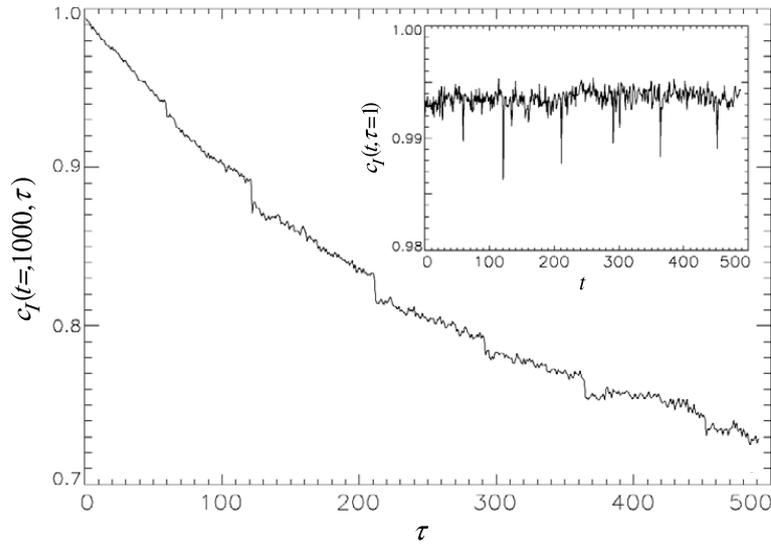


FIGURE 1.32 – Evolution de la fonction de corrélation à deux points en fonction de l'intervalle  $\tau$  entre ces deux points dans un matériau granulaire tapé. Les temps sont exprimés en nombre de chocs. Dans l'insert  $c_I(t, \tau)$  en fonction de  $t$  pour  $\tau$  fixé à 1. D'après [86] et [88]

où  $p$  est le numéro du pixel sur la caméra,  $I$  son intensité lumineuse et les moyennes sont effectuées sur les pixels du capteur.  $c_I(t, \tau)$  est analogue à une fonction de corrélation à deux temps. Si on trace  $c_I(t = \text{cste}, \tau)$  en fonction de  $\tau$  elle décroît au fur et à mesure que les réarrangements diminuent les corrélations : voir la figure 1.32, qui concerne les granulaires et où le phénomène est amplifié par le fait que les grains sont bien plus gros que les particules colloïdales. On voit aussi dans l'insert de la figure que la dynamique est intermittente avec, par moments, des réarrangements brutaux.

La fonction de corrélation à deux points  $c_I(t, \tau)$  ne suffit pas pour accéder à la taille des hétérogénéités dynamiques notamment parce que chaque réarrangement de particules colloïdales est associé à une variation trop faible de  $c_I(t, \tau)$  pour être mesurée, contrairement à ce qui se passe pour les granulaires de la figure 1.32.

La variance de  $c_I(t, \tau)$  qui est

$$\chi(\tau) = \langle c_I(t, \tau)^2 \rangle_t - \langle c_I(t, \tau) \rangle_t^2 \quad (1.45)$$

est analogue à  $\chi_4$  définie paragraphe 1.4.4 et donne donc accès aux hétérogénéités dynamiques. Comme  $\chi_4$  sur les verres (figure 3.5),  $\chi(\tau)$  présente un maximum

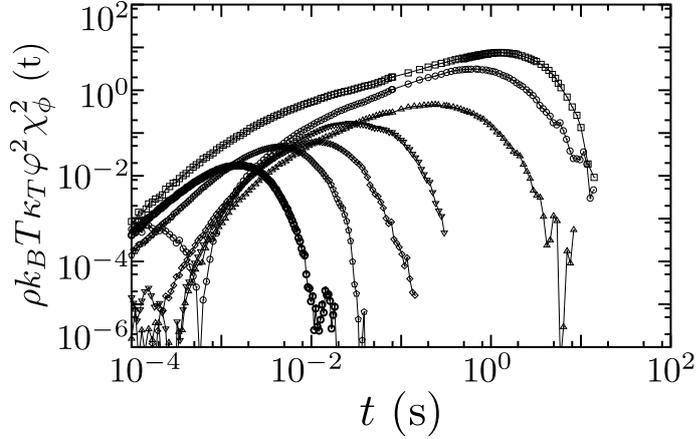


FIGURE 1.33 –  $\rho k_B T \kappa_T \phi^2 \chi_\phi^2 = \chi(\tau)$  obtenu pour des sphères dures colloïdales par diffusion dynamique de la lumière. De gauche à droite  $\phi = 0,18$  ;  $0,34$  ;  $0,42$  ;  $0,46$  ;  $0,49$  ; et  $0,50$ . D’après [16]

(figure 1.33) qui augmente lorsque la fraction volumique augmente et que la dynamique se bloque. De telles expériences montrent bien les ressemblances profondes qui existent entre liquides surfondus et systèmes colloïdaux [16], alors même que les échelles de longueur et de temps sont très différentes.

### 1.5.3 Granulaires

Dans ces systèmes, très différents des verres structuraux, on trouve aussi une dynamique vitreuse [89]. Les interactions entre grains sont toujours répulsives, la température n’intervient pas et les chocs entre grains sont dissipatifs. Ceci nécessite un apport d’énergie extérieure pour maintenir les particules en mouvement. Nous nous concentrerons ici sur les expériences où l’on augmente la fraction volumique  $\phi$  d’un système granulaire. Dans ce cas, on utilise un système polydisperse pour éviter la cristallisation.

Par analogie avec les états de la matière, il y a dans les systèmes granulaires, avec apport d’énergie extérieure, un état gazeux à très faible densité et en mouvement, où les grains se comportent comme les molécules d’un gaz parfait (sauf qu’ici les chocs sont dissipatifs) et un état liquide plus condensé où les grains coulent pour peu qu’on leur apporte l’énergie nécessaire. Lorsque la fraction volumique augmente encore, les grains se bloquent et un module de cisaillement

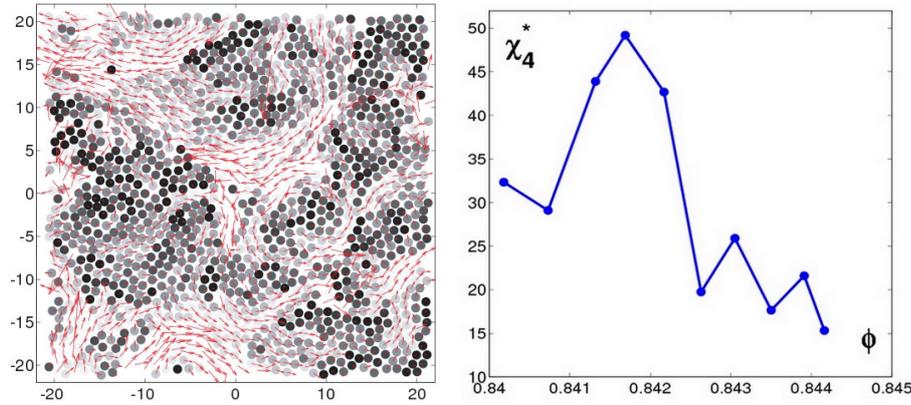


FIGURE 1.34 – Sur l’image de gauche les particules sombres sont celles qui ne se sont pas déplacées contrairement aux claires. On constate la présence de zones figées et de courants de circulation traduisant l’hétérogénéité de la dynamique. Ici la fraction volumique des particules est égale à la fraction volumique de jamming. Les flèches rouges représentent le champ de déplacement (multiplié par 5). A droite, le maximum de  $\chi_4(\tau)$  en fonction de la fraction volumique. La transition de jamming a lieu aux environs de  $\phi = 0,84$ . D’après à gauche [91], à droite [89]

non nul apparaît, caractéristique d’un solide. C’est la transition de jamming [90]. Comme la transition vitreuse, cette transition s’accompagne d’un ralentissement de la dynamique et de l’apparition d’hétérogénéités dans la dynamique (voir figure 1.34).

L’avantage des systèmes granulaires et notamment des expériences à deux dimensions, c’est que l’on peut suivre par caméra les mouvements de chaque grain et qu’on a ainsi accès directement à la dynamique. Nous allons redonner ici quelques résultats obtenus avec une expérience de granulaires vibrés sur une plaque [69, 91, 92].

Une couche de disques bidisperses est placée sur une plaque horizontale qui oscille horizontalement. Une caméra synchronisée sur les oscillations, enregistre une image par période de manière à s’affranchir du mouvement trivial dû aux oscillations. Les mouvements des particules sont analysés, la dynamique locale est caractérisée via le calcul de la corrélation instantanée locale :

$$Q_a^t(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{N} \sum_i \delta(\vec{r}_i(t) - \vec{r}) \exp\left(-\frac{\|\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_i(t)\|^2}{2a^2}\right) \quad (1.46)$$

où l’indice  $i$  désigne une particule,  $a$  est la longueur sur laquelle on sonde les

mouvements et  $\vec{r}$  la position des particules par rapport à une référence arbitraire. A partir de là, on peut calculer  $\chi_4$  :

$$\chi_4(a, \tau) = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \left\langle \delta Q_a^t(\vec{r} + \vec{r}', \tau) \delta Q_a^t(\vec{r}', \tau) \right\rangle_t \quad (1.47)$$

Si on définit  $\chi_4^*$  comme le maximum de  $\chi_4(a, \tau)$  lorsque  $\tau$  varie et qu'on le trace en fonction de  $\phi$ , on obtient la figure 1.34 à droite. Ici  $\chi_4^*$  croît énormément dans la zone qui précède le blocage de l'échantillon.

D'autres mesures récentes menées dans des granulaires ont aussi permis de mettre en évidence un comportement proche de la transition vitreuse [93]

Dans le chapitre suivant, nous décrirons l'expérience qui nous a permis de mesurer  $\chi_T$  et  $\chi_3$  dans un liquide surfondu (le glycérol) à l'approche de la transition vitreuse.

## Chapitre 2

# Mesures de susceptibilité diélectrique

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de susceptibilités linéaire et non-linéaire a été conçu et en grande partie réalisé au SPEC. Ceci nous a permis de maîtriser chaque composant de l'expérience (câblage de la mesure au cryostat, matériaux en contact avec le diélectrique, diminution des bruits de mesure...) et donc de réaliser des mesures difficiles et originales. En effet, les mesures d'harmonique 3 de la susceptibilité diélectrique auraient sûrement été beaucoup plus délicates à mettre en oeuvre avec un montage commercial, pas forcément adapté. Nous allons donc consacrer ce deuxième chapitre à la description du dispositif expérimental, en justifiant au maximum les choix technologiques que nous avons dû faire pour réaliser nos mesures.

Dans ce chapitre seront d'abord présentés nos échantillons spécialement conçus pour les mesures de susceptibilité non-linéaire, de leur conception à leur réalisation par différentes techniques. Nous donnerons ensuite quelques informations sur le cryostat que nous avons utilisé et la cellule de mesure. Ensuite, nous détaillerons l'électronique spécifique que nous avons utilisée pour les mesures linéaires et non-linéaires. Ceci s'achèvera par des éléments sur différents phénomènes physiques qui ont lieu et peuvent éventuellement perturber nos mesures.

## 2.1 Dispositif expérimental

Nous avons réalisé deux types de mesures de susceptibilité diélectrique : des mesures linéaires « classiques », déjà présentées partie 1.2.2.1 et des mesures non linéaires à l'harmonique 3, jamais réalisées dans la physique des verres. Pour cela, il nous a fallu mettre au point des échantillons spécifiques, c'est à dire des condensateurs dont le diélectrique est un liquide vitrifiable.

Le signal linéaire mesuré  $I(t)$  s'exprime en fonction des caractéristiques du condensateur par :

$$I(t) = V(t) \left( \frac{1}{R} + iC\omega \right) = \frac{V(\varepsilon'' + i\varepsilon')\omega\varepsilon_0 S}{e} \quad (2.1)$$

Avec

- $I(t)$  : courant traversant le condensateur
- $V(t)$  : tension appliquée aux bornes du condensateur
- $C$  : capacité du condensateur
- $R$  : résistance équivalente reliée à la dissipation du diélectrique
- $\omega = 2\pi f$  : pulsation (fréquence  $f$ ) de la tension sinusoïdale
- $S$  : surface des électrodes du condensateur
- $e$  : épaisseur du diélectrique.
- $\varepsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide
- $\varepsilon'$  : partie réelle de la susceptibilité diélectrique
- $\varepsilon''$  : partie imaginaire dissipative de la susceptibilité diélectrique.

Le comportement en température et en fréquence de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  a été présenté à la partie 1.2.2.1.

Pour augmenter le signal mesuré, il faudra donc augmenter au maximum  $V$ ,  $S$  et la susceptibilité diélectrique  $\varepsilon$  en choisissant un liquide vitrifiable qui ait un fort moment dipolaire. On améliorera aussi l'amplitude du signal en diminuant l'épaisseur  $e$  du diélectrique, sans toutefois descendre en dessous du micron puisque ce sont les comportements du liquide vitrifiable en volume qui nous intéressent et pas les problèmes de confinement. Remarquons aussi que la fréquence de l'excitation, qui intervient dans la relation 2.1, ne peut pas être fixée librement : la zone qui nous intéresse se situe autour du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  et la fréquence est donc fixée par  $f \approx 1/\tau_\alpha$ .

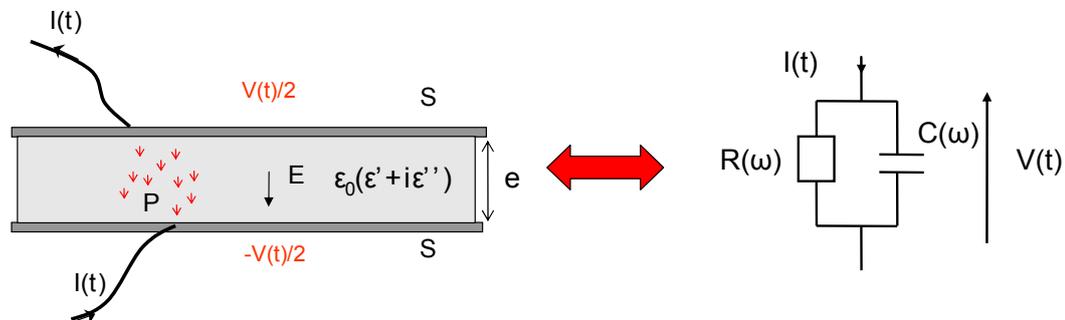


FIGURE 2.1 – Schéma du condensateur utilisé et du circuit électrique équivalent. Le liquide est placé entre deux électrodes rigides, on leur applique une tension alternative sinusoïdale. Ce dispositif est équivalent électriquement à une résistance  $R$  et un condensateur  $C$  en parallèle dont les valeurs dépendent du liquide utilisé, de la fréquence d'excitation et de la géométrie choisie.

### 2.1.1 Quel type d'échantillons pour réaliser des mesures diélectriques ?

Comme il a déjà été expliqué dans la partie 1.2.2, la mesure de susceptibilité diélectrique implique de placer le matériau isolant (diélectrique) à étudier entre les deux électrodes d'un condensateur. De plus, en ce qui nous concerne, l'épaisseur du diélectrique doit être très faible de manière à appliquer un champ électrique le plus fort possible malgré une différence de potentiel limitée par la source de tension utilisée. Les calculs d'ordre de grandeur du signal mesuré que nous présentons dans la suite montrent qu'une épaisseur d'environ  $10 \mu\text{m}$  permet d'obtenir des signaux mesurables, sans risquer de confiner les molécules ce qui ferait apparaître de nouveaux phénomènes physiques.

Dans notre cas, le diélectrique est un liquide, plus ou moins visqueux selon la température. La difficulté est de maintenir fixe l'écart entre les électrodes alors que le liquide va avoir tendance à couler. Différentes techniques sont utilisées selon les équipes.

Certaines équipes ont effectué des mesures diélectriques en imbibant un buvard du liquide à étudier et en le plaçant entre les électrodes. Le buvard permet de maintenir l'épaisseur entre les électrodes mais il est difficile de savoir quelle sera

sa contribution à l'harmonique 3 et c'est pour cela que nous n'avons pas utilisé ce type de dispositif. Nous avons aussi envisagé d'utiliser des pointes pour appliquer un champ fort : en gravant sur un substrat isolant une structure conductrice composée de deux séries de pointes face à face et en déposant dessus une goutte de diélectrique, c'est la distance entre les pointes qui joue le rôle de l'épaisseur du condensateur. Dans ce cas, le champ appliqué est très fort localement mais aussi très hétérogène, et la quantité de liquide soumis à un champ fort est très faible. Nous avons commencé à tester des peignes interdigités, c'est à dire deux séries de peignes face à face dont les dents s'intercalent. De tels peignes sont lithographiés sur des wafers de silicium et le diélectrique est là encore déposé en gouttes sur les peignes. Les distances entre deux dents de peignes différents peuvent descendre à quelques microns. Reste tout de même à vérifier quelles interactions se développent entre le liquide diélectrique et le substrat et comment ces interactions influencent le courant à l'harmonique 3. Cette technique n'est donc pas encore totalement mise au point.

Lunkenheimer *et al.* [19], Richert *et al.* [29] et d'autres utilisent un anneau en téflon placé au bord d'électrodes rondes. L'anneau est pressé de façon à maintenir une épaisseur constante. Ce type de système permet de descendre à  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur avec des épaisseurs reproductibles d'une expérience à l'autre puisque fixées par l'épaisseur de l'anneau. Mais il faut tenir compte du fait que le liquide va se contracter à basse température et que dans ce cas la quantité de liquide est fixée puisque l'anneau empêche le liquide de couler hors de l'espace entre les électrodes. Ce type d'expérience est donc réalisé à quantité de matière de diélectrique constante et pas à pression constante. Pour des liquides dont la dilatation thermique est forte, ceci peut expliquer des différences entre des mesures de susceptibilité diélectriques réalisées avec ce type de condensateurs et des mesures pour lesquelles le liquide peut couler entre les électrodes et qui sont donc à pression constante, (si tant est que le liquide très visqueux ait effectivement eu le temps de couler).

En ce qui nous concerne, nous avons choisi de travailler à pression constante, notamment parce que cela nous permet d'être dans un système thermodynamique bien défini (température et pression fixées), ce qui nous sera utile pour calculer le nombre de molécules corrélées à partir de nos mesures. Notre système, mécaniquement plus souple, nous permet d'appliquer des champs assez forts à notre diélectrique pour voir les effets non linéaires recherchés. Je vais détailler dans la suite les différentes techniques utilisées. Précisons déjà que l'épaisseur doit diminuer idéalement jusqu'à  $10\ \mu\text{m}$ . Pour permettre au liquide de couler, nous allons placer des espaceurs entre les électrodes et ces espaceurs seront des pastilles dont la surface doit rester négligeable devant la surface des électrodes au contact

avec le diélectrique.

## 2.1.2 Préparation des condensateurs de mesure

Nous allons détailler ici les choix que nous avons fait pour les électrodes tout d'abord, puis pour les espaceurs. Nous insisterons ensuite sur les procédés de pose des espaceurs à la surface des électrodes. Nous terminerons cette partie consacrée à nos condensateurs en entrant dans les détails des problèmes d'inhomogénéité de l'épaisseur de nos échantillons et d'écoulement du liquide diélectrique.

### 2.1.2.1 Choix des électrodes

Les condensateurs que nous avons réalisés devaient avoir une dizaine de microns d'épaisseur pour une surface de quelques centimètres carrés. Ceci implique que la surface doit être plane à  $0.1^\circ$  près. En effet, si la surface est légèrement courbe, alors il va y avoir une zone où l'épaisseur sera plus faible, le champ ne sera plus uniforme sur l'échantillon de diélectrique. Mais surtout, il y a le risque que les deux électrodes se touchent ou presque. Si elles se touchent vraiment, le condensateur va être en court circuit et donc inutilisable. Si les électrodes sont très proches, sans se toucher, alors le champ peut devenir tellement fort dans la zone concernée que des effets non linéaires vont apparaître et risquent alors de se confondre avec ceux que nous voulons étudier. Il est donc très important d'avoir des surfaces d'une très bonne planéité. L'autre aspect crucial est la rugosité de la surface des électrodes : si elle est trop forte, il y aura des pics sur les surfaces et deux pics face à face peuvent provoquer un court circuit. Nous avons donc été très attentifs à l'état des surfaces utilisées.

Lorsque l'expérience a démarré, les électrodes étaient des wafers de silicium de diamètre 5 cm (voir figure 2.2), d'excellente planéité et rugosité puisque fabriqués par clivage d'un monocristal de silicium : la surface de tels cristaux est atomiquement plane sur des distances bien supérieures à la taille des wafers. Ces wafers ont été utilisés pour les mesures linéaires qui ont permis le calcul de  $N_{corr}$  [16] (voir 3.1.1). Elles étaient séparées par des pastilles de mylar et les condensateurs faisaient 15 à 45  $\mu m$  d'épaisseur. Nous reviendrons par la suite sur les espaceurs utilisés.

L'inconvénient de ces wafers de silicium, c'est que le silicium s'oxyde facilement,

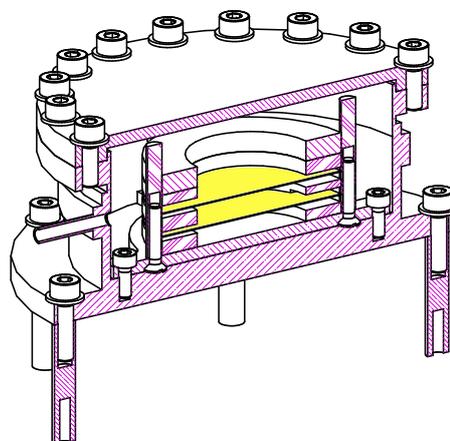


FIGURE 2.2 – Schéma du premier montage utilisé au SPEC, les électrodes sont des wafers de silicium (en jaune sur la figure), recouverts d'or et séparés par des pastilles de mylar. Ce type de montage permet au fluide de couler hors de l'intervalle entre les électrodes. Les condensateurs sont présentés ici dans la cellule vue en coupe.

formant une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ) en surface des wafers. Cette couche d'oxyde peut être plus rugueuse que le silicium initial (à cause de l'apport en atomes d'oxygène) et surtout sa présence peut contribuer à former un contact diélectrique-électrode redresseur à la surface des électrodes, qui va générer des parasites non linéaires. Ces parasites viendront s'ajouter à nos mesures et nous ne pourrons pas les corriger. D'autre part, les ions dissous dans le diélectrique et qui migrent sous l'effet du champ électrique ne peuvent plus être neutralisés à la surface des électrodes si celle-ci devient isolante ce qui crée des charges d'espace et modifie le champ électrique réellement appliqué au diélectrique. L'équipe a essayé de remédier à cela en recouvrant les électrodes d'une couche d'or évaporée mais cette couche avait tendance à se décoller, malgré l'utilisation d'une sous-couche d'accroche, mettant les deux électrodes en contact. La surface à recouvrir était trop importante pour le type d'évaporateur que nous avions.

Nous avons donc changé d'électrodes pour des plaques de laiton polies et dorées réalisées à l'atelier de mécanique du SPEC. Leur surface est de  $5,67 \text{ cm}^2$ . Les épaisseurs de diélectrique obtenues sont de  $32 \mu\text{m}$  et  $16 \mu\text{m}$ . Les espaceurs sont des pastilles de mylar et l'ensemble est monté dans une structure en téflon immergée dans le diélectrique.

Ce montage nous a permis de réaliser les premières mesures de signal non

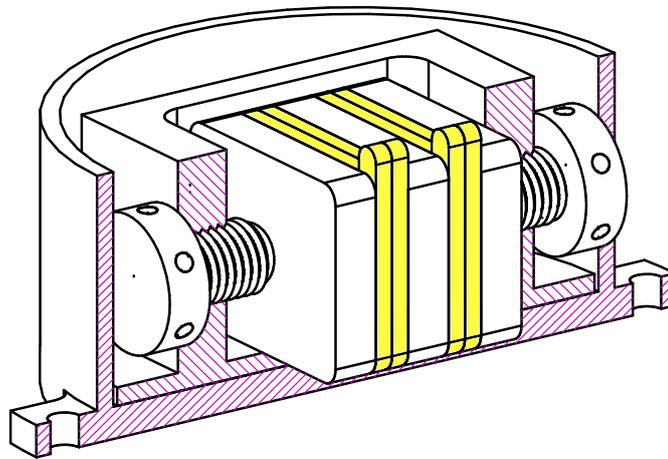


FIGURE 2.3 – Schéma du montage avec des plaques en laiton placées dans une enceinte en téflon et immergées dans le glycérol. Les électrodes sont en jaune sur la figure : il y a deux condensateurs placés verticalement.

linéaire. Néanmoins il présente un certain nombre de défauts qui sont apparus au cours des premières séries d'expériences. Tout d'abord le serrage de l'échantillon se fait manuellement, avec les deux vis visibles sur le schéma 2.3 et ce serrage n'est donc pas très reproductible. Donc d'une expérience à l'autre, il n'est pas évident de retrouver les mêmes épaisseurs des condensateurs. D'autre part, les surfaces sont assez rugueuses et le condensateur le plus fin ( $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) est tombé plusieurs fois en court-circuit lors de cyclages thermiques entre 200 et 300 K. Il nous a semblé impossible de diminuer l'épaisseur du condensateur sous les  $15\ \mu\text{m}$  avec ces surfaces et ce montage et c'est pour cela que nous avons finalement adopté une troisième solution.

Pour avoir des surfaces d'une grande planéité, nous avons choisi d'utiliser des miroirs d'optique (HG, Société Kugler Gmgh) en cuivre recouvert d'une couche d'or de 150 à 200 nm d'épaisseur. Ils sont ronds et parfaitement plans, avec une planéité inférieure au demi-micron et une rugosité inférieure à 100 nm sur 95 % de la surface. Le diamètre extérieur est de 20 mm et la surface utile est bordée d'un chanfrein, son diamètre est alors de 19 mm. Le bord du miroir (figure 2.4) est une zone qui a subi de nombreuses contraintes mécaniques et n'est donc pas parfaitement plane comme le reste de la surface. Nous avons caractérisé ces surfaces grâce à un profilomètre qui, en déplaçant une pointe sur la surface à étudier, permet d'être sensible à de très faibles variations de hauteur

Ces rebords sur les miroirs optiques sont assez gênants puisqu'ils empêchent

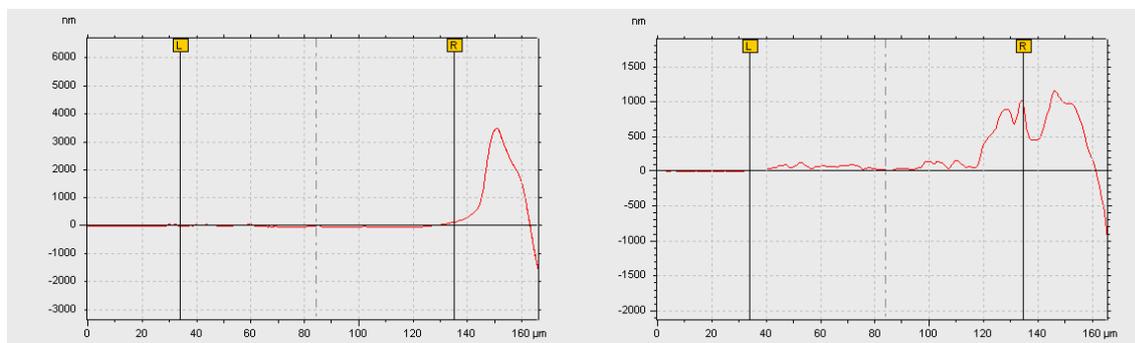


FIGURE 2.4 – Profil des premiers miroirs. Remarquer le bourrelet sur le bord à droite et l'excellente planéité de la zone centrale. La figure de droite correspond à une zone où le bourrelet est moins élevé ce qui permet de mieux apprécier la rugosité de la surface au centre : ici, l'épaisseur varie de  $0,1 \mu\text{m}$  environ sur des longueurs de plusieurs centimètres.

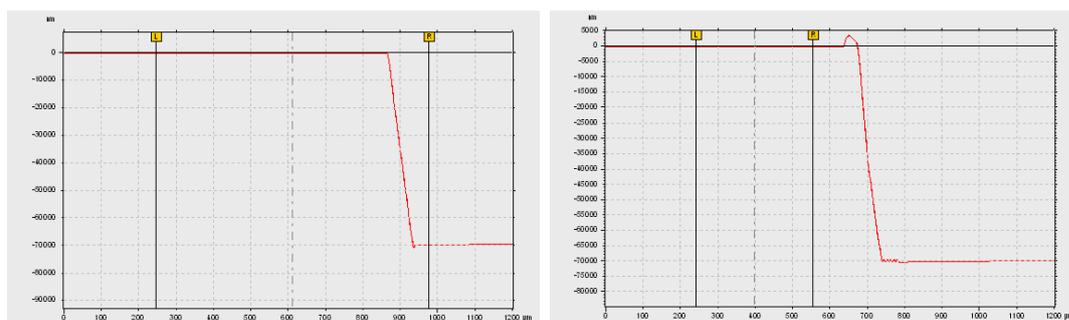


FIGURE 2.5 – Profils du bord des miroirs de la seconde série : le bourrelet a disparu par endroits. A d'autres endroits, il subsiste encore mais beaucoup moins haut qu'à la première série.

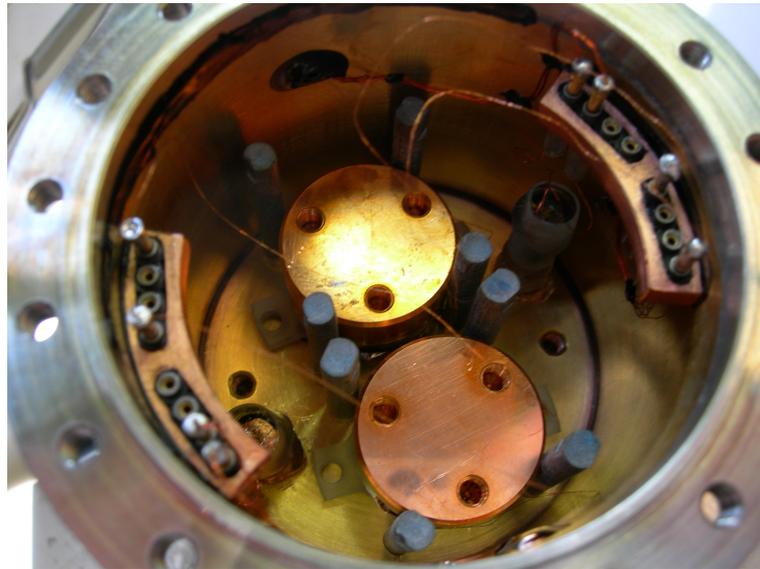


FIGURE 2.6 – Montage expérimental utilisé pour l’harmonique 3. Les électrodes des condensateurs sont des miroirs d’optique. Au centre sont visibles les deux électrodes supérieures des condensateurs, entourées de quatre colonettes en graphite, avec leurs fils de connection. Au fond à droite, l’un des deux thermomètres.

de diminuer l’épaisseur des condensateurs en dessous de  $12\ \mu\text{m}$ . Mais pour l’usage conventionnel, ceci ne pose pas de problème puisque souvent les faisceaux lumineux tapent au centre des miroirs. Un essai a été fait pour raboter tout doucement ce rebord mais ceci n’a pas permis de tout enlever et les zones où le rebord subsistait étaient encore plus hautes. Une deuxième série, sans ce rebord a donc été commandée.

Ces nouveaux miroirs sont bien adaptés à la réalisation de nos condensateurs. Nous avons pu les utiliser pour nos expériences de mesures non linéaires avec des condensateurs de  $12$  et  $24\ \mu\text{m}$  d’épaisseur. Vues nos épaisseurs de travail, nous avons pu mettre face à face un miroir de la seconde série avec un miroir de la première sans avoir de problèmes de court-circuit dû au rebord. Pour diminuer encore les épaisseurs, nous avons commandé une troisième série de miroirs de diamètre de la surface utile de  $18\ \text{mm}$  de façon à ce que les éventuelles sur-épaisseurs ne soient plus face à face en utilisant deux miroirs de diamètres différents.

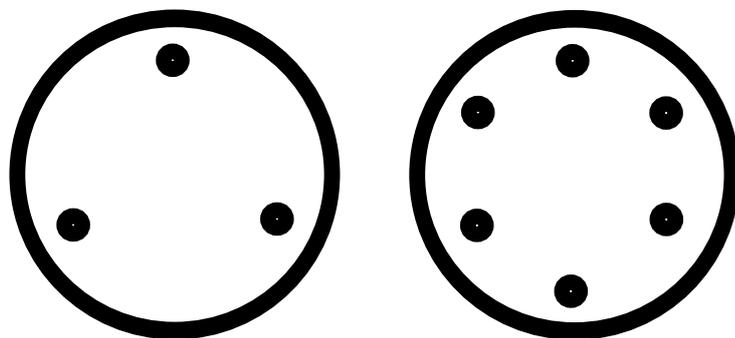


FIGURE 2.7 – Position des trois puis des six pastilles sur l'électrode. Le chanfrein est représenté par le trait sombre.

### 2.1.2.2 Espaceurs : pastilles de Mylar

Pour les dispositifs utilisés ici (wafer de silicium, plaques de cuivre dorés et miroirs), nous avons maintenu l'épaisseur des condensateurs en plaçant des pastilles de mylar® entre les électrodes. Ces pastilles de mylar sont préparées à partir de feuilles commerciales d'épaisseur annoncée ( $15\ \mu\text{m}$ ), découpées à l'emporte pièce pour former des cercles de 3 mm de diamètre. Ces pastilles sont collées avec du vernis General Electrics®, colle très fluide utilisée en cryogénie car résistant bien aux basses températures. Nous avons utilisé des pastilles de  $12\ \mu\text{m}$  d'épaisseur pour le condensateur fin ( $16\ \mu\text{m}$  d'épaisseur finale) et pour le condensateur épais nous avons choisi de superposer deux pastilles identiques à celles du condensateur fin pour assurer que les deux condensateurs soient les plus semblables possibles. Cette façon de faire a l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre, robuste (le vernis a peu tendance à se décoller même lors du nettoyage des miroirs) et réversible puisque le vernis se dissout facilement à l'acétone. Subsistent tout de même quelques problèmes : l'épaisseur de la couche de vernis n'est pas bien contrôlée et pas nécessairement uniforme, ce qui nous empêche de descendre sous les  $16\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et chaque pastille doit être vérifiée au profilomètre avant d'utiliser l'électrode de manière à éliminer toute pastille dont le vernis serait trop épais et qui risquerait d'incliner le condensateur et de créer un court-circuit. De plus, le découpage à l'emporte-pièce a tendance à gondoler les bords des pastilles, ce qui crée encore des surépaisseurs et nous a obligé à mettre au point un petit montage qui permet d'appuyer uniformément sur toute l'épaisseur de la pastille, sans abîmer la surface lisse autour de façon à assurer un collage uniforme (ceci est particulièrement important à cause des faibles épaisseurs voulues).

Au début nous avons déposé 3 pastilles de mylar par condensateur de façon à définir parfaitement un plan sans que les électrodes puissent basculer et aussi pour optimiser la surface des électrodes en contact avec le diélectrique. En fait, ces condensateurs avaient effectivement tendance à basculer quand une des pastilles était moins haute que les autres. Et dans ce cas, le troisième point d'appui trouvé par l'électrode supérieure était souvent le bord de l'électrode inférieure générant un court-circuit. Nous sommes donc passés de 3 à 6 pastilles, disposées sur un cercle de 14 mm de diamètre sur les miroirs.

### 2.1.2.3 Dépôts de résine

La réalisation d'espaceurs à l'aide de pastilles découpées dans de feuilles plastiques (mylar) est limitée à cause de la surépaisseur de colle et de la tendance des pastilles à gondoler, ce qui aboutit à des épaisseurs mal contrôlées. Pour diminuer encore l'épaisseur des condensateurs et puisqu'il était impossible le faire en conservant les pastilles de mylar, nous avons utilisé une autre technique : le dépôt de résine par lithographie UV. Cette technique, encore en cours de développement dans notre équipe, permet de bien maîtriser l'épaisseur des espaceurs et d'obtenir des condensateurs plus fins et donc plus de signal à l'harmonique 3 (rappelons que ce signal varie comme  $1/e^3$ ). Nous visons donc des condensateurs de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour le fin et 16 pour l'épais.

La technique choisie consiste à déposer une résine photosensible à la surface des miroirs, à insoler aux UV la zone voulue, puis à dissoudre une partie de la résine. L'ensemble du travail doit être réalisé en salle blanche pour éviter toute poussière qui viendrait se déposer sur l'électrode et pourrait provoquer des courts-circuits. La résine choisie est une résine dite négative, c'est à dire que ce sont les parties insolées qui vont réticuler et subsister après le passage dans le développeur. Il s'agit du SU8 2005 de MicroChem®), non soluble dans le glycérol (le liquide vitrifiable que nous avons utilisé comme diélectrique) même au bout de plusieurs mois d'immersion.

Nous avons tout d'abord fait réaliser un masque : une plaque du verre sur laquelle sont déposés quelques centaines de nanomètres de chrome. La couche de chrome est absente à l'emplacement voulu pour les plots. Ensuite, une couche de promoteur d'adhésion est déposée sur les électrodes. Cette couche est nécessaire pour éviter que les plots ne se détachent lors du nettoyage des électrodes. Nous avons utilisé le AP3000 de DOW Chemicals® qui nous a donné un résultat tout à fait satisfaisant. Après la couche de promoteur, une couche de résine est déposée. L'épaisseur de cette couche est contrôlée par la vitesse de rotation de l'appareil qui

sert à faire le dépôt et est limitée à 6-8  $\mu\text{m}$  (spécification de la résine SU8 2005). Pour faire des dépôts plus épais, il faudra réitérer le processus. Après le dépôt de résine est insolé aux UV (ce qui est délicat quand il s'agit de la deuxième épaisseur de plots puisqu'il faut superposer la deuxième couche de plots le mieux possible sur la première). Comme la résine est négative, les zones insolées correspondent à l'emplacement des espaceurs. L'électrode est ensuite recuite, puis développée pendant une minute environ et rincée. Après cette étape, l'épaisseur et la régularité des plots sont vérifiées au profilomètre et si tout est correct les plots sont recuits à  $170^\circ$ . Les espaceurs ainsi obtenus sont plats (rugosité de 200 nm).

A la suite de ce processus et avant tout montage dans la cellule de mesure, les électrodes doivent être nettoyées pour enlever toute poussière qui pourrait s'être déposée sur les surfaces. Pour cela les électrodes, les supports et les boîtes sont nettoyés aux ultrasons, avec un passage supplémentaire dans l'acétone et dans l'isopropanol pour les électrodes de manière à les dégraisser. Tout est séché ensuite à l'azote. Bien souvent ceci ne suffit pas pour enlever toutes les poussières et nous avons utilisé un nettoyage sous pression d'eau pure suivi d'un séchage sous jet d'azote.

Ces techniques de lithographie ont pris quelques mois pour être mises en place et ce grâce au travail de Gabriel Tourbot (stage de juin à août 2007) et Coralie Brun (stage janvier février 2008, arrivée en thèse en octobre 2008). Elles nous ont permis de descendre à des épaisseurs plus fines que les pastilles de mylar et d'avoir aussi moins de problèmes de courts-circuits. C'est sur ces courts-circuits que nous allons donner quelques détails.

#### 2.1.2.4 Problèmes de parallélisme des électrodes

Des condensateurs de 12 et 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été fabriqués avec la technique des plots de résine en plaçant 9 plots sur un diamètre de 14 mm sur les miroirs de 19 mm de diamètre. Ces plots ont été testés dans la cellule expérimentale et ont subi plusieurs cyclages thermiques. En effet, le diélectrique utilisé (le glycérol) a tendance à cristalliser et que dans ces cas-là, il faut réchauffer la cellule à 305 K pendant quelques heures. A la suite d'un de ces cyclages le condensateur fin est tombé en court-circuit. Ceci peut s'expliquer par un éventuel déplacement de l'électrode supérieure (même si elle est maintenue par un ressort, voir paragraphe 2.1.4.2) suite aux variations de contraintes dues aux changements de température. Cette bascule du miroir supérieur est aussi facilitée par le fait que les plots sont disposés sur un diamètre relativement petit de 14 mm. Il suffit d'un angle de  $0,15^\circ$

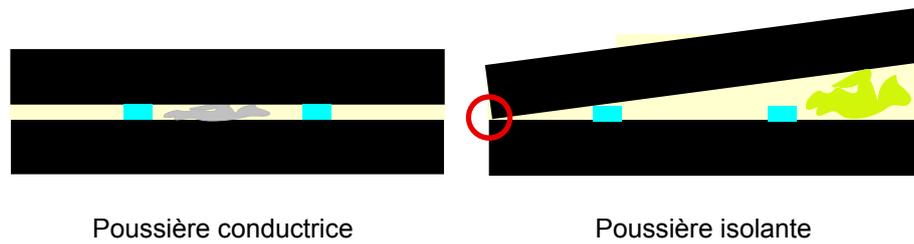


FIGURE 2.8 – Les deux types de poussières créant un court-circuit sont représentés ici : on voit qu’il suffit d’une petite poussière conductrice pour court-circuiter le condensateur, alors qu’une poussière isolante doit être plus grosse pour faire basculer l’électrode supérieure de manière à ce qu’elle touche l’électrode inférieure.

entre les deux électrodes du condensateur fin pour que le bord supérieur vienne en contact avec le bord inférieur même sans tenir compte de l’éventuelle présence du bourrelet que nous avons montré sur les profils.

Un autre problème souvent rencontré et qui nous a contraint à insister sur le nettoyage de nos électrodes est celui des poussières qui viendraient se placer entre les électrodes. Deux types de poussière peuvent nous gêner : les poussières conductrices (rares) qui court-circuiteraient directement le condensateur, et les poussières isolantes (plus nombreuses dans l’air) qui le feraient basculer sous réserve d’être assez grosses (voir figure 2.8).

Ces effets de bascule des électrodes rendent les condensateurs difficiles à mettre en place et c’est pour cela que nous avons développé une cellule expérimentale spécifique pour les recevoir.

### 2.1.3 Une expérience à basse température

Jusqu’ici nous avons détaillé les condensateurs utilisés pour nos mesures et nous allons désormais nous intéresser à l’expérience dans laquelle nos échantillons vont prendre place. Nous présenterons ici le cryostat utilisé : il contient un tube pulsé et permet de descendre jusqu’à environ 25 K sans utiliser d’hélium liquide. Vue l’importance qu’a une bonne régulation de la température pour nos expériences (voir figure 2.10) nous donnerons quelques informations sur la manière dont elle est régulée. Nous parlerons ensuite du câblage du cryostat.

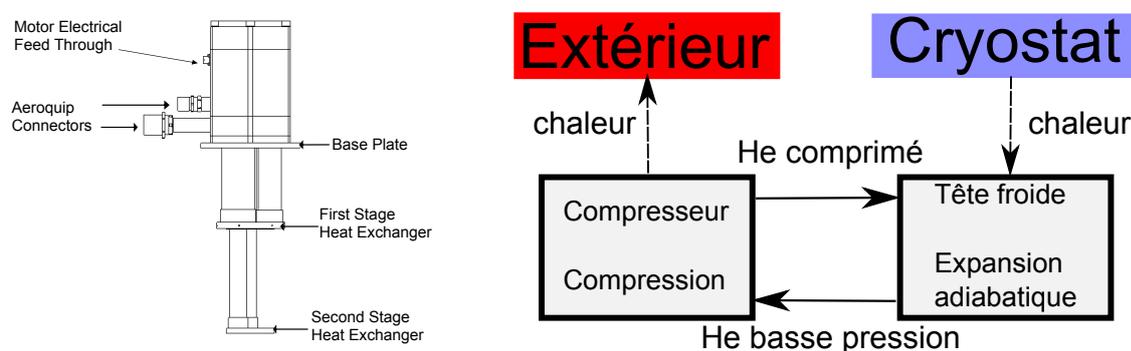


FIGURE 2.9 – Schéma du cryostat à tube pulsé. A gauche, le tube en lui-même, à droite, schéma de principe du fonctionnement du tube : cycle de l'hélium et échanges de chaleur.

### 2.1.3.1 Le cryostat à tube pulsé, principe de fonctionnement

Nous utilisons un cryostat à tube pulsé, le PT407 de CRYOMECH®<sup>®</sup>, qui présente l'avantage de ne pas nécessiter d'apport d'hélium liquide. Le système de réfrigération est basé sur un cycle fermé d'expansion/compression de l'hélium. Il y a deux composants majeurs : le compresseur qui comprime le réfrigérant et pompe de la chaleur au système et la tête froide qui fait passer le réfrigérant à travers un cycle (ou plus) d'expansion pour la refroidir à la température cryogénique. Ici le réfrigérant est de l'hélium pur à 99,999 %. La tête froide est située à l'intérieur du cryostat (figure 2.9) et le compresseur est placé dans une pièce adjacente au cryostat à cause du bruit important qu'il génère. Tête et compresseur sont reliés par des tuyaux en cuivre. [94] Dans le compresseur l'hélium pur à basse pression qui vient de la tête froide est comprimé. La chaleur fournie est récupérée via un échangeur et l'huile qui a servi à lubrifier le compresseur lors de la compression est récupérée dans une série de séparateurs et de filtres. L'hélium comprimé est ensuite envoyé à la tête froide. Là, l'hélium subit une expansion adiabatique et la chaleur nécessaire est prélevée au cryostat ce qui permet de le refroidir. L'hélium à basse pression ainsi produit retourne ensuite au compresseur.

Un des avantages de ce tube pulsé est que l'expansion de l'hélium dans la tête froide a lieu sans déplacement ni piston, donc sans partie mobile ce qui limite les vibrations et l'usure. Un tel tube pulsé nous permet de descendre jusqu'à 25 K sur la platine la plus froide, avec l'avantage de ne pas nécessiter de transferts réguliers d'hélium liquide. De plus le cryostat est rapide à refroidir : après une heure ou deux de pompage sur l'enceinte, le compresseur peut être démarré et à partir de

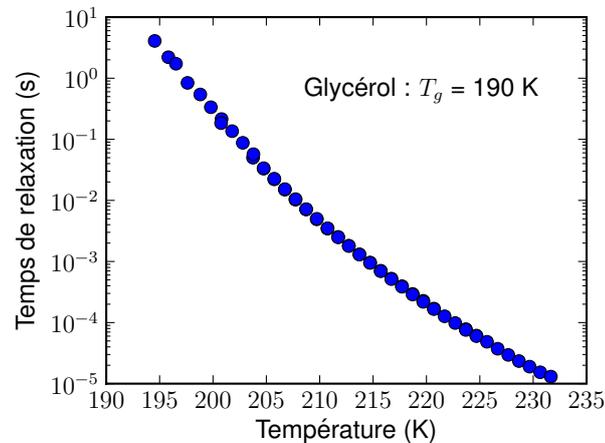


FIGURE 2.10 – Evolution du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  en fonction de la température pour le glycérol. Ceci montre bien l’importance d’un réglage précis et stable de la température de l’échantillon, vu la vitesse d’évolution de  $\tau_\alpha$ .

là, il faut 5 ou 6 heures pour que la cellule soit stable aux environs de 200 K (la platine froide continuera encore une heure ou deux à descendre à sa température de fonctionnement). De plus la platine froide ne remonte pas en température même lorsque l’on réchauffe la cellule à 300 K pendant quelques heures, ce qui permet ensuite de refroidir rapidement la cellule (en moins de trois heures) et d’éviter que le liquide ne cristallise.

La température étant le paramètre expérimentale auquel le liquide surfondu est le plus sensible (voir figure 2.10), il est crucial que sa régulation dans la cellule soit aussi fine et précise que possible. C’est ce que nous allons détailler dans la suite.

### 2.1.3.2 Régulation en température

Les signaux que nous voulons mesurer sont très sensibles à la température de l’échantillon. En effet, le temps de relaxation évolue très vite avec la température dans la gamme étudiée (figure 2.10), passant de  $10^{-5}$  s à 232 K, à 4 s à 195 K.

Il est donc très important pour nous de connaître précisément la température de notre échantillon. Vu la géométrie des condensateurs, il n’est pas possible de placer un thermomètre trop près des électrodes, deux thermomètres CERNOX 1070 ont été utilisés : un thermomètre (dit A) baigne dans le glycérol entre les

deux échantillons. Un second thermomètre (dit B) est placé dans le glycérol, à l'aplomb de la résistance de chauffage qui permet la régulation en température de la cellule. Ces deux thermomètres et la résistance de chauffage placée sous la cellule constituent la boucle de mesure/régulation principale de l'expérience. Deux autres thermomètres sont placés, l'un sur la platine dite « froide » (voir figure 2.12 pour l'identification des platines) et l'autre sur la platine « chaude » et servent surtout de contrôle lors de la descente en température du cryostat.

Cette régulation est assurée par le « Temperature Controller 331 » de Lake-Shore®<sup>®</sup>, avec les thermomètres CERNOX calibrés et fonctionnant de manière optimale sur la plage 4-325 K. Nous imposons la température de consigne et nous rentrons les paramètres de la régulation (leur détermination est expliquée par la suite), le « Temperature Controller » ajuste lui-même la puissance envoyée dans la résistance de chauffe en fonction de la température mesurée et de la consigne. La résistance de chauffe vaut  $50 \Omega$  et la puissance maximale envoyée est de 50 W. Lorsque le régime stationnaire est atteint, la puissance envoyée est d'environ 6,5 W. La puissance envoyée est calculée ainsi :

$$\text{sortie du chauffage} = P \left[ e + I \int e(t) dt + D \frac{de}{dt} \right] \quad (2.2)$$

avec  $e = T_{\text{consigne}} - T_{\text{réelle}}$  l'erreur.

Le terme  $P$ , le gain, est la réponse simple, linéaire. Néanmoins, ce terme ne suffit pas pour assurer une bonne convergence vers l'erreur nulle. Pour déterminer sa valeur, il faut une connaissance très précise des transferts thermiques dans le système. Usuellement, elle est donc déterminée par essai-erreur (voir figure 2.11). Si  $P$  est trop élevé, la régulation va osciller indéfiniment car elle va trop réagir à chaque modification. Si  $P$  est trop petit, l'erreur  $e$  va se stabiliser à une grande valeur, sans qu'il y ait d'oscillations. Un bon réglage de  $P$  correspond à une température qui va osciller une ou deux fois autour de la consigne puis se stabiliser, mais la valeur atteinte ne sera pas forcément la consigne. C'est l'introduction du paramètre  $I$  qui permet de prendre en compte l'erreur intégrée sur un certain temps. Quand l'erreur est nulle, ce terme maintient une sortie constante et donc la température va se stabiliser à la valeur de consigne. Après un réglage correct de  $P$  et  $I$ , la température oscille plusieurs fois avant d'atteindre sa valeur de consigne. Le réglage de  $D$ , le coefficient du terme dérivé, permet de réagir plus vite quand l'erreur change rapidement et réduit donc le temps nécessaire pour atteindre la consigne, c'est ce que l'on voit au  $d$ ) figure 2.11. Dans tous les cas, si le calcul du courant à envoyer donne un nombre négatif, le chauffage est coupé puisqu'il n'est pas possible de pomper de la chaleur.

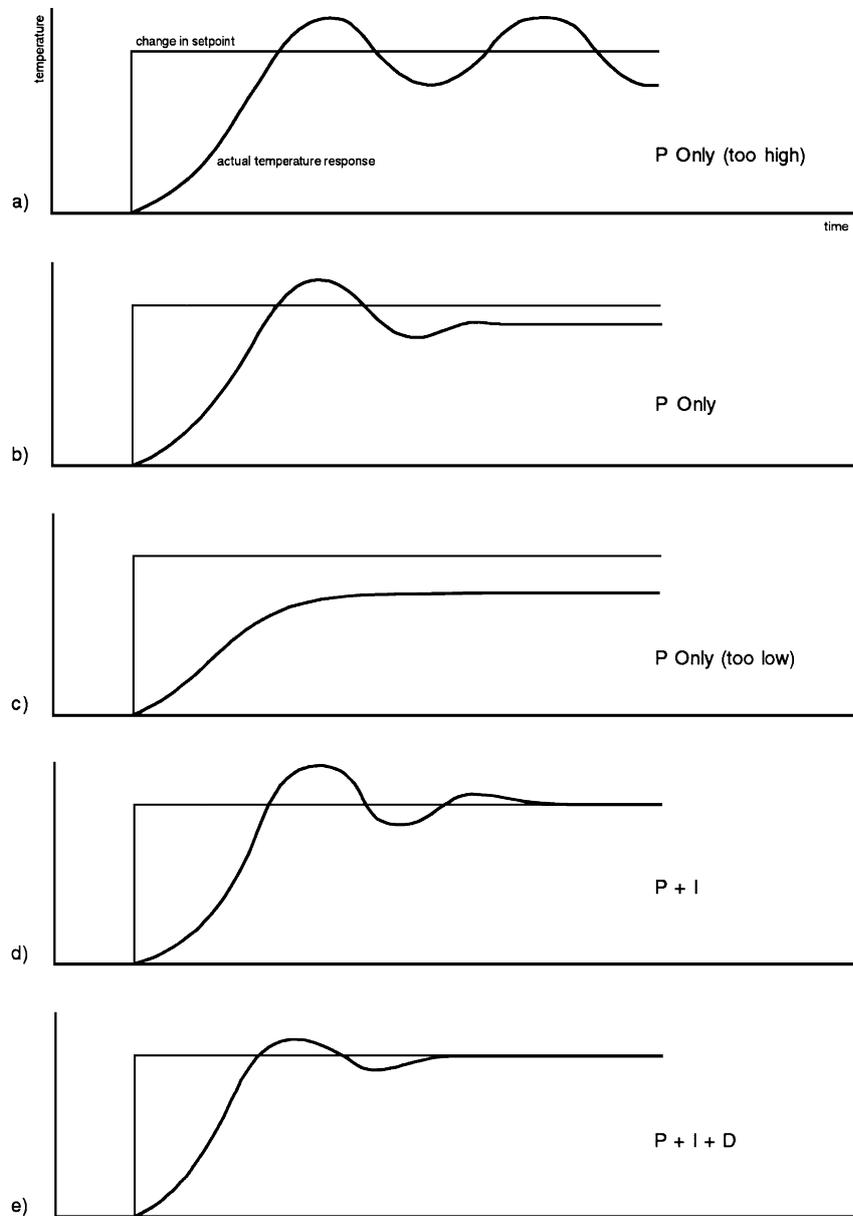


FIGURE 2.11 – Réglage des paramètres  $P$ ,  $I$ , et  $D$  : allure de l'évolution de la température avec le temps lors d'une augmentation de la consigne, dans différents cas correspondant au réglage des paramètres  $P$ ,  $I$ ,  $D$ . Dans les cas  $a$ ),  $b$ ) et  $c$ )  $I$  et  $D$  sont nuls. Pour  $a$ )  $P$  est supérieur à la valeur idéale, pour  $c$ )  $P$  est inférieur, pour  $b$ ), il est correctement ajusté. En  $d$ ) et  $e$ ), on ajoute successivement les bonnes valeurs de  $I$  et  $D$ . D'après [95]

En pratique, la stabilisation de la température à moins de 0,2 K près prend environ une demi-heure une fois la température de consigne atteinte pour la première fois. Il est nécessaire d'utiliser comme température de mesure celle donnée par le thermomètre B. En effet A est situé trop loin de la résistance de chauffe, les transferts thermiques étant longs, la régulation ne peut pas être efficace si elle réagit avec plusieurs minutes de retard. Si on utilise A pour réguler, la stabilisation sera beaucoup plus lente. On utilise donc le thermomètre B pour réguler même si sa température n'est pas celle de l'échantillon.

### 2.1.3.3 Câblage du cryostat

Une attention toute particulière a été portée au parcours des différents câbles à l'intérieur du cryostat. Deux séries de câbles circulent dans le cryostat, les câbles qui concernent la régulation en température : mesures de la résistance des thermomètres (à 4 points) et circuit d'alimentation de la résistance de chauffage ; et les câbles concernant la mesure diélectrique, c'est à dire ceux qui vont aux électrodes.

Les câbles de mesure partent des électrodes sous forme de fils de cuivre vernis. Ils rejoignent le bord de la cellule (voir les prises rondes sur la photographie 2.16) et ce sont des petits coaxiaux blancs qui ressortent (visibles sur la photographie 2.12 à l'avant, au niveau de l'étiquette jaune ) et sont connectés à la platine support puis à la platine « froide » via les six connecteurs gainés de rouge à gauche de la photographie. Les câbles y sont thermalisés à la température de la platine froide (environ 25 K) par leur masse qui est reliée à la platine au niveau des connecteurs. Sous la platine, les câbles de mesure ressortent sous forme de coaxiaux (bleus), thermalisés sur la platine « chaude » à 40 à 50 K sous le bloc visible à l'avant. Ces coaxiaux sont reliés en sortie du cryostat à des prises BNC permettant la connexion aux appareils de mesure.

Les signaux de mesure circulent de la sortie de la cellule au circuit de mesure sur environ un mètre de câble dans des coaxiaux. Ceux-ci présentent l'avantage de blinder notre mesure contre les signaux parasites extérieurs qui pourraient venir la perturber. Mais cette grande distance de câble génère des capacités parasites qu'il faudra compenser dans nos circuits et nos mesures. Nous avons pu mesurer la capacité parasite due à ces câbles à l'intérieur du cryostat qui vaut environ 330 pf (voir la façon dont nous l'avons prise en compte partie 3.1).

La régulation en température, moins vulnérable aux parasites, ne va pas circuler dans le cryostat par des câbles coaxiaux. Elle sort de la cellule par les câbles blancs

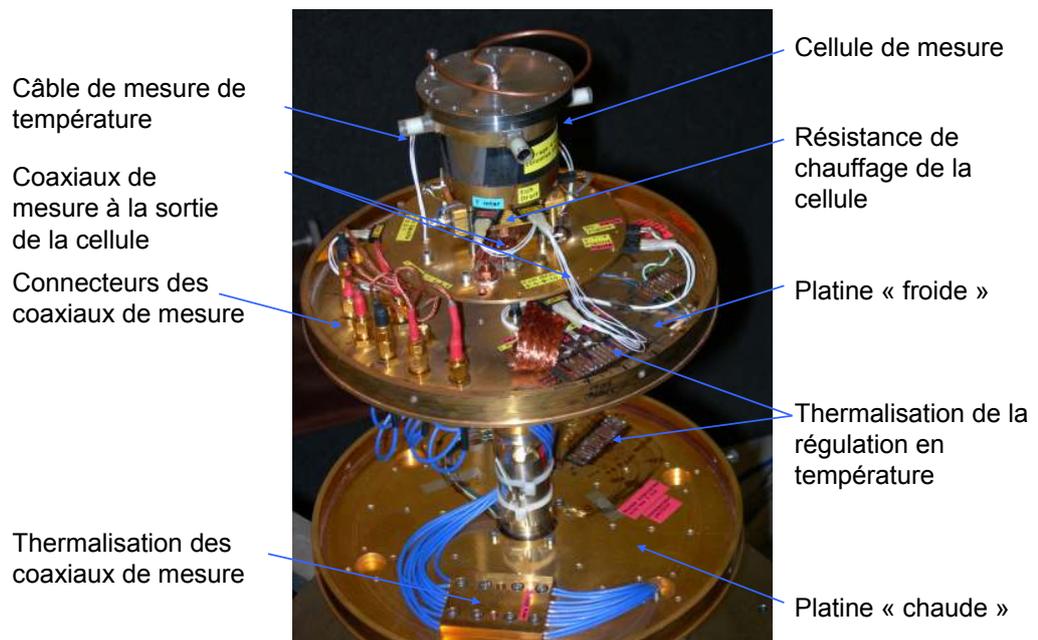


FIGURE 2.12 – L'intérieur du cryostat : de haut en bas : la cellule de mesure, la platine support de la cellule, la platine « froide », la platine « chaude » et le support du cache (visible dans les deux angles inférieurs).

(situés sur les côtés de la photographie 2.12) qui sont ensuite thermalisés sur la platine froide à l'avant : ce sont les faisceaux argentés posés sur une plaque cuivrée que l'on voit au centre de l'image. On voit aussi sur la platine chaude à gauche la thermalisation suivante. Cette thermalisation des câbles aux étages successifs permet d'éviter que les câbles ne véhiculent trop de pertes thermiques vers la cellule. A la sortie du cryostat, ces câbles sont groupés, enroulés dans des tresses de masse qui connectent le cryostat à la masse de la baie de mesure. Ils sont répartis selon leur usage (thermométrie ou chauffage) dans une boîte blindée et connectés ensuite aux contrôleurs de température.

Toutes ces précautions prises lors du câblage du cryostat permettent d'assurer le moins de pertes thermiques possible au niveau de la cellule et surtout une bonne qualité de nos mesures, protégées du bruit électromagnétique ambiant.

## 2.1.4 Cellule de mesure : caractéristiques et mise en place

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé successivement deux cellules de mesure. La première était conçue pour les wafers de silicium, nous l'avons ensuite modifiée pour accueillir les plaques de laiton. Nous avons ensuite préparé une nouvelle cellule pour les miroirs. Cette nouvelle cellule, plus petite que la précédente, a été conçue pour avoir des caractéristiques thermiques précises, et permettre une remontée en température et surtout une trempe rapide de nos échantillons. Nous allons donc détailler la conception de cette nouvelle cellule, le maintien de condensateurs, puis la procédure de montage. Nous ne présenterons pas les procédures de fermeture de la première cellule puisque les montages des condensateurs ont déjà été expliqués et que la procédure de fermeture a été optimisée lorsque nous avons utilisé la nouvelle cellule.

### 2.1.4.1 Caractéristiques thermiques

Nous avons effectué les mesures linéaires avec une cellule de 12 cm de diamètre dont l'inertie thermique impliquait des réchauffages et des descentes en température longs (environ 6 heures pour passer de 300 à 200 K). Lorsque nous avons refait une nouvelle cellule pour y placer les miroirs d'optique, nous l'avons optimisée pour avoir une inertie thermique beaucoup plus faible. C'est ce que nous allons expliquer ici.

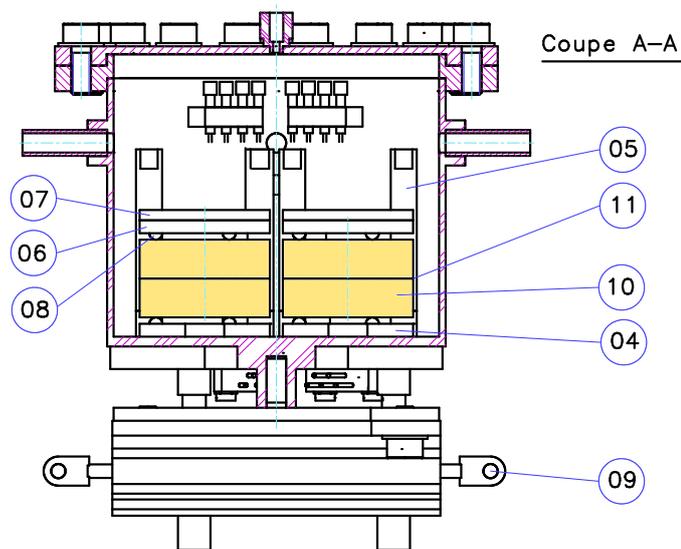


FIGURE 2.13 – Schéma de la seconde cellule de mesure. En 4 : support en plastique servant à déposer les condensateurs dans la cellule ; 5 : colonnettes en graphite ; 6 : support permettant un appui homogène au centre ; 7 : rondelle de plomb ; 8 : billes de verre ; 9 : résistance de chauffage ; 10 : électrode inférieure ; 11 : intervalle entre les électrodes. Au dessus : les connecteurs pour les fils de mesure. Le glycérol baigne la cellule jusqu'aux rondelles de plomb.

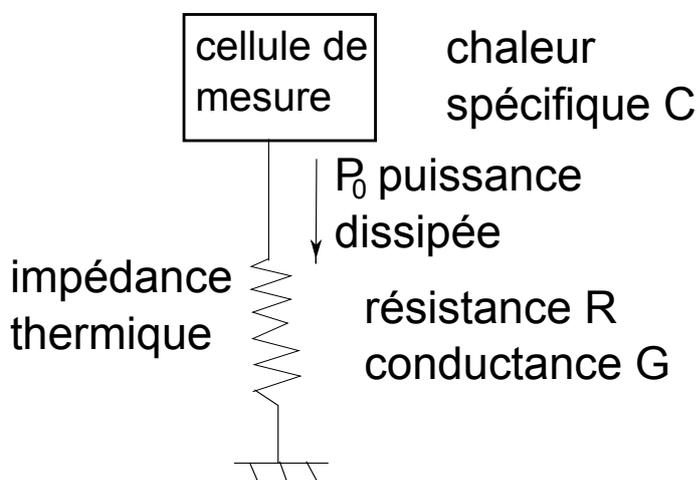


FIGURE 2.14 – Schéma des transferts thermiques ayant lieu entre la cellule et le cryostat. La cellule est massive et bonne conductrice, modélisée donc par la chaleur spécifique  $C$ , elle dissipe une puissance  $P_0$  dans l'impédance thermique  $R$  de conductance  $G = 1/R$ .

Lorsque la cellule descend en température, sa température suit une loi exponentielle en  $(1 - e^{-t/\tau})$  où  $\tau$  est le temps de relaxation thermique, à ne pas confondre avec le  $\tau_\alpha$  du liquide surfondu. Ce temps  $\tau$  est égal au produit  $RC$  où dans cette partie  $R = 1/G$  sera l'impédance thermique,  $G$  sera la conductance thermique et  $C$  la chaleur spécifique de la cellule (voir figure 2.14). Nous modéliserons la cellule selon le schéma 2.14, ce modèle simple étant suffisant pour rendre compte des transferts thermiques entre la cellule et l'extérieur sans avoir besoin de résoudre les équations de la chaleur. Ce modèle suppose que la cellule, représentée par une boîte, est massive et conduit suffisamment bien la chaleur pour être isotherme, donc on ne considère que sa chaleur spécifique. Le lien thermique avec le thermostat (c'est à dire la platine froide) est assuré par une impédance thermique de conductance  $G$ , assez petite pour ne pas être considérée comme massive et dont on peut négliger la chaleur spécifique. L'impédance dont il est question est une pièce spécifique de la cellule reliée à la platine froide par une tresse massive qui conduit bien la chaleur. Cette pièce n'est pas visible sur le schéma 2.13. Les colonnes qui soutiennent la cellule sont conçues pour être uniquement des supports mécaniques et ne conduisent pas la chaleur. La puissance thermique  $P_0$  disponible va donc se dissiper avec le temps caractéristique :

$$\tau = C/G. \quad (2.3)$$

Pour diminuer  $\tau$ , ce qui est l'objectif, il faut diminuer  $C$  ou augmenter  $G$ . Concernant  $G$  tout d'abord, il n'est pas souhaitable de trop l'augmenter. En effet si la conduction avec la platine froide devient trop importante, la descente en température se fera très vite mais dans la phase où on voudra maintenir la température de la cellule constante et aux alentours de 200 K, il faudra que le chauffage fournisse beaucoup de puissance pour compenser la fuite de chaleur vers la platine froide qui est à 25 K.  $G$  est donc limité par  $G \leq P_{max}/\Delta T_{max}$ . En prenant  $P_{max} = 15$  W et  $\Delta T_{max} = 250$  K on trouve  $G_{max} = 0,06$  W/K. On prendra 0,03 W/K par sécurité. A partir de là,  $G$  dépend de la conductivité thermique  $\kappa$  du matériau utilisé et du rapport d'aspect de l'impédance thermique :  $G = \kappa S/L$  avec  $S$  la surface de l'impédance traversée par le flux de chaleur et  $L$  la longueur de l'impédance. Il est donc important de bien choisir le matériau utilisé. Par exemple, le cuivre a une conductivité élevée mais qui varie beaucoup en température : le flux dans l'impédance va dépendre beaucoup de la température de celle-ci. Le téflon n'est pas non plus une bonne solution, sa conductivité étant trop faible. Nous avons finalement choisi le laiton. A partir de la valeur de  $\kappa$  nous avons déduit le rapport  $S/L$  : l'impédance a une longueur d'un centimètre pour trois millimètres de diamètre.

Une fois  $G$  ajustée et  $\tau$  choisi,  $C$  la chaleur spécifique est fixée par l'équation 2.3. Nous avons procédé à un inventaire de tous les matériaux présents dans la cellule : inox (pour le couvercle et le joint étanche), cuivre (les câbles et surtout les miroirs), laiton (pour les parois de la cellule), le diélectrique... et des chaleurs spécifiques associées. Connaissant le volume occupé par les condensateurs, on en déduit le volume voulu pour la cellule. Vu le diamètre nécessaire (environ 50 mm) et la hauteur voulue (à peu près égale au diamètre), on en a déduit l'épaisseur de paroi nécessaire pour résister à la différence de pression entre le cryostat (vide à environ  $10^{-5}$  bar) et l'intérieur qui est entre 1 et 2 bars, soit une paroi de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

A partir de là, la masse de la paroi est connue et donc sa contribution à  $C$  et ainsi de suite pour chaque matériau présent dans la cellule. A partir des plans et des spécifications ainsi déduites, la cellule a été réalisée à l'atelier de mécanique du SPEC.

Il n'a été donné ici qu'un aperçu des calculs nécessaires à la conception de la cellule. Nous voulions que  $\tau$  soit d'environ 2000 s. Une fois la cellule fermée avec finalement plus de glycérol que prévu au départ, le temps  $\tau$  mesuré est d'environ 3000 s, ce qui convient très bien. Sur la cellule précédente, conçue pour les wafers de silicium, ce temps était environ six fois supérieur. L'intérieur de cette cellule a été spécialement conçu pour le maintien des miroirs servant d'électrodes.

#### 2.1.4.2 Maintien des condensateurs dans la cellule

Il est important pour la mesure que les deux électrodes de chaque condensateur restent bien face à face, sans glisser l'une par rapport à l'autre et sans s'incliner. Les condensateurs sont donc maintenus dans la cellule de façon à éviter tout mouvement.

Les électrodes sont placées entre quatre colonnettes en graphite qui délimitent un cercle de 21 mm de diamètre alors que les électrodes font 20 mm de diamètre (voir les colonnettes schéma 2.13). Ceci permet de faire glisser les électrodes entre les colonnettes et d'assurer qu'elles resteront bien face à face.

Pour maintenir les électrodes horizontales et éviter qu'elles ne basculent (causant des courts-circuits), nous avons d'abord placé des rondelles de plomb sur les condensateurs pour un poids d'environ 60 g sur chaque condensateur. Ceci n'ayant pas suffi à empêcher les courts-circuits, nous avons donc placé au dessus des condensateurs une rondelle de diamètre 10 mm, collée sur un disque de plastique de 20 mm de diamètre qui vient donc s'insérer entre les colonnettes. Dans ce disque est coincée l'extrémité inférieure d'un ressort de 20 mm de diamètre. Les ressorts sont comprimés d'environ 1 mm par le couvercle de la cellule, ce qui revient à appliquer une force qui correspond à 1,3 kg. Le fait d'appuyer au centre avec la rondelle empêche l'ensemble de basculer puisque les plots qui séparent les deux électrodes sont sur un diamètre 14 mm.

Grâce à ce maintien des condensateurs, nous constaté moins de problèmes de courts-circuits que sur les montages antérieurs.

#### 2.1.4.3 Procédure de montage

La mise en place des condensateurs dans la cellule est une opération délicate, qui doit avoir lieu en salle blanche (pour éviter les poussières entre les électrodes) et rapidement, de façon à ne pas avoir trop d'eau dissoute dans le glycérol (voir partie 2.3.2). Nous allons détailler ici la procédure utilisée pour monter les miroirs dans la petite cellule représentée à la figure 2.13.

A l'entrée en salle blanche, tous les outils qui n'y sont pas en permanence sont nettoyés pour ne pas faire entrer de poussières : loupe, clés... Les électrodes sont ensuite débarrassées de toutes leurs poussières : bain d'ultrasons dans l'eau, l'iso-

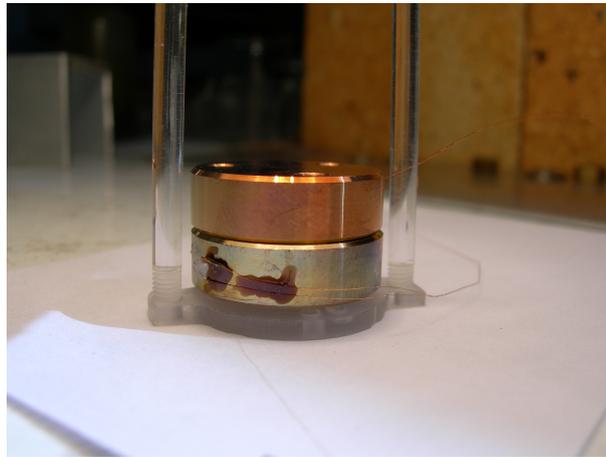


FIGURE 2.15 – Un condensateur placé sur son support. La plaque ronde de plastique repose sur trois billes de saphir collées sous la plaque. Les deux tiges servent à prendre le support et le condensateur pour les déposer dans la cellule, elles se dévissent après et seul le support reste au fond de la cellule, sous le condensateur. On voit les deux fils de cuivre vernis qui servent à la mesure et les deux points de colle (à la laque d'argent et au vernis) sur le miroir inférieur.

propanol et l'acétone, puis nettoyage (à l'eau) et séchage final sous pression (Washpoint Cleaning Station de Loadpoint Limited®). Les supports des électrodes sont aussi nettoyés aux ultrasons. La cellule et les supports ont été nettoyés au laboratoire de chimie.

Les électrodes sont superposées et placées sur les supports en plastique qui vont permettre de les déposer dans la cellule (voir figure 2.15). Leur capacité à vide est vérifiée au multimètre, en appuyant sur les condensateurs pour s'assurer qu'ils ne vont pas basculer. Les deux condensateurs sont placés dans la cellule. On ouvre la bouteille de glycérol, on remplit la cellule. A la température ambiante, le glycérol est assez visqueux pour que le temps nécessaire à ce qu'il entre dans l'intervalle entre les électrodes soit long, donc on soulève l'électrode supérieure, on la mouille de glycérol pour qu'il ne reste pas de bulles d'air et on la repose sur l'électrode inférieure. On branche les fils de mesure, on vérifie la capacité à l'ohmmètre et les fils de mesure sont placés de façon à ce qu'ils ne risquent pas d'être coupés lors de la fermeture du couvercle.

On place ensuite les ressorts sur les condensateurs. Si la capacité mesurée en plaçant le couvercle sur la cellule et en comprimant les ressorts est correcte, la cellule peut être fermée. L'air présent au dessus du glycérol est asséché par un



FIGURE 2.16 – La cellule, avec les deux condensateurs mais sans glycérol. Remarquer, les électrodes et les fils de mesure, déjà branchés. Les ressorts viendront ensuite se placer au dessus des condensateurs.

balayage à l'azote, puis la cellule est fermée avec un joint indium. Il s'est écoulé environ un quart d'heure depuis l'ouverture de la bouteille de glycérol. Pour finir, la cellule est ramenée au laboratoire, deux bars de pression d'argon sont appliqués au dessus du glycérol et le tuyau qui amène l'argon est scellé (visible sur le dessus de la cellule, figure 2.12). De cette façon, lorsque la température de la cellule va diminuer, la pression intérieure restera d'au moins un bar, ce qui évite la formation de bulles entre les électrodes par relargage des gaz dissous dans le glycérol (voir partie 2.3.2).

La cellule est fixée dans le cryostat, toutes les connexions nécessaires sont rétablies, un écran est vissé sur chaque platine du cryostat, on visse aussi l'écran extérieur, on pompe une ou deux heures jusqu'à environ  $10^{-5}$  mbar puis on lance le cryogénérateur et la régulation en température de la cellule.

Nous avons expliqué dans cette première partie les données techniques de notre expérience qui assurent des bonnes conditions pour la mesure de petits signaux. Nos condensateurs ont été étudiés pour appliquer des champs forts au liquide surfondu, pour que ce liquide puisse couler, qu'il ne se forme pas de bulles entre les électrodes... Nous allons donc détailler dans la suite, l'électronique que nous avons développée spécialement pour ces mesures.

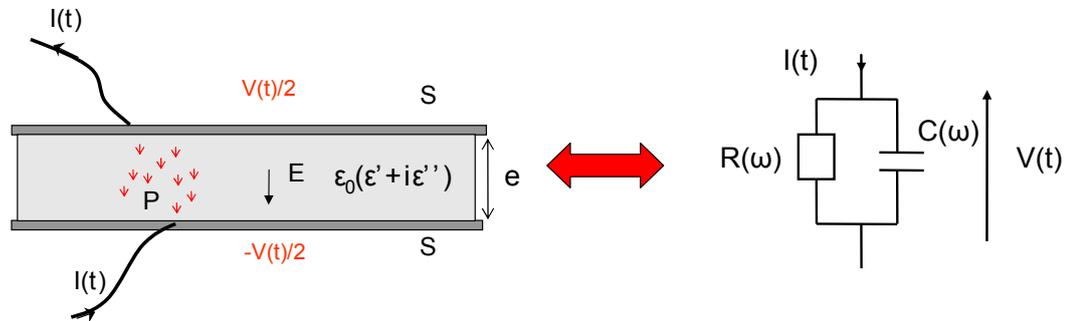


FIGURE 2.17 – Schéma du condensateur utilisé et du circuit électrique équivalent

## 2.2 Electronique de mesure

Dans cette partie consacrée à l'électronique de mesure, nous allons tout d'abord redonner des ordres de grandeur des signaux mesurés, puisque ce sont ces ordres de grandeur qui vont être cruciaux dans le choix des appareils et des circuits de mesure utilisés que nous détaillerons ensuite. Nous présenterons aussi les premiers résultats de mesure et les sources de bruits qui peuvent s'y ajouter. Quelques mots suivront sur les logiciels d'acquisition développés dans l'équipe.

Lorsque l'on applique une tension  $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$  aux électrodes de nos condensateurs d'épaisseur  $e$  et de surface  $S$ , le champ appliqué est alors  $E(t) = V_0 \cos(\omega t)/e$ . Ce champ induit une polarisation des dipôles électriques du glycérol. Le déplacement électrique peut alors être relié au courant par :

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad \text{et} \quad I(t) = -S \frac{dD}{dt}. \quad (2.4)$$

Dans ce cas, si on néglige les harmoniques supérieures, et que l'on utilise la notation complexe, le courant que nous allons mesurer s'écrit :

$$I(t) = \text{Re}[I(\omega)e^{-i\omega t} + I(3\omega)e^{-3i\omega t}] \quad (2.5)$$

Ici  $I(\omega)$  et  $I(3\omega)$  sont des nombres complexes qui donnent l'amplitude et la phase des deux harmoniques en fonction de la tension appliquée et de la réponse du diélectrique surfondu à l'excitation.

La composante linéaire du courant est donnée par  $I(\omega) = V_0/Z(\omega)$  avec  $Z(\omega) = (1/R + iC\omega)^{-1}$ .  $R$  et  $C$  sont la résistance et la capacité du condensateur à liquide vitrifiable et peuvent donc être reliés à la réponse linéaire du liquide à l'excitation. D'où

$$\frac{1}{R\omega} = \frac{\varepsilon_0 \text{Im}[\chi_1(\omega)]S}{e} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'' S}{e} \quad (2.6)$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \text{Re}[1 + \chi_1(\omega)]S}{e} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' S}{e} \quad (2.7)$$

Dans la suite, les résultats des mesures linéaires seront souvent présentés sous la forme  $C$  et  $1/(R\omega)$ .

Nous avons donc mesuré le courant à travers une résistance  $r = 1 \text{ k}\Omega$  en série avec le condensateur à liquide. Pour cela nous avons utilisé dans toutes nos mesures une détection synchrone commerciale standard (SR830 Stanford Research) avec une impédance d'entrée  $Z_L$  de  $10 \text{ M}\Omega$  en parallèle avec  $25 \text{ pF}$ .

Nous avons utilisé deux sources de tension commerciales différentes : une source Tektronic® AFG3102 allant de  $0$  à  $7 V_{rms}$  avec deux sorties synchronisables et déphasables ; et une source Stanford Research® (DS360) allant de  $0$  à  $14 V_{rms}$  avec deux sorties de phases opposées et d'amplitudes égales. Les fréquences utilisées sont dans la zone  $0.05 \text{ Hz}$  à  $3 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ . Dans la suite, toutes les tensions et amplitudes de courants seront donnés en valeurs efficaces (rms).

D'après [96], si on développe la polarisation en fonction de  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  (qui est nul pour des raisons de symétrie) et  $\chi_3$ , on obtient :

$$\begin{aligned} P(t)/\varepsilon_0 &= E_0 (\chi'_1 \cos \omega t + \chi''_1 \sin \omega t) \\ &+ \frac{3}{4} E_0^3 (\chi'_3 \cos \omega t + \chi''_3 \sin \omega t) \\ &+ \frac{1}{4} E_0^3 (\chi'_3 \cos 3\omega t + \chi''_3 \sin 3\omega t), \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dans le terme à pulsation  $\omega$ , le terme en  $\chi_3$  est en général négligeable par rapport à celui en  $\chi_1$ . Pour obtenir le courant qui découle de cette polarisation, il faut exprimer le déplacement électrique  $D(t) = \varepsilon_0 E(t) + P(t)$  et en déduire le courant :

$$I(t) = S \frac{dD}{dt}. \quad (2.9)$$

La composante non-linéaire du courant mesuré est alors :

$$I(3\omega) = -\frac{3i}{4} \varepsilon_0 \omega \chi_3(\omega) S \left( \frac{V_0}{e} \right)^3 \quad (2.10)$$

avec  $E(t) = V_0 \cos \omega t / e$ , où  $V_0$  est la tension appliquée au condensateur et  $e$  son épaisseur. Ce courant venant simplement s'ajouter au courant fondamental, le condensateur à liquide peut être modélisé par une source de courant  $I(3\omega)$  en parallèle avec l'impédance du condensateur  $Z(3\omega)$  (voir schéma 2.17). On pourrait aussi modéliser le condensateur par une source de tension  $I(3\omega)Z(3\omega)$  en série avec l'impédance du condensateur, mais ces deux modèles sont électriquement strictement équivalents.

### 2.2.1 Amplitude des signaux considérés

En ce qui concerne le fondamental, c'est l'équation 2.1 qui donne son amplitude.

Pour le calcul de l'harmonique 3, il faut repartir des hétérogénéités dynamiques et de la formule 1.33 donnée par G. Biroli et JP. Bouchaud [2] :

$$\chi_3(\omega) = \frac{\epsilon_0 \chi_1^2(0) a^3}{k_B T} N_{corr} H(\omega \tau_\alpha) \quad (2.11)$$

avec  $a^3$  le volume moléculaire,  $H$  une fonction complexe d'ordre 1 qui serait maximale pour  $\omega \tau_\alpha = 2\pi$  et  $N_{corr}$  le nombre de particules corrélées que nous cherchons à mesurer. A partir de ces relations 2.10 et 2.11, il est possible d'évaluer l'amplitude du courant  $I(3\omega)$ . Mais notons toutefois que cette évaluation sera peu précise à cause du terme  $H(\omega \tau_\alpha)$  qui est « d'ordre 1 » mais dont la valeur ne peut pas être calculée précisément : le calcul de  $H$  se fait à des coefficients numériques près difficiles à évaluer précisément lorsque l'on obtient la relation 2.11. On prendra la valeur 1 pour ce terme. En se plaçant dans le cas du glycérol à 200 K, on remplace  $\chi_1(0)$  par  $\chi_1(0) - \chi_1(\infty) = \Delta\epsilon \approx 72$  parce qu'on ne considère que la contribution des mouvements moléculaires à la réponse diélectrique. A partir de la densité à 200 K [97] et de la masse molaire à 92,09 g/mol on calcule  $a^3 \approx 0,115 \text{ nm}^3$ . En prenant comme référence  $|\epsilon(\omega_\alpha = 2\pi/\tau_\alpha)| = |1 + \chi_1(\omega_\alpha)| \approx 52$  et en utilisant l'équation 2.11, on trouve  $|\chi_3|_{max}/|\epsilon(\omega_\alpha)| \approx 3,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ .

Nous allons déterminer à partir de cette estimation la sensibilité requise pour nos mesures non-linéaires. Les courants complexes  $I(\omega)$  et  $I(3\omega)$  sont obtenus à partir des déplacements complexes aux harmoniques 1 et 3, ce qui donne

$$I(\omega) = i\omega S(1 + \chi_1)\epsilon_0 E_0 \text{ et } I(3\omega) = 3i\omega S\chi_3\epsilon_0 E_0^3/4 \quad (2.12)$$

et donc :

$$\frac{|I(3\omega)|}{|I(\omega)|} = \frac{3|\chi_3(\omega)|}{4|1 + \chi_1(\omega)|} E_0^2 \approx 2,8 \cdot 10^{-17} E_0^2 \text{ (S.I.)}. \quad (2.13)$$

Dans cette équation, le facteur numérique est obtenu pour  $\omega = \omega_\alpha$  et  $E_0$  est en V/m. En accord avec les propositions théoriques [2] nous avons supposé que  $|\chi_3(\omega_\alpha)| = |\chi_3|_{max}$  et utilisé la valeur numérique ci-dessus. Le champ maximum dans nos expériences est de 200 kV/m dans le cas où on applique 7 V sur 30  $\mu\text{m}$  et de 740 kV/m si on applique 14 V sur 19  $\mu\text{m}$ . Dans ce cas  $|I(3\omega)|/|I(\omega)| \approx 1, 1.10^{-6}$  ou  $1, 5.10^{-5}$ . Il faut donc une sensibilité meilleure que celle-ci pour mesurer  $|I(3\omega)|/|I(\omega)|$  donc d'environ  $1.10^{-7}$ , à cause de la méconnaissance de l'amplitude de  $H$  d'une part et de façon à pouvoir mesurer  $\chi_3(\omega)$  pour des amplitudes inférieures au maximum d'autre part. Le montage à réaliser devra donc assurer que les contributions des parasites à l'harmonique 3 demeurent inférieures à ce rapport  $|I(3\omega)|/|I(\omega)|$ .

## 2.2.2 Electronique utilisée

Nous présenterons ici les principaux appareils utilisés, la détection synchrone et la source de tension. Comme tous les appareils actifs, ils peuvent générer des non-linéarités, et c'est ce que nous allons détailler ici ainsi que les techniques utilisées pour mesurer ces non-linéarités.

### 2.2.2.1 Détection synchrone, contraintes et non-linéarités

Dans cette partie, nous montrerons pourquoi le circuit simple de la figure 2.18 ne permet pas de détecter  $I(3\omega)$ . Pour simplifier, supposons que la résistance  $r$  est petite devant celle de l'échantillon  $|Z(\omega)|$  et devant la résistance d'entrée de la détection synchrone  $|Z_L(\omega)|$ . A la fréquence fondamentale, la tension mesurée aux bornes de  $r$  est donc  $V_A(\omega) = V_s r / Z(\omega)$ . La figure 2.19 montre qu'en appliquant un signal  $1\omega$  directement à l'entrée de la détection synchrone, on mesure déjà un signal relativement important à l'harmonique 3. En utilisant les méthodes de mesure des parasites des sources décrites ci-après, on montre que ce signal ne vient pas de la source de tension (qui est celle de la détection synchrone) qui ne génère que des harmoniques d'amplitude faible devant celle du fondamental. Ce signal provient donc des non-linéarités de l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone.

L'amplitude du signal à l'harmonique 3 due aux non-linéarités de l'amplificateur de la détection synchrone est beaucoup plus grande que celle attendue pour un échantillon de glycérol placé dans le circuit le plus simple, c'est à dire en série avec la résistance de mesure  $r$ . En supposant  $r \ll |Z(\omega)|$ , on trouve que la ten-

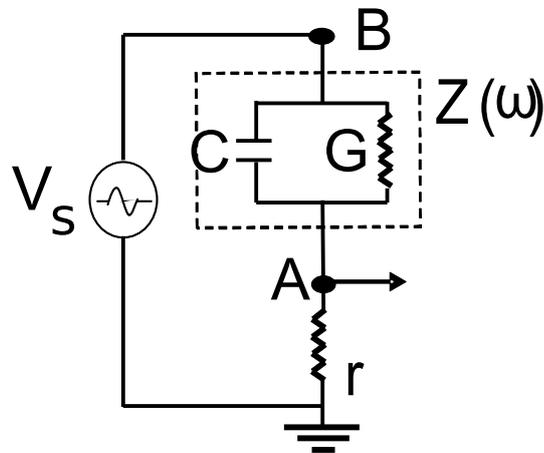


FIGURE 2.18 – Schéma du circuit le plus simple possible, utilisé pour la mesure du signal linéaire mais qui ne peut pas être utilisé pour la mesure du signal non linéaire. La tension d'excitation  $V_s = V_0 \cos \omega t$  est appliquée à l'échantillon d'impédance  $Z(\omega)$  en série avec la résistance de mesure  $r$ . La tension est mesurée entre le point  $A$  et la masse.

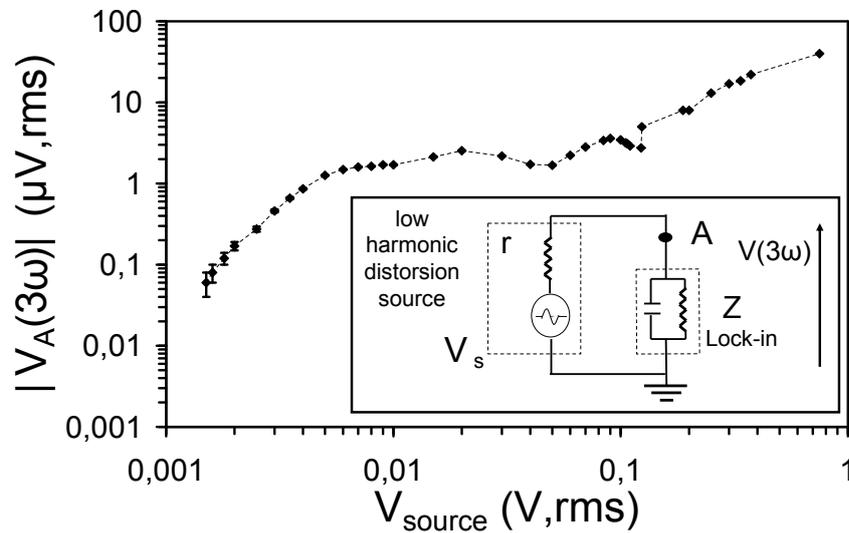


FIGURE 2.19 – Amplitude du signal à l'harmonique 3 en fonction de la tension de source lorsque celle-ci est directement injectée à l'entrée de la détection synchrone (fréquence 80 Hz). Dans l'insert, schéma du montage réalisé.

sion mesurée vaut  $V_{ech}(3\omega) \simeq rI(3\omega)$  (avec  $I(3\omega)$  donné par la relation 2.13) et la tension de source vaut  $V_s = I(\omega)Z(\omega)$ . Alors on a :

$$\frac{V_{ech}(3\omega)}{V_s} \simeq \frac{r}{Z(\omega)} \frac{I(3\omega)}{I(\omega)} \quad (2.14)$$

$$\text{et } \frac{V_A(1\omega)}{V_s} = \frac{r}{Z+r} \approx \frac{r}{Z} \quad (2.15)$$

Nous avons montré plus haut que la valeur maximale typique attendue pour  $|I(3\omega)|/|I(\omega)|$  est d'environ  $10^{-6} - 10^{-5}$ . Nous verrons par la suite qu'il existe une valeur optimale de  $r/|Z(\omega)|$  qui maximise  $|V_{ech}(3\omega)|$ , et qu'il est raisonnable de prendre  $r/|Z(\omega)| \simeq 0,1$ . L'équation 2.14 donne alors  $V_{ech}(3\omega)/V_s \approx 10^{-7} - 10^{-6}$ . La tension délivrée par la source vaut environ 10 V, ce qui donne  $V_{ech}(\omega) \simeq 1$  V, donc d'après la figure 2.19, on trouve que les non-linéarités de la détection synchrone donnent  $V_{ech}(3\omega)/V_s \geq 10^{-3}$ , c'est à dire des valeurs beaucoup plus grandes que la contribution de l'échantillon.

Pour résumer, nous avons donc montré que les non-linéarités de l'amplificateur d'entrée d'une détection synchrone standard sont telles que le courant engendré par le fondamental masque totalement le signal physique cherché. Il faut donc supprimer le signal fondamental avant l'entrée de l'amplificateur de la détection synchrone pour pouvoir détecter l'harmonique 3. C'est pour cela que dans la suite nous utiliserons des techniques de ponts ou de filtres pour « soustraire » le fondamental.

Pour synchroniser la détection synchrone avec la source de tension, nous avons atténué le TTL fourni par la source par un facteur 10 (avec un petit diviseur de tension fait de deux résistances) de façon à limiter l'amplitude de la fréquence triple fortement présente dans le TTL (5 V de tension crête). Nous avons pu utiliser ceci jusqu'à environ 1 Hz. En effet pour les fréquences plus faibles, la détection synchrone se déclenche mal si ce n'est pas un vrai TTL qui assure la synchronisation, et ce mauvais déclenchement induit des déphasages sur le signal mesuré.

### 2.2.2.2 Sources de tension

Dans cette partie nous allons présenter les différents montages qui nous ont permis de mesurer les parasites de nos sources de tension. Ce sont tous des mon-

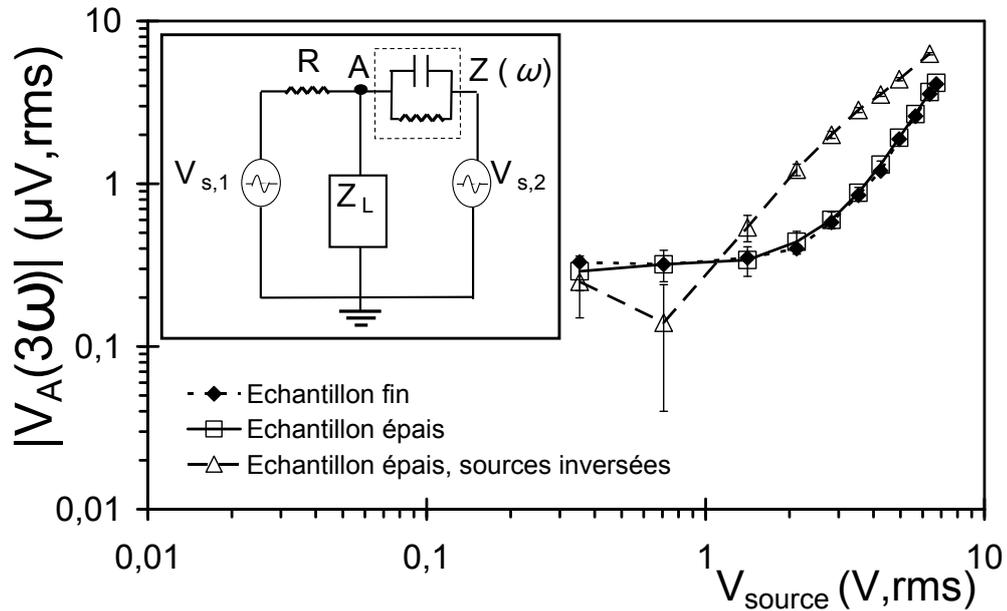


FIGURE 2.20 – Le circuit dit du pont à deux sources. La tension à l’harmonique 3  $|V_A(3\omega)|$  mesurée au point A en fonction de la tension de source  $|V_S(\omega)| = \max(|V_{s,1}(1\omega)|, |V_{s,2}(1\omega)|)$  appliquée à l’échantillon par le pont à deux sources présenté dans l’insert.  $V_{s,1}$  et  $V_{s,2}$  sont les sorties de la source Tektronik®.  $Z(\omega)$  est l’impédance de l’échantillon,  $R$  une résistance et  $Z_L$  l’impédance d’entrée de la détection synchrone. Losanges pleins avec pointillés courts : source 2 appliquée à l’échantillon fin ( $e_{fin}=30 \mu\text{m}$ ). Carrés vides avec ligne continue : même circuit mais avec l’échantillon épais ( $e_{epais}=60 \mu\text{m}$ ). Triangles vides avec pointillés longs : la source 1 est appliquée à l’échantillon fin et la source 2 à  $R$ . La température des échantillons est de 211,8 K et la fréquence est de  $88 \text{ Hz} = 1/\tau_\alpha$

tages en pont qui suppriment le fondamental à l’entrée de la détection synchrone pour s’affranchir des parasites que nous venons de décrire.

**Pont à deux sources** Considérons le circuit de la figure 2.20. Il utilise deux sources de tension  $V_{s,1}(\omega)$  et  $V_{s,2}(\omega)$  ayant une masse commune et un déphasage relatif réglable. La détection synchrone présentée précédemment, d’impédance d’entrée  $Z_L$ , est utilisée pour mesurer la tension au point A connecté à la résistance de référence  $R$  et au condensateur échantillon (d’impédance  $Z(\omega)$ ). Si on considère pour simplifier, le cas où  $R$  et  $|Z| \ll |Z_L|$ , la tension mesurée au point A pour la

fréquence fondamentale s'écrit :

$$V_A(\omega) = \frac{Z(\omega)V_{s,1} + RV_{s,2}}{Z(\omega) + R}. \quad (2.16)$$

Pour ne pas générer de parasites dans la détection synchrone à cause du fondamental, il faut satisfaire la condition  $V_A(\omega) = 0$ . Alors

$$\frac{V_{s,1}(\omega)}{V_{s,2}(\omega)} = -\frac{R}{Z(\omega)} \quad (2.17)$$

Nous avons utilisé la source Tektronix® AFG3102 à deux sorties sur laquelle on peut régler l'amplitude des deux sorties à  $10^{-4}$  près et la phase relative à  $0.01^\circ$  près. On peut alors réduire  $|V_A(\omega)/V_{s,2}(\omega)|$  à  $5 \cdot 10^{-5}$ . Dans ce cas, en extrapolant la courbe de la figure 2.19 on trouve que la contribution non-linéaire de la détection synchrone reste inférieure à 2 nV même à la tension maximale  $|V_{s,2}| = 7$  V (ce qui donne  $|V_A(\omega)| \simeq 0,35$  mV) et cette valeur de 2 nV est très inférieure à la contribution physique attendue sur l'échantillon. On peut estimer cette contribution en considérant l'échantillon comme une source de courant  $I(3\omega)$  à l'harmonique 3 en parallèle avec son impédance  $Z(3\omega)$ , ce qui donne, en supposant  $R$  et  $|Z| \ll |Z_l|$  :

$$\frac{V_{A,ech}(3\omega)}{V_{s,2}} = \frac{R/Z(\omega)}{1 + R/Z(3\omega)} \frac{I(3\omega)}{I(\omega)} \quad (2.18)$$

Nous avons pris  $R \simeq 0,084|Z(\omega)|$  (la tension maximale ne peut pas être appliquée à l'échantillon si son impédance est plus faible que R). Nous avons utilisé le condensateur épais ( $e_e = 30\mu\text{m}$ ), travaillé à la pulsation  $\omega = 2\pi/\tau_\alpha$  et à la tension maximale de 7 V. Le signal non-linéaire physique attendu doit être de l'ordre de  $V_{A,ech}(3\omega) \approx 6 \cdot 10^{-8}$  V (cf équations 2.18 et 2.13) ce qui est suffisant pour le détecter malgré les 2 nV dus aux non-linéarités de la détection synchrone. Le pont à deux sources permet donc bien de s'affranchir de ces non-linéarités.

Ce point acquis, nous avons pourtant montré que ce pont ne permet pas d'atteindre la sensibilité requise pour notre mesure. Ceci vient du fait que les deux sources, comme tout appareil électronique actif, n'ont pas une distorsion harmonique nulle : elles génèrent  $V_{s,1}(3\omega)$  et  $V_{s,2}(3\omega)$  en plus de  $V_{s,1}(\omega)$  et  $V_{s,2}(\omega)$ . Il est donc possible que cette contribution pose problème en masquant le signal issu de l'échantillon. Pour la réduire, nous avons utilisé un filtre passe-bas elliptique à six pôles et deux voies, le FD9001 et une fréquence de coupure  $f_c = 1,13f$  qui permet d'atténuer fortement la composante  $3\omega$  sans affecter celle à  $1\omega$ .

La figure 2.20 montre le signal mesuré  $V_A(3\omega)$  dans ce pont pour  $\omega = \omega_\alpha$ , sur les deux condensateurs d'épaisseur 30 et 60  $\mu\text{m}$ . On s'attend ici à mesurer

$$V_{fin}(3\omega) = \frac{R_f/Z_f}{1 + R_f/Z_f} \frac{I_{fin}(3\omega)}{V_s}, \quad (2.19)$$

$Z_f$  étant l'impédance de l'échantillon fin et  $R_f$  la résistance en série avec cet échantillon (cf. figure 2.20). Comme on choisit  $R_f/Z_f = R_e/Z_e$ , ceci implique donc  $V_{fin}(3\omega) = 8V_{epais}(3\omega)$  à cause du rapport des épaisseurs. Ce que l'on trouve en fait dans les mesures, c'est  $V_{fin}(3\omega) = V_{epais}(3\omega)$ , ce qui montre que le signal mesuré ne provient pas des échantillons mais bien des sources de tension. Le signal physique attendu est donc plus faible que les signaux mesurés avec ce montage.

En considérant la condition d'équilibre du pont, on remarque que si elle est vérifiée à la fréquence fondamentale, elle n'est en général pas vérifiée à l'harmonique 3. Ceci est dû à l'évolution importante de  $Z$  entre  $1\omega$  et  $3\omega$  à cause de la forme de  $\chi_1(\omega)$  alors que  $R$  reste constant. Pour avoir une impédance qui mime les effets du liquide surfondu il faudrait une combinaison de résistances et de condensateurs, combinaison différente à chaque température et fréquence. De plus cette soustraction ne serait pas parfaite car, comme le montre la figure 2.20, les deux parasites  $V_{s,1}(3\omega)$  et  $V_{s,2}(3\omega)$  ont des amplitudes différentes, que l'on peut déduire de l'expérience où les deux sources sont échangées. Ce pont ne semble donc pas utilisable pour la mesure de  $\chi_3$ .

**Mesure des harmoniques générés par les sources** Le pont à deux sources ne peut donc pas être utilisé pour mesurer la réponse non-linéaire de nos échantillons, mais il est utile pour mesurer avec précision les parasites  $V_{s,1}(3\omega)$  et  $V_{s,2}(3\omega)$  des sources de tension. Pour cela nous avons utilisé l'échantillon le plus épais et négligé sa contribution au signal à l'harmonique 3. En supposant que la tension mesurée au point  $A$  à la fréquence  $n\omega$  est dû aux sources, on trouve

$$V_A(n\omega) = \frac{yV_{s,1}(n\omega) + Y(n\omega)V_{s,2}(n\omega)}{y + Y(n\omega) + Y_L(n\omega)} \quad (2.20)$$

avec  $y = 1/R$ ,  $Y(n\omega) = 1/Z(n\omega)$  et  $Y_L(n\omega) = 1/Z_L(n\omega)$ . Pour déterminer  $V_{s,1}(n\omega)$  et  $V_{s,2}(n\omega)$ , il faut une deuxième équation qu'on obtient en échangeant les deux sources dans le circuit. Le signal mesuré devient alors :

$$V_{A,inv}(n\omega) = \frac{yV_{s,2}(n\omega) + Y(n\omega)V_{s,1}(n\omega)}{y + Y(n\omega) + Y_L(n\omega)}. \quad (2.21)$$

Remarquons que  $V_{s,1}(n\omega)$  et  $V_{s,2}(n\omega)$  sont deux fonctions de  $V_{s,1}(1\omega)$  et  $V_{s,2}(1\omega)$ . Pour que les deux équations contiennent bien les mêmes quantités, il faut que

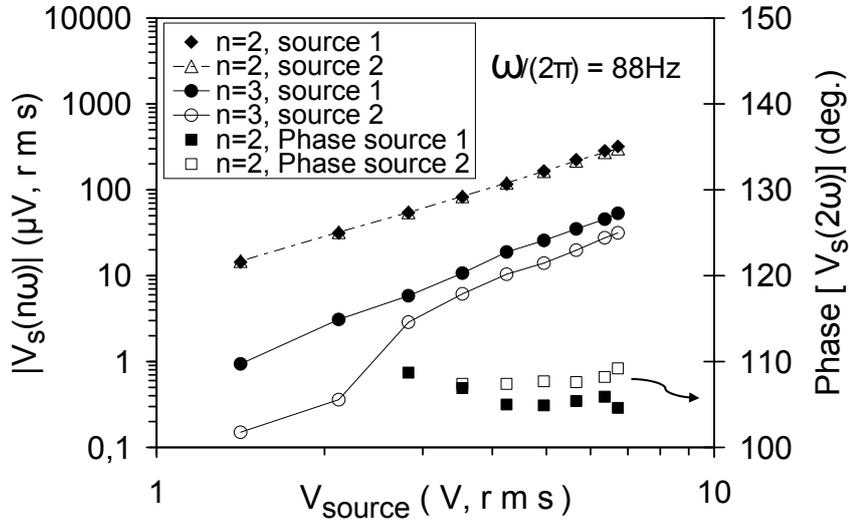


FIGURE 2.21 – Amplitude (axe de gauche) et phase (axe de droite) des deuxièmes et troisièmes harmoniques générés par la source 1 (symboles pleins) et la source 2 (symboles vides) pour le pont à deux sources, obtenues en résolvant les équations 2.20 et 2.21 à 88 Hz.

$V_{s,1}(1\omega) = V_{s,1,inv}(1\omega)$  et  $V_{s,2}(1\omega) = V_{s,2,inv}(1\omega)$  et donc que  $R = |Z(1\omega)|$  pour avoir  $|V_{s,1}(1\omega)| = |V_{s,2}(1\omega)|$  à cause de la condition d'équilibre de l'équation 2.16. Dans ce cas, on peut résoudre les équations 2.20 et 2.21. Le non-équilibre des harmoniques, qui nous empêchait de mesurer le signal physique est ici l'élément qui permet de mesurer les parasites des sources de tension.

La figure 2.21 montre les harmoniques  $V_{s,1}(n\omega)$  de la source 1 et  $V_{s,2}(n\omega)$  de la source 2, obtenus avec un pont à deux sources à la fréquence  $\omega/2\pi = 88$  Hz. Remarquons sur cette figure que les harmoniques 2 des sources sont similaires en amplitude et en phase.  $|V_{s,i}(2\omega)|$  croit comme la tension  $|V_s(1\omega)|^2$ . Remarquons aussi que l'harmonique 3 « parasite » est deux fois plus faible sur la sortie 2 que sur la 1. On trouve que  $|V_{s,2}(3\omega)| \approx |V_{s,2}(1\omega)|^{2,6}$ , c'est à dire que cette dépendance est presque cubique et aurait pu être confondue avec le signal physique issu de l'échantillon si les tests précédents n'avaient pas été effectués. D'autre part, la distorsion harmonique totale (THD : total harmonic distortion) (donnée par la somme des contributions des harmoniques pour  $n \geq 2$  divisée par l'amplitude du fondamental) est ici totalement dominée par l'harmonique 2. De la figure 2.21, on déduit qu'à  $V_s = 7$  V la THD est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$ , c'est à dire bien inférieure à la spécification de  $10^{-4}$  qui est celle que l'on annonce souvent pour les appareils électroniques de haute qualité. Tout ceci reste vrai pour toutes les fréquences que

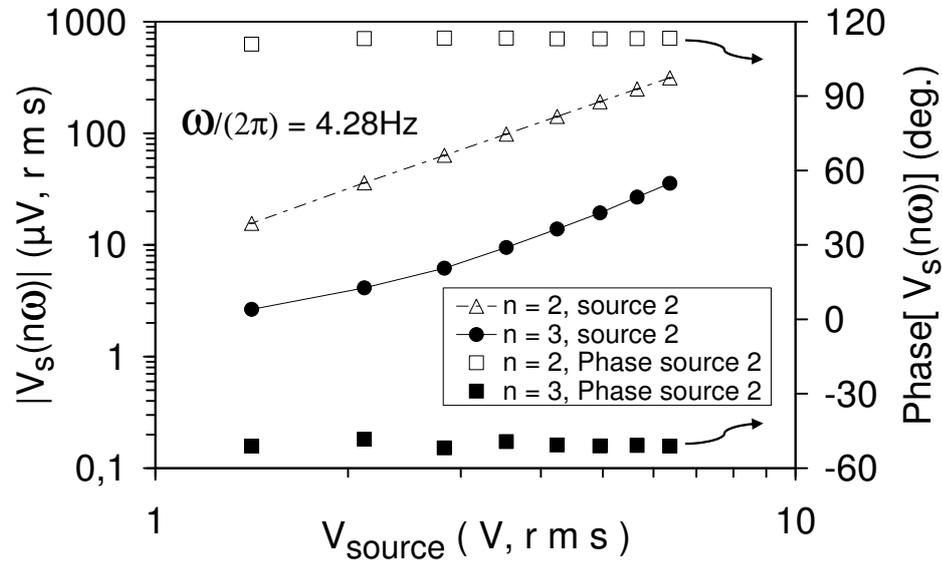


FIGURE 2.22 – Amplitude (axe de gauche) et phase (axe de droite) des deuxièmes et troisièmes harmoniques générés par la source 1 (symboles pleins) et la source 2 (symboles vides) pour le pont à deux sources, obtenues en résolvant les équations 2.20 et 2.21 à 4,28 Hz.

nous avons étudiés sur la gamme 1-100 Hz. Dans la figure 2.21 sont tracés les harmoniques 2 et 3 de la source 2 pour une plus basse fréquence à 4,28 Hz.

Pour résumer, nous avons deux contraintes pour mesurer la réponse non-linéaire de nos échantillons : tout d'abord la partie linéaire du signal doit être supprimée avant l'amplification de l'harmonique 3 et ceci peut être obtenu par une technique de pont. Ensuite, ce pont doit être équilibré à  $1\omega$  et  $3\omega$  pour ne pas masquer le petit signal que nous cherchons sous les parasites des sources de tension.

### 2.2.3 Filtrage du fondamental et atténuation des parasites

Les parasites issus de nos générateurs de tension, vont s'ajouter au signal que nous cherchons et peuvent le masquer. D'où la nécessité de les atténuer au maximum lors de nos mesures et de connaître leur évolution en fréquence et tension du mieux possible. C'est pour cela qu'ont été développés les circuits de mesure qui vont être présentés ici mais aussi pour atténuer le signal fondamental de façon à limiter les parasites à l'entrée de la détection synchrone.

#### 2.2.3.1 Pont à une source et deux échantillons

Nous avons donc mis au point le circuit présenté figure 2.23 [96] : c'est un pont de Wheastone, avec une seule source de tension. Son originalité vient de la présence de deux condensateurs à liquide surfondu d'épaisseurs différentes  $e_{fin}$  et  $e_{epais}$ . Dans la partie droite du pont, on place un condensateur dit fin (épaisseur :  $e_{fin}$ ) d'impédance  $Z_{fin} \propto e_{fin}$  en série avec une impédance choisie  $z_{fin}$ . Dans la partie gauche, il y a de même un condensateur dit épais (épaisseur :  $e_{epais}$ ) d'impédance  $Z_{epais} \propto e_{epais}$  en série avec une impédance choisie  $z_{epais}$ . Le signal  $V_m$  est mesuré entre les deux points milieux des deux bras par la détection synchrone en mode différentiel. L'impédance d'entrée de la détection synchrone est bien plus grande que  $|z_{fin}|$  et  $|z_{epais}|$  et donc la tension mesurée  $V_{m,s}$  due à la tension de source à la même fréquence  $V_s$  vaut :

$$\frac{V_{m,s}(\omega)}{V_s(\omega)} = \frac{z_{fin}Z_{epais} - z_{epais}Z_{fin}}{(z_{fin} + Z_{fin})(z_{epais} + Z_{epais})} \quad (2.22)$$

où on prend les impédances à la pulsation considérée. Le pont est équilibré pour

$$z_{fin}Z_{epais} = z_{epais}Z_{epais}. \quad (2.23)$$

L'idée centrale est que si on prend  $z_{fin}$  et  $z_{epais}$  de même nature (c'est à dire deux résistances ou deux condensateurs), et qu'on satisfait à l'équation 2.23 à une fréquence donnée, cette relation est vraie à toute fréquence ! En effet les variations relatives des impédances en fonction de la fréquence sont les mêmes dans les deux termes de l'équation 2.23. Par conséquent, si la condition d'équilibre est réalisée à la fréquence fondamentale  $1\omega$ , tous les harmoniques  $V_s(n\omega)$  générés par la source vont aussi se soustraire entre les deux branches du pont et ne pas contribuer à  $V_m$ . Ce pont à deux condensateurs nous permet donc de supprimer à la fois les

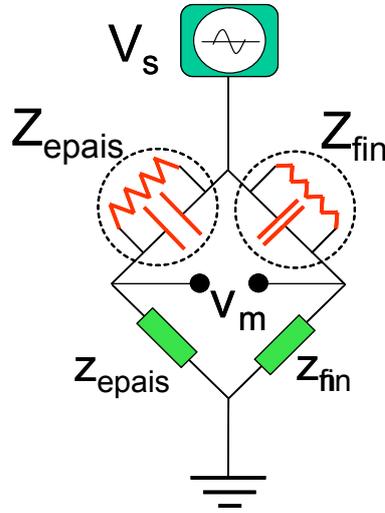


FIGURE 2.23 – Pont à deux échantillons. C'est un pont de type Weastone. Dans chaque branche sont placés un condensateur à glycérol dans la partie supérieure, et une résistance soudée dans la partie inférieure. Dans la branche représentée à gauche, le condensateur est deux fois plus épais que dans la branche de droite.

non-linéarités de l'amplificateur (voir la partie 2.2.2.1) et les parasites de la source (voir 2.2.2.2).

Évidemment dans ce montage nous avons veillé à ce que les signaux physiques des deux condensateurs ne se soustraient pas lors de la mesure : en effet les sources de courants à l'harmonique 3 correspondant à nos échantillons sont telles que  $I_{fin}(3\omega) \propto e_{fin}^{-3}$  et  $I_{epais}(3\omega) \propto e_{epais}^{-3}$ . Pour un rapport typique  $e_{epais} = 2e_{fin}$ , il y a un facteur 8 entre les deux courants, et que le facteur 2 entre les impédances ne compense pas. La relation entre le signal mesuré et les deux courants physiques est :

$$V_{m,ech}(3\omega) = \frac{I_{fin}(3\omega)}{y_{fin}(3\omega) + Y_{fin}(3\omega)} - \frac{I_{epais}(3\omega)}{y_{epais}(3\omega) + Y_{epais}(3\omega)}, \quad (2.24)$$

avec  $Y_{fin} = 1/Z_{fin}$ ,  $Y_{epais} = 1/Z_{epais}$ ,  $y_{fin} = 1/z_{fin}$ ,  $y_{epais} = 1/z_{epais}$ . En utilisant les équations 2.10 et 2.23 ainsi que  $Y_{epais}/Y_{fin} = e_{fin}/e_{epais}$ , l'équation précédente devient :

$$V_{m,ech}(3\omega) = \frac{I_{fin}(3\omega)}{y_{fin}(3\omega) + Y_{fin}(3\omega)} \left[ 1 - \left( \frac{e_{fin}}{e_{epais}} \right)^2 \right]. \quad (2.25)$$

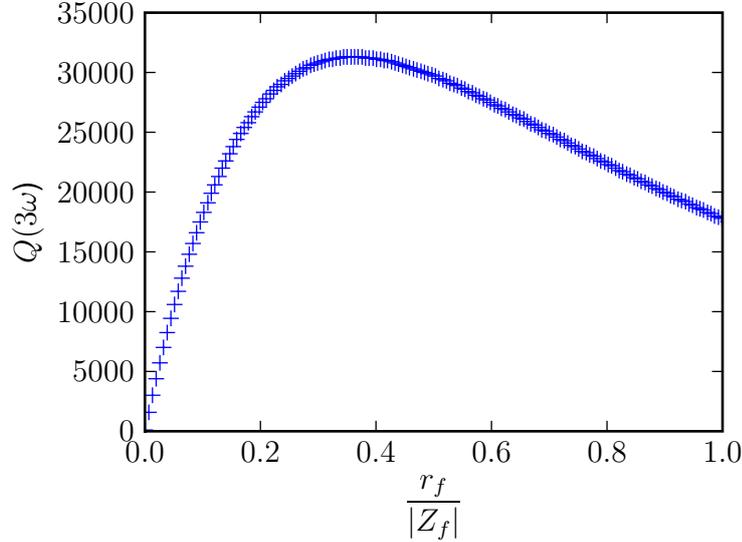


FIGURE 2.24 – Facteur de qualité du pont à deux condensateurs à l’harmonique 3,  $Q(3\omega)$ , en fonction du rapport  $r_f/|Z_f|$ . L’optimum aurait consisté à travailler à  $r_f/|Z_f|=0,36$ , mais nous avons choisi de travailler autour de 0,1.

En pratique  $z_{fin}$  et  $z_{epais}$  sont des résistances ( $r_{fin}$  et  $r_{epais}$ ) mais nous avons amélioré l’équilibre du pont en ajoutant un petit condensateur  $c_{fin}$  en parallèle avec  $r_{fin}$ .  $c_{fin}$  compense la capacité parasite entre le circuit et la masse due à la grande longueur de câbles qu’il est impossible de supprimer complètement. L’équilibre du pont a été réalisé en ajustant  $r_{fin}$ ,  $r_{epais}$  et  $c_{fin}$  pour rendre  $|V_m(1\omega)|$  le plus petit possible. En pratique, l’équilibre du pont à  $n\omega$ ,  $n > 1$  n’est pas parfait à cause des petites asymétries entre les deux condensateurs, des capacités parasites qui ne sont pas proportionnelles à l’épaisseur des condensateurs, ..., et donc  $|V_m(n\omega)|$  n’est pas exactement nul. Le pont peut donc être caractérisé par un facteur de qualité  $Q(n\omega) = |V_m(n\omega)/V_s(n\omega)|$ , qui peut être mesuré en plaçant la fréquence fondamentale de la source à  $n\omega$ . Avec le montage A ( $S \approx 5,5\text{cm}^2$ ,  $e_{fin} \approx 30\mu\text{m}$ ,  $e_{epais} \approx 60\mu\text{m}$ ), nous avons obtenu  $Q(1\omega) \approx 3.10^{-5}$ ,  $Q(2\omega) \approx 5,9.10^{-3}$  et  $Q(3\omega) \approx 1,2.10^{-2}$  pour  $\omega/2\pi = 27$  Hz et  $\omega \approx \omega_\alpha$  ( $T = 208$  K). Avec le montage B ( $S \approx 3,14\text{cm}^2$ ,  $e_{fin} \approx 19\mu\text{m}$ ,  $e_{epais} \approx 41\mu\text{m}$ ), nous avons obtenu  $Q(1\omega) \approx 2,7.10^{-6}$ ,  $Q(2\omega) \approx 6,6.10^{-4}$  et  $Q(3\omega) \approx 1,4.10^{-3}$  pour  $\omega/2\pi = 29$  Hz et  $\omega \approx \omega_\alpha$  ( $T = 209,5$  K).

Il existe une valeur de  $r_{fin}/|Z_{fin}| = r_{epais}/|Z_{epais}|$  qui optimise la tension mesurée  $|V_{m,ech}(3\omega)|$  (voir la figure 2.24 qui montre  $Q(3\omega)$  en fonction du rapport  $r_f/|Z_f|$ ). Si ce rapport est plus petit, la tension appliquée à l’échantillon augmente

et donc  $|I(3\omega)| \propto V_0^3$  augmente aussi, mais en même temps, la contribution de ce courant à la tension mesurée est plus faible car il passe par  $r_{fin}$  et  $Z_{fin}(3\omega)$  en parallèle. On trouve un optimum à  $r_{fin}/|Z_{fin}| = r_{epais}/|Z_{epais}| \approx 0,36$  et cette valeur dépend peu de la fréquence choisie et du produit  $\omega\tau_\alpha$ . Nous avons choisi de ne pas travailler au rapport optimal, mais à un rapport de 1/9 pour lequel le signal mesuré sera deux fois plus faible qu'à 0,36, mais qui nous permettra d'avoir une tension plus basse à l'entrée de la détection synchrone, ce qui génère moins de parasites.

Come nous allons le montrer dans la suite, ce pont à deux condensateurs est un élément très important de notre technique de mesure de l'harmonique 3. Il nous permet en effet de nous affranchir des parasites issus des appareils actifs tout en n'introduisant pas de non-linéarités supplémentaires.

### 2.2.3.2 Filtres en T

Le pont précédent, particulièrement efficace pour la mesure de l'harmonique 3, nécessite d'avoir deux échantillons disponibles pour la mesure, ce qui n'a pas toujours été le cas. De plus, il ne permet pas de mesurer la contribution de la source qui n'est pas forcément négligeable, surtout à basse fréquence. Nous avons donc utilisé deux filtres pour travailler avec un seul condensateur ou pour mesurer la source. Nous avons aussi vérifié ainsi que les  $\chi_3$  mesurés sur les deux condensateurs avec les filtres ou le pont à deux condensateurs sont compatibles.

**Filtre en double-T** Nous avons aussi utilisé un filtre en double T passif. Ce filtre est présenté figure 2.25 : la tension de la source est appliquée à l'échantillon (d'impédance  $Z$ ) ou à une résistance en série avec une résistance de mesure  $r$ . La tension est mesurée au point  $A$  entre le condensateur et la résistance avec la détection synchrone précédée du filtre. La composante fondamentale de la tension est atténuée énormément par le filtre qui est conçu pour avoir sa fréquence de coupure ( $f = 1/(2\pi RC)$ ) égale à celle du fondamental. Le filtre en T est composé de trois condensateurs  $C$ ,  $C$  et  $2C$  et de trois résistances  $2R$ ,  $2R$  et  $R$ . L'avantage du filtre passif c'est qu'il évite les non-linéarités dues aux composants actifs. Nous avons vérifié avec des ponts à deux échantillons composés uniquement de résistances d'une part et de condensateurs d'autre part que les résistances et les condensateurs ne produisaient pas de contribution mesurable à  $V_A$  à l'harmonique 3. Le coefficient d'atténuation à  $1\omega$  est de quelques  $10^{-4}$  donc la composante  $1\omega$  est suffisamment atténuée à l'entrée de la détection synchrone (typiquement 1 mV

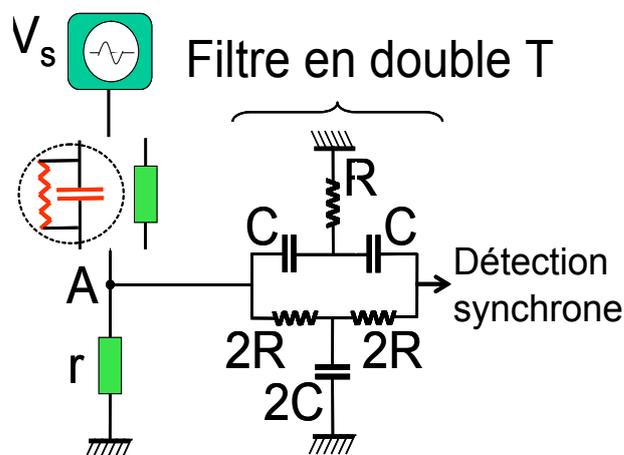


FIGURE 2.25 – Circuit de mesure avec le filtre en double T. Selon que la mesure est effectuée sur la source de tension ou sur l'échantillon, on place en haut du diviseur de tension soit la résistance  $R$  soit l'échantillon  $Z$  fin ou épais.

pour  $V_s = 14$  V) pour générer une contribution négligeable à l'harmonique 3 (voir figure 2.19). Pour soustraire la contribution à  $V_A(3\omega)$  due à la source de tension  $V_S(3\omega)$ , la mesure est répétée avec le même circuit mais en remplaçant l'échantillon par une résistance d'impédance  $R = |Z(1\omega)|$ . Les courants  $I(3\omega)$  obtenus avec le filtre en T sur les échantillons fin et épais sont bien proportionnels  $1/e^3$  comme prévu (cf équation 2.10).

**Filtre ajustable** Le filtre en double T permet des mesures précises sur les échantillons et sur les parasites de la source. A basse fréquence, il est parfois nécessaire de soustraire les parasites de la source des mesures effectuées avec le pont à deux échantillons et on utilise alors le filtre en double T. Le problème, c'est que ce filtre est long à préparer : la coupure est très étroite autour de la fréquence de coupure et il faut donc ajuster du mieux possible cette fréquence sur la fréquence de travail. Comme la fréquence de coupure est déterminée par les valeurs de résistance et de capacité choisies, il faut que ces valeurs soient précises à environ  $10^{-4}$  près pour avoir à la fois la fréquence de coupure voulue et une atténuation importante à cette fréquence (déterminée par l'égalité des résistances d'une part et des capacités d'autre part).

Nous avons alors utilisé un autre type de filtre sur lequel la fréquence de coupure est réglable (avec un potentiomètre). Le circuit est présenté figure 2.26. Dans notre montage le potentiomètre ne représente que 10 % de la valeur de la résistance  $R$  ce

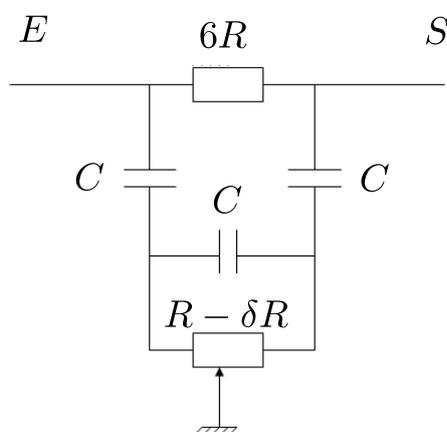


FIGURE 2.26 – Filtre ajustable : la fréquence se règle dans une certaine gamme qui dépend des valeurs de  $R$  et  $C$ , en ajustant le potentiomètre de  $R$ .

qui réduit la gamme de fréquences accessibles mais assure que le filtre ne génèrera pas de parasites. Nous avons monté dans des boîtes métalliques blindées quatre filtres fonctionnant de 0,082 Hz à 0,5 Hz, de 0,298 Hz à 1,67 Hz, de 0,846 Hz à 16,1 Hz et de 5kHz à 35 kHz. Ces filtres ont pu être utilisés de manière satisfaisante pour mesurer les parasites de la source et donnent des valeurs semblables au filtre en double T, tout en diminuant de manière considérable le temps nécessaire à mettre en place le filtre (environ une heure pour le filtre en double T, le temps de souder et ajuster les résistances, contre une dizaine de minutes pour ajuster la valeur de  $\delta R$  de façon à obtenir la fréquence de coupure voulue).

#### 2.2.4 Mesure du signal physique

Nous allons montrer ici comment les deux montages proposés (le filtre en double T et le pont à deux échantillons) nous ont permis de mesurer le courant non-linéaire issu de nos condensateurs au glycérol surfondu.

**Mesures préliminaires** En utilisant le pont à deux sources avec les condensateurs de 30 et 62  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et la source DS360, nous avons atteint une sensibilité suffisante pour mesurer le signal physique. Les figures 2.27 et 2.28 donnent les valeurs mesurées de  $V_m(2\omega)$  et  $V_m(3\omega)$  à la même fréquence de 4,28 Hz et la température de 203,7 K. La figure 2.27 montre que la tension  $V_m(2\omega)$  mesurée peut

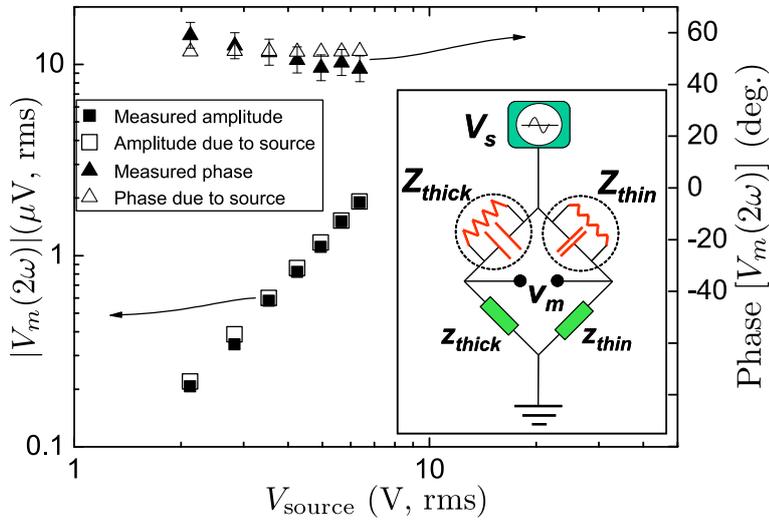


FIGURE 2.27 – Amplitude (axe de gauche) et phase (axe de droite) de l’harmonique 2  $V_m(2\omega)$  mesurées avec le pont à deux échantillons. Les valeurs mesurées (symboles pleins) sont comparées aux valeurs calculées (symboles ouverts) en supposant que  $V_m(2\omega)$  est due seulement à l’harmonique 2 généré par la source  $V_s(2\omega)$  obtenue par la mesure à deux sources à 4,28 Hz et  $T = 203,7$  K.

être calculée en supposant qu’elle est seulement due à  $V_s(2\omega)$  générée par la source, en accord avec le fait que l’échantillon ne génère pas de courant à l’harmonique 2 pour des raisons de symétrie. Au contraire, la figure 2.28 montre une différence entre  $V_m(3\omega)$  et la valeur  $V_{m,s}(3\omega)$  qui devrait être mesurée si elle était uniquement due à  $V_s(3\omega)$  générée par la source. Ceci montre bien la présence d’un autre signal, le signal physique que nous recherchons. Le signal physique doit croître comme  $V_s(\omega)^3$  alors que  $V_{s,2}(2\omega)$  croît comme  $V_s(\omega)^{2,6}$ . Cette différence des exposants explique pourquoi  $V_m(3\omega)$  croît plus lentement à haute tension, là où le signal physique commence à dominer sur le signal de la source. Ceci explique aussi l’évolution de la phase.

**Mesures optimisées** Par la suite nous avons amélioré la détection en utilisant la source de tension DS360 et des échantillons plus fins ( $e_{fin} = 19 \mu\text{m}$  et  $e_{epais} = 41 \mu\text{m}$ ) de façon à voir la croissance en  $V_s(\omega)^3$  dès 6 V de tension de source (avec une tension maximale de 14 V). La source de tension a un THD (total harmonic distortion) plus faible que la Tektronik®.

Nous avons confirmé l’origine purement physique de nos résultats de la figure

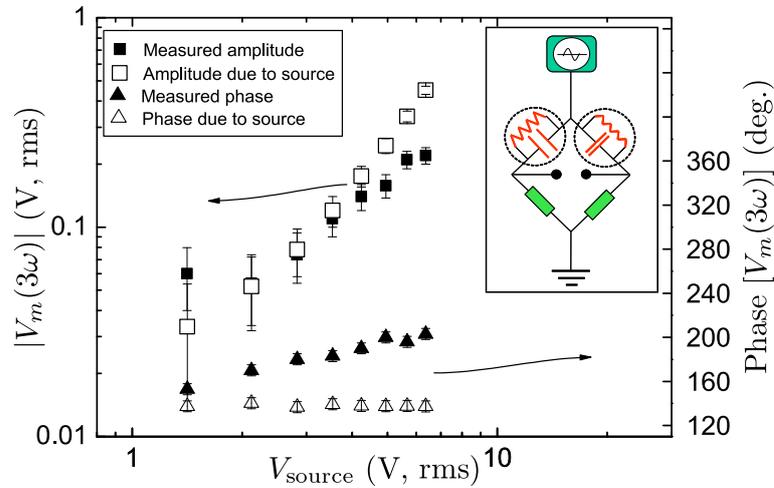


FIGURE 2.28 – Amplitude (axe de gauche) et phase (axe de droite) de l’harmonique 2  $V_m(2\omega)$  mesurées avec le pont à deux échantillons. Les valeurs mesurées (symboles pleins) sont comparées aux valeurs calculées (symboles ouverts) en supposant que  $V_m(2\omega)$  est due seulement à l’harmonique 2 généré par la source  $V_s(2\omega)$  obtenue par la mesure à deux sources à 4,28 Hz et  $T = 203,7$  K.

2.29 en vérifiant que les deux autres contributions possibles à  $V_m(3\omega)$  due à la source de tension et à la détection synchrone sont négligeables dans le cas du pont à deux sources. Comme nous l’avons expliqué plus haut,  $V_s(3\omega)$  est mesurée en utilisant le filtre en double T et en remplaçant l’échantillon par une résistance. La valeur de la contribution de la source dépend de  $V_s$  et de la fréquence (elle est beaucoup plus forte à basse fréquence) mais sa contribution au signal mesuré reste beaucoup plus faible que celle du signal physique pour le pont à deux échantillons par exemple à 210,2 K et 43,76 Hz, elle est inférieure de trois ordres de grandeur. La contribution de la détection synchrone est aussi négligeable grâce à la façon dont le pont est équilibré qui assure que  $V_m(\omega)$  reste inférieure à 1 mV : la figure 2.19 montre que l’harmonique 3 généré reste inférieur à 40 nV ce qui est négligeable devant les quelques microvolts mesurés. Ceci reste vrai aussi si la détection synchrone est utilisée en mode différentiel à condition que la tension appliquée sur chaque entrée reste inférieure à 1,4 V. On pourrait aussi considérer les impédances  $r_{fin}$ ,  $r_{epais}$  et  $C_{fin}$  comme des sources possibles de parasites. Nous avons vérifié dans des expériences de ponts composés uniquement de résistances, ou de condensateurs ou de combinaisons des deux types que les non-linéarités des résistances à films métalliques et des condensateurs à film de polystyrène (même jusqu’à 10 nF) sont tout à fait négligeables. Nous avons par contre exclu les condensateurs céramiques de nos mesures car générant trop de parasites. Nous avons aussi vérifié pour confir-

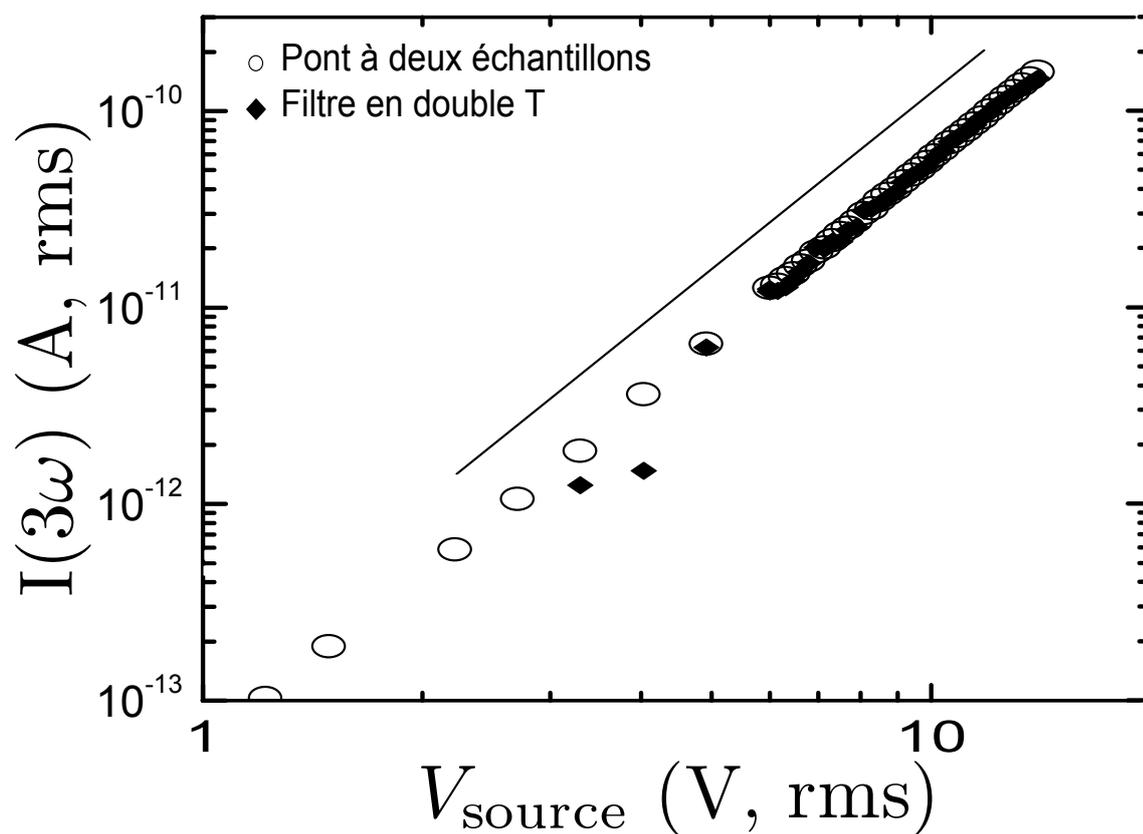


FIGURE 2.29 – Comparaison entre les courants obtenus avec le pont à deux échantillons et le filtre en double T. Cercle vides : le courant  $|I_{fin}(3\omega)|$  calculé à partir des mesures de  $|V_{m,ech}(3\omega)|$  pour le pont à deux échantillons en fonction de l'amplitude de la tension de source appliquée  $|V_s(\omega)|$  à  $T = 210,2$  K et  $f = 43,76$  Hz. La source de tension utilisée est la DS360 qui délivre beaucoup moins de parasites que la source présentée sur les figures précédentes. Losanges pleins :  $|I_{fin}(3\omega)|$  obtenu en utilisant le filtre en double T. La ligne continue donne la dépendance en cube.

mer l'origine physique de notre signal que  $|V_m(2\omega)|$  était toujours beaucoup plus faible que  $|V_m(3\omega)|$ .

Dans cette partie axée sur les aspects techniques de l'expérience, nous n'insisterons pas plus sur le dépouillement des mesures. La suite, c'est à dire le traitement des données, et les résultats physiques qui en découlent, sera présentée dans le chapitre 3. Pour résumer, les deux circuits que nous avons utilisé, le filtre en double T et le pont à deux échantillons, ont permis de mesurer le signal physique recherché dû au glycérol surfondu et de constater qu'il croît bien comme le cube de la tension de source appliquée (et comme l'inverse du cube des épaisseurs de condensateurs). Nos montages permettent de nous affranchir des parasites que nous avons aussi mesurés : celui de la détection synchrone et celui de la source de tension.

### 2.2.5 Mesures de bruit

Vu les faibles signaux que nous mesurons, nous avons porté une attention particulière au bruit et aux boucles de masse. Pour ces mesures, nous avons utilisé le circuit de la figure 2.30. C'est le même circuit que celui utilisé pour la mesure avec le filtre en double T sur l'échantillon fin, en remplaçant la détection synchrone par un amplificateur de gain réglé à 10 (pas de filtre, mesure DC,  $50 \Omega$  entre la masse de l'entrée et la masse de la sortie), le SR560 de Stanford Research®), fonctionnant sur batteries de façon à découpler les masses du circuit étudié et de la mesure de bruit. Après cet amplificateur on branche un analyseur de spectre, le SA390 de Scientific Atlanta®. Tous les câbles d'alimentation sont blindés filtrés, tous les appareils sont branchés sur la même phase. Pour procéder à ces mesures nous avons éteint et débranché tous les appareils superflus, ne laissant que le coupleur optique, la détection synchrone (pour contrôler la cohérence entre les deux mesures), la source de tension et la régulation en température. Nous avons constaté qu'en reliant la masse du cryostat (par une cosse soudée sur la tresse de masse et vissée sur le cryostat) à la masse des câbles de mesure (par une pince crocodile) avec une tresse qui ne touche aucune autre masse et ne fait pas de boucle, le bruit à 50 Hz est 4 à 8 fois plus faible que sans ce lien. Nous avons aussi blindé à l'aluminium la sortie TTL de la source de tension qui permet la synchronisation de la détection synchrone.

Puisque les fréquences où le bruit est important sont bien connues, nous avons donc essayé lors de nos mesures de les éviter au maximum.

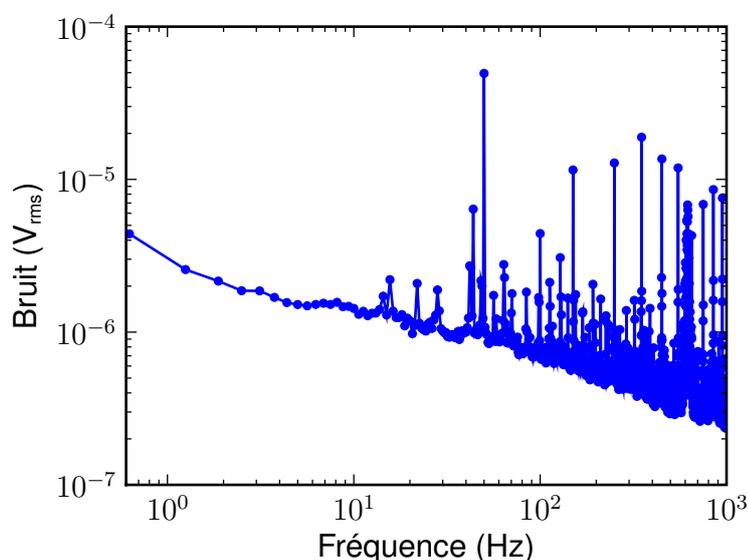


FIGURE 2.30 – Mesure du bruit présent dans notre mesure. Remarquer particulièrement le 50 Hz et ses harmoniques.

## 2.2.6 Logiciel d'acquisition

Pour la gestion de l'expérience et l'acquisition des données, nous n'avons pas utilisé de logiciel commercial mais des programmes Labview® développés dans l'équipe. De cette façon, les programmes sont adaptés à nos besoins spécifiques. Ces programmes pilotent la régulation en température, la source de tension si nécessaire et la détection synchrone. Labview incorpore directement les pilotes de nos appareils, donc il est assez facile de les commander par ordinateur. Nous avons utilisé différents programmes dont je ne cite que les principaux :

- un programme qui gère la température : il envoie au LakeShore la température de contrôle et bloque les programmes de mesure tant que la température de la cellule n'a pas atteint la valeur fixée et /ou n'est pas stable. Ce programme ne gère ni le réglage du PID (entré à la main dans le LakeShore), ni la régulation de température elle-même. Il permet aussi de prendre des mesures « à la volée » lors d'une descente en température.
- un programme qui pilote la détection synchrone, lui impose la fréquence, la phase et l'amplitude de sa tension de source et recueille les données mesurées en pilotant la sensibilité (fixée ou automatique) de la mesure, la constante

de temps et l'intervalle de temps entre le changement d'amplitude ou de fréquence de la source et la prise de la mesure. Ce programme est utilisé pour les mesures linéaires en faisant varier la fréquence.

- un programme qui pilote la source de tension, lui impose l'amplitude et la fréquence et recueille les données mesurées en pilotant de même la sensibilité de la mesure, la constante de temps et l'intervalle de temps entre le changement d'amplitude ou de fréquence de la source, la prise de la mesure et surtout l'harmonique auquel est effectuée la mesure. Ce programme est utilisé pour les mesures non-linéaires : on fait varier la tension de source entre 14 V et 1 V.

Nous avons aussi utilisé des programmes de mesure de caractéristiques courant-tension, qui pilotent une source de tension et un ampèremètre ou une source de courant et un voltmètre. Ceci a permis une étude approfondie des caractéristiques à différentes fréquences en mesure 2 ou 4 fils. Ceci nous a été particulièrement utile pour caractériser les impédances des câbles de mesure et aussi lorsque nous avons eu des soucis de courts-circuits des câbles de mesure avec la masse. Nous avons pu ainsi détecter les câbles déficients qui introduisaient des parasites dans nos mesures.

## 2.3 Phénomènes physiques intervenant dans la mesure

Nous allons aborder ici un certain nombre de phénomènes qui interviennent dans l'expérience et peuvent fausser notre interprétation du signal mesuré s'ils ne sont pas maîtrisés. Pour commencer, nous détaillerons les raisons qui nous ont fait choisir le glycérol, puis le propylène carbonate comme diélectriques, ainsi que les autres possibilités envisageables. Nous discuterons aussi de la pureté du diélectrique ainsi que sa tendance (ou non) à cristalliser. Nous étudierons ensuite les effets de pression, notamment lors des trempes ainsi que l'échauffement du diélectrique sous l'effet de la tension d'excitation. Pour chaque effet, nous insisterons sur ses conséquences sur nos mesures.

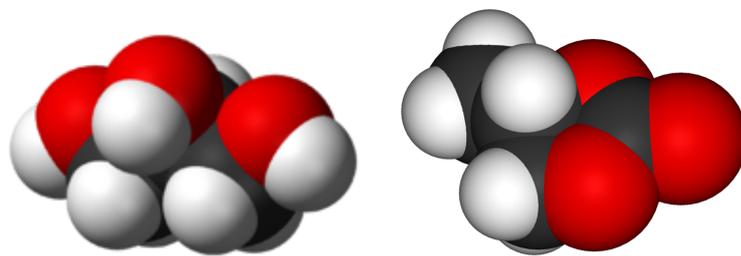


FIGURE 2.31 – Molécule de glycérol à gauche, de propylène carbonate à droite, en noir les atomes de carbone, rouge, l'oxygène et blanc l'hydrogène.

### 2.3.1 Choix des diélectriques utilisés

Le choix du premier diélectrique, utilisé à la fois pour tester les mesures linéaires et non linéaires, s'est porté sur le glycérol pour différentes raisons. Tout d'abord des raisons pratiques : le verre doit se former dans une gamme de températures et de pression accessibles à notre dispositif. Le cryostat nous permet de travailler entre 25 K et l'ambiante. Le glycérol avec  $T_g = 191$  K et  $T_m = 293$  K (température de fusion) à pression atmosphérique, est un bon candidat. Pour que le signal non linéaire soit le plus important possible, ce qui facilitera la mesure, on a tout intérêt à prendre un diélectrique ayant une forte réponse au champ et donc une grande constante diélectrique  $\varepsilon$ . Le glycérol est une molécule fortement polaire qui, avec ses trois liaisons O-H, a un moment dipolaire de 2,6 D et un  $\varepsilon$  de 56 à l'ambiante, à peine inférieurs à ceux de l'eau (qui ne vitrifie qu'à haute pression). Le glycérol a une fragilité moyenne ( $m \approx 53$  [98]). Il a été abondamment étudié par les physiciens et souvent utilisé comme système modèle. Mais ce n'est tout de même pas un verre simple « classique » à cause des liaisons hydrogène qu'il peut former en interne à la molécule et avec les voisines [99, 100]. Les variations de la constante diélectrique avec la fréquence sont donc bien connues. La température de couplage de mode du glycérol a été évaluée à 223-233 K [101]. Dans la gamme de température que nous allons étudier (194-225 K), on peut donc considérer que la théorie de couplage de modes n'est pas tout à fait valable. Le glycérol a tout de même un inconvénient qui est sa facilité à cristalliser. Nous reviendrons dessus par la suite. Il faut aussi s'assurer que le diélectrique choisi, qui va baigner toute la cellule, ne va pas dissoudre les colles, plastiques et vernis présents dans la cellule, d'une part pour ne pas endommager la cellule et d'autre part pour ne pas se charger en impuretés.

Pour que la mesure de la fonction  $G_4$  via la susceptibilité diélectrique soit la

plus représentative possible du ralentissement à la transition, les degrés de liberté de translation de la molécule qui « pilotent » la densité locale, et sont gelés par la transition vitreuse doivent être couplés le mieux possible aux degrés de liberté de rotation, c'est à dire à l'orientation des liaisons O-H et donc à la polarisation. En effet, ce sont les degrés de liberté de translation qui interviennent dans  $G_4$ . Dans le cas d'un bon couplage, notre mesure est une bonne sonde des propriétés de la transition vitreuse. Pour le glycérol, il a été montré que les degrés de liberté sont bien couplés dans la gamme de température étudiée.

L'autre liquide vitrifiable que nous avons utilisé est le propylène carbonate. Il a une fragilité supérieure au glycérol ( $m \approx 104$ , [98]) et une constance diélectrique à l'ambiante de  $\varepsilon = 65$ . Ce liquide n'a été utilisé que pour les mesures linéaires et a posé quelques problèmes, notamment parce que sa constante diélectrique est très sensible aux effets de pression et donc que nous avons dû attendre après chaque descente en température que les pressions s'équilibrent entre la zone de mesure et l'extérieur des condensateurs (détails partie 2.3.4). Nous ne l'avons pas encore utilisé pour des mesures non-linéaires d'autant plus qu'il semblerait qu'il ait attaqué certains éléments de la cellule malgré les tests que nous avons faits. Ce liquide a tout de même deux avantages : il ne forme pas de liaison hydrogène, et surtout il cristallise beaucoup plus difficilement que le glycérol, ce qui limite les cyclages thermiques.

Nous allons par la suite discuter des impuretés présentes dans le liquide vitrifiable, de leur effets sur la mesure, sur la transition vitreuse et sur la cristallisation.

### 2.3.2 Pureté du diélectrique, présence d'eau et d'ions

Lors de la formation du verre, la dynamique des molécules peut être modifiée par la présence d'impuretés dans le verre, c'est à dire de molécules différentes de la molécule majoritaire. Autour de ces molécules, la structure locale va aussi être affectée. Si ces zones désordonnées vont moins perturber la structure du verre (déjà lui-même désordonné) que du cristal, leur effet peut néanmoins être visible par exemple sur la taille des paquets de molécules corrélées. Pour introduire le moins possible d'effets qui ne seraient pas directement dus à la dynamique vitreuse du liquide considéré, il faut donc veiller à utiliser des liquides les plus purs possibles.

Nous allons insister ici sur le glycérol sur lequel nous avons pu mener les mesures non-linéaires. Le glycérol utilisé est celui de Normapur® pur à mieux que 99,5 %. Le glycérol, du fait de ses trois groupements O-H, a une très grande affinité pour

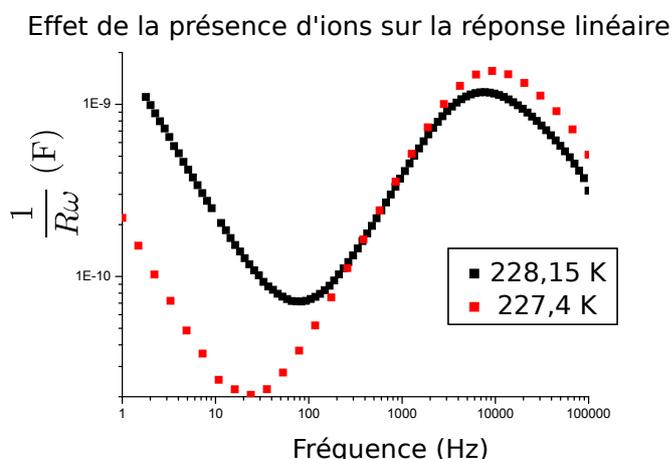


FIGURE 2.32 – Effet de la présence plus ou moins importante d'ions dans le diélectrique : ici du glycérol sur lequel on a réalisé des mesures linéaires en fréquence. A haute fréquence on retrouve le pic de  $1/R\omega$  à  $f_\alpha$ . A basse fréquence, le signal devrait continuer à diminuer mais il réaugmente à cause de la présence des ions dans le glycérol. En rouge  $T = 228,15$  K et en noir  $227,4$  K. Entre les deux mesures, la cellule a été ouverte et le glycérol changé.

l'eau. Les principaux composés présents dans le glycérol lors de l'achat, avant l'ouverture de la bouteille sont : l'eau ( $\leq 0,5$  %), les acides gras et les esters ( $\leq 0,05$  %), les sulfates ( $\leq 0,005$  %), l'acide éthanoinique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\leq 0,002$  %) et les halogènes ( $\leq 0,003$  %). Les autres impuretés sont en quantités inférieures à  $0,001$  %.

Le glycérol est susceptible de contenir un certain nombre de composés ioniques. Ceux-ci sont détectables dans nos mesures. En effet, à basse fréquence les ions, qui sont des charges libres de se déplacer entre les électrodes des condensateurs, induisent une conductance constante (due au flux d'ions). Donc si  $G = 1/R = \omega\varepsilon''\varepsilon_0 S/e$  est constante, alors cela signifie que  $1/R\omega$  varie comme  $\varepsilon''$  avec la fréquence et donc comme  $1/\omega$ . C'est ce que l'on constate sur la figure 2.32. Ce signal dû aux ions se superpose à l'effet du diélectrique. Or, à basse fréquence, si la température est assez haute, les dipôles du diélectrique n'induisent pas de conduction. On voit donc uniquement le signal dû aux ions. Ce signal est proportionnel à la quantité d'ions présents dans le glycérol. Il est difficile de savoir d'où proviennent ces ions : du glycérol (des impuretés dissoutes), de l'air ( $\text{CO}_2$  qui viendrait se dissoudre et libérerait des ions en réagissant avec l'eau), ou des matériaux de la cellule... Il n'est pas facile de calculer l'influence des ions sur le

signal à l'harmonique 3. Elle doit être surtout visible à haute température (à partir de 217 K) et à basse fréquence (en dessous de  $f_\alpha/100$ ) Nous avons donc essayé de travailler avec du glycérol contenant le moins d'ions possibles, mais ceci n'est mesurable qu'a posteriori une fois la cellule fermée.

L'eau, en particulier, modifie beaucoup les propriétés du glycérol, il est important d'en maîtriser la présence. Ryabov *et al* [102] ont montré que le glycérol sans eau cristallise beaucoup plus facilement que celui qui contient de l'eau. Pour cela, ils ont utilisé deux échantillons : le A contient moins de 0,1 % d'eau au départ et le remplissage de la cellule a lieu dans une atmosphère sèche d'azote. L'échantillon B lui est conservé dans une bouteille à l'ambiante avec une humidité relative de 35 % et mis dans la cellule dans les mêmes conditions. Dans ce second cas, ils ne maîtrisent pas la quantité d'eau présente mais elle semble représentative des mesures diélectriques réalisées par d'autres équipes (ce qui est confirmé par une comparaison avec des données de la littérature [15]).

Pour nos expériences, nous avons donc utilisé une bouteille de glycérol neuve à chaque remplissage de la cellule. Nous n'avons pas pu manipulé sous atmosphère sèche d'azote parce que ceci n'était pas compatible avec la nécessité de travailler en salle blanche, indispensable pour assurer qu'aucune poussière ne cause des courts-circuits dans les condensateurs. L'atmosphère de la salle blanche a une hygrométrie contrôlée et le glycérol n'a été exposé à l'air humide que le temps nécessaire au remplissage de la cellule, soit environ un quart d'heure. La cellule est ensuite fermée sous atmosphère d'azote sec. Nous sommes donc dans un cas intermédiaire entre les deux échantillons de Ryabov, le glycérol pouvant cristalliser malgré la présence d'eau en quantité faible mais non mesurable.

Dans la suite nous entrerons un peu plus dans les détails des processus de cristallisation, tout en sachant qu'il est difficile de savoir réellement comment le glycérol cristallise.

### 2.3.3 Cristallisation du diélectrique

La susceptibilité diélectrique du glycérol cristallisé est très différente de celle du glycérol surfondu ( $\epsilon = 3$  pour le cristal et 56 pour le liquide surfondu à l'ambiante). La présence de cristallites va alors fortement modifier l'impédance des échantillons et donc les signaux mesurés. Le glycérol ne va pas forcément cristalliser de la même manière (au même moment et à la même vitesse) dans les deux condensateurs à cause de la différence d'épaisseur, et donc si la mesure est effectuée avec un

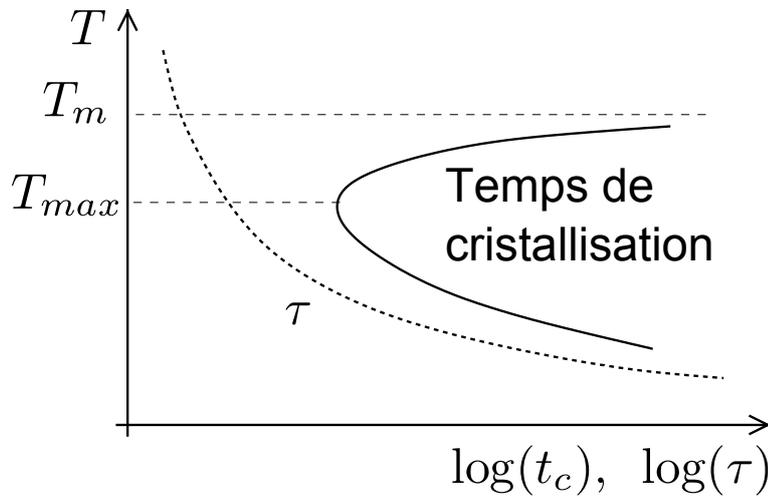


FIGURE 2.33 – Tracé schématique de la dépendance en température du temps  $t_c$  nécessaire à la cristallisation d'un échantillon (traits pleins). Les pointillés correspondent au temps de relaxation  $\tau$  du liquide surfondu.  $T_m$  est la température de fusion et  $T_{max}$  est la température à laquelle la cristallisation est la plus rapide [4]

pont à deux échantillons, le pont va se déséquilibrer puisqu'il est très sensible à l'impédance des échantillons. Dans ce cas, les parasites de la détection synchrone risquent de ne plus être négligeables. Surtout la susceptibilité non linéaire va varier aussi puisqu'une partie du liquide, ayant cristallisé, ne contribuera plus de la même façon à l'harmonique 3. Vu la faible amplitude du signal mesuré tous ces effets ne peuvent pas être négligés et il est donc important de détecter et de comprendre une éventuelle cristallisation.

Le glycérol a tendance à cristalliser lorsqu'il contient peu d'eau. Ceci dépend aussi de la façon dont il est descendu à basse température : plus le refroidissement est rapide, moins les molécules ont le temps de se réorganiser pour former le cristal et plus il sera facile de former un verre. C'est pour cela que nous avons optimisé la cellule de mesure pour descendre de 100 K en une demi-heure et éviter au maximum la cristallisation. La figure 2.33 tirée de [4] montre (en logarithme) le temps nécessaire à la cristallisation  $t_c$  en fonction de la température, en trait continu et le temps de relaxation du liquide surfondu  $\tau$  en pointillé.

Plus la température diminue, plus la différence d'énergie libre entre le liquide surfondu et le cristal augmente et donc plus le cristal est stable par rapport au liquide métastable. Le temps de cristallisation doit donc décroître rapidement quand la température diminue. Mais dans le même temps, pour que le cristal atteigne la

taille critique et puisse croître, les molécules doivent pouvoir s'agréger et donc se déplacer. Le déplacement est piloté par le temps de relaxation ( $\tau$ ) qui lui augmente très vite lorsque la température diminue.

Donc, quand la température est trop haute, le cristal peut nucléer mais ceci n'est pas très rentable énergétiquement et le cristal ne va croître que très lentement. Si la température devient trop basse, le cristal va être très long à nucléer parce que les molécules mettent des temps beaucoup trop longs à s'organiser. Il existe donc une température  $T_{max}$  optimale pour la croissance du cristal.

Dans le cas de notre expérience le glycérol cristallise très vite dans la gamme 217-225 K avec  $T_g = 193$  K. A titre d'exemple, il met la journée (environ 10 heures) à cristalliser à 220 K et trois semaines à 210 K.

### 2.3.3.1 Etude de la cristallisation du glycérol dans un condensateur

Cette cristallisation induit une diminution des valeurs de capacité et de  $1/R\omega$  (ou de  $\varepsilon$ ) de nos échantillons. Cette diminution ne concerne d'abord que quelques pourcents de la mesure, avant que celle-ci ne s'effondre. Nous avons cherché à comprendre ce qui se passe de façon à mieux contrôler notre mesure, et en particulier à savoir quel est le taux de cristal dans notre échantillon.

Nous avons étudié l'évolution de  $\varepsilon$  au cours du temps sur un échantillon en cours de cristallisation. Nous allons proposer ici un modèle de croissance de la surface des cristallites. Supposons qu'entre les plaques du condensateur les cristallites se développent à 2 dimensions, ce qui est presque le cas puisque le condensateur fait 20 à 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. En effet, au tout début le cristallite ne va pas sentir les électrodes, mais très vite il va être contraint de ne croître qu'à deux dimensions. De plus les électrodes sont très larges (2 cm de diamètre) devant l'épaisseur des condensateurs, ce qui justifie de les prendre infinies.

Nous allons calculer le taux de croissance de la surface des cristallites. Considérons un cristallite de surface  $s$ , de rayon  $r$  et dont le rayon croît à la vitesse  $\gamma$ . Sur un intervalle de temps  $dt$  la surface  $s$  va croître de  $ds = \gamma s^{1/2} dt$ . En intégrant l'équation, on trouve  $s = (\gamma^2/4)t^2$  et donc  $ds/dt = (\gamma^2/2)t$ . On en déduit la croissance de la surface totale de cristallites  $S$  en intégrant :  $dS/dt = \int_0^t \nu_g (\gamma^2/2)(t - t') dt'$  avec  $\nu_g$  le taux d'apparition de germes.

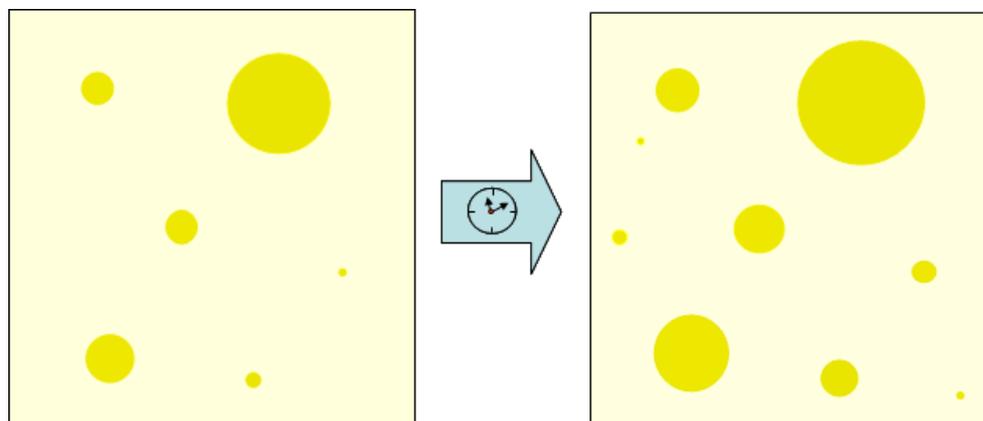


FIGURE 2.34 – Evolution des cristallites décrite par notre modèle simplifié entre les électrodes des condensateurs. En jaune pâle le liquide surfondu, en jaune foncé le cristal en croissance.

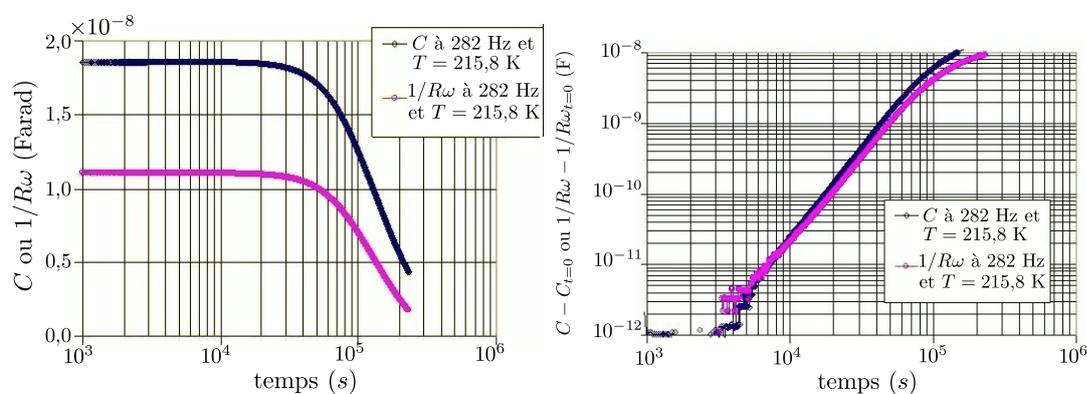


FIGURE 2.35 – Evolution de  $C$  et  $1/(R\omega)$  en fonction du temps pour un condensateur dont le diélectrique cristallise progressivement à température constante (215,8 K) et fréquence constante (282 Hz). A droite, on a tracé  $C(t = 0) - C(t)$  et  $[1/(R\omega)](t = 0) - [1/(R\omega)](t)$ , en sélectionnant l'intervalle de temps pendant lequel le liquide cristallise. Ces deux quantités augmentent au fur et à mesure que le liquide cristallise selon une loi  $C(t = 0) - C(t) \propto [1/(R\omega)](t = 0) - [1/(R\omega)](t) \approx t^{2,6}$

On obtient finalement :

$$S = \frac{\nu_g \gamma^2}{12} t^3 \quad (2.26)$$

La quantité totale de cristal croît donc comme le cube du temps. Nos mesures de réponse linéaire peuvent être confrontées à ce modèle. En effet, le cristal a une réponse diélectrique bien inférieure à celle du liquide surfondu ( $\varepsilon_{liq} = 56$  et  $\varepsilon_{crist} = 3$  à l'ambiante). Donc la cristallisation est détectable par la baisse de la réponse linéaire. Nous avons donc suivi la capacité et la résistance (en fait  $1/R\omega$ ) de nos condensateurs à fréquence et température fixées (282 Hz et 215,8 K) lors d'une cristallisation (cf figures). Si on trace en log-log  $C(0) - C(t)$  et  $[1/R\omega](0) - [1/R\omega](t)$  en fonction du temps sur l'intervalle où a lieu la cristallisation, on voit que les deux quantités croissent comme  $t^\alpha$  avec  $\alpha \approx 2,6$ . Ce 2,6 n'est pas très loin de la puissance 3 annoncée par notre modèle. Les différences peuvent s'expliquer par le fait que la phase cristalline ne nucléée pas forcément en forme de sphère ou de disque mais peut-être en réseaux plus complexes, dendritiques ou fractals. Nous n'avons aucun moyen de voir quelle est la forme de croissance des cristallites, ni de savoir où est initiée la cristallisation. En effet, la cristallisation a tendance à s'initier sur les surfaces rugueuses, on peut supposer qu'elle démarre entre les électrodes mais il n'est pas facile de savoir si elle part d'un seul endroit ou de plusieurs, si elle progresse du centre vers les bords ou à l'inverse...

Après cette cristallisation, nous avons fait des mesures de capacité et de résistance en fonction de la fréquence sur les échantillons cristallisés. La forme des courbes est très différente de celle que l'on a dans le liquide surfondu : la capacité décroît régulièrement quand la fréquence augmente sans avoir de plateau basse fréquence (fréquences mesurées supérieures à 0,1 Hz) et est quasi constante à partir de 100 Hz. Sur la partie imaginaire, on ne voit plus le pic mais une décroissance régulière sur toute la gamme de fréquences mesurées. D'une température à l'autre il n'y a que l'amplitude des courbes qui varie, la forme restant assez semblable d'une courbe à l'autre, en effet elle est due aux défauts présents dans le cristal, et ceux-ci sont plus ou moins mobiles selon la température [104].

Pour conclure, le glycérol est susceptible de cristalliser entre les électrodes des condensateurs. Notre mesure permet de détecter l'évolution de la cristallisation mais pas de connaître les détails (départ de la cristallisation, morphologie du cristal). Néanmoins nous avons pu confronter nos mesures à un modèle de cristallisation à deux dimensions. Nous n'avons pas effectué de mesures à l'harmonique 3 sur un échantillon totalement cristallisé mais nous avons constaté que lorsque l'échantillon contient 2 % de cristallites (évalué sur l'harmonique 1), le signal à l'harmonique 3 diminue aussi de 2 %. Nous avons intérêt à éviter le plus possible

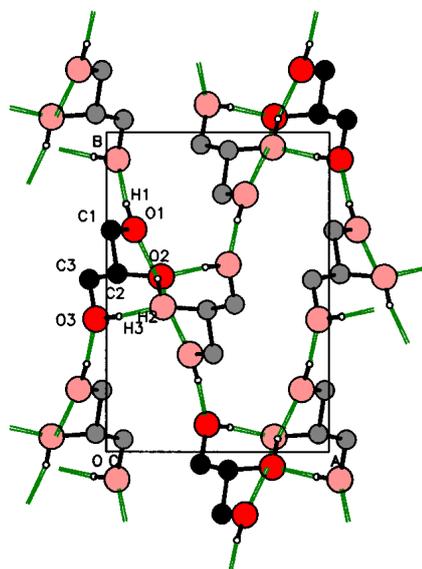


FIGURE 2.36 – Structure du glycérol cristallisé : structure orthorhombique 4  $C_3O_3H_8$  par cellule primitive. [103]

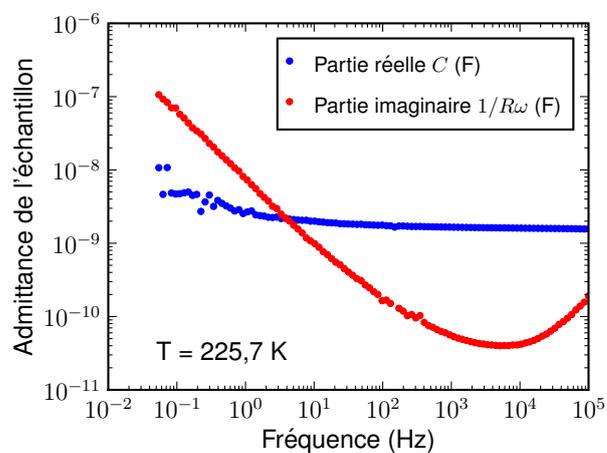


FIGURE 2.37 – Impédance de l'échantillon de glycérol, en fonction de la fréquence dans le cas où le glycérol est complètement cristallisé. La température est de 225,7 K, à cette température, la partie imaginaire devrait présenter un pic à haute fréquence au lieu d'un minimum et la partie réelle devrait présenter un plateau à basse fréquence. Dans le cristal, les dipôles de glycérol ne sont plus mobiles avec le champ et la réponse diélectrique est donc beaucoup plus faible que dans le liquide.

que l'échantillon cristallise, à cause de la diminution du signal mesuré, mais aussi du fait que la présence d'un solide (en forte quantité) entre les électrodes, risque d'imposer des contraintes aux électrodes lorsque l'on va réchauffer la cellule et de faire basculer l'électrode supérieure mettant ainsi le condensateur en court-circuit.

### 2.3.4 Effets de pression

Dans cette partie, nous allons étudier les effets de pression qui apparaissent dans l'expérience lorsque l'on varie fortement la température de la cellule et du diélectrique et en particulier au moment de la descente en température de l'ambiante à la gamme 230-195 K. Nous avons vu les effets très nets sur le propylène carbonate : deux mesures de  $Z(\omega)$  répétées à quelques heures d'intervalle ne se superposent pas, le maximum du pic de  $\varepsilon''$  se décalant d'un intervalle en fréquence à peu près équivalent à 0,2 K entre la première mesure, dès que la température est stable, et la dernière, presque deux jours après [105]. Nous avons donc attendu le temps nécessaire pour que les courbes de  $\varepsilon(\omega)$  effectuées à quelques heures d'intervalle se superposent. Pour le glycérol, nous avons détecté un effet similaire dans nos mesures, mais beaucoup plus faible. Nous avons rapproché cette observation du fait que, dans le glycérol,  $\varepsilon$  dépend beaucoup moins de la pression que dans le propylène carbonate. Cet effet de la pression sur la susceptibilité diélectrique a été présenté au paragraphe 1.2.2.3, au moins en ce qui concerne les hautes pressions. Augmenter la pression appliquée au diélectrique diminue la fréquence de relaxation  $f_\alpha$ . Nous avons pu attribuer l'évolution de  $\varepsilon''$  avec le temps après une descente en température à une évolution de la pression du diélectrique entre les deux électrodes des condensateurs et nous avons voulu calculer quelle pouvait être son influence sur nos mesures.

Lorsque l'on trempe le liquide surfondu, il va avoir tendance à se contracter comme tous les éléments de la cellule. Dans notre expérience, les plots en mylar espaçant les électrodes se contractent de  $de/e = 1,7 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ , c'est à dire beaucoup moins que le glycérol :  $dV/V = 5 \cdot 10^{-4}/\text{K}$ . A l'ambiante, on part d'une situation d'équilibre où  $P = 1$  bar partout, y compris entre les électrodes. Lorsque l'on trempe le système en une heure de l'ambiante à  $T_1 = 200$  K par exemple, on a donc

- une première phase entre 300 K et 260 K où le glycérol est assez fluide pour entrer dans l'intervalle entre les électrodes. La pression reste alors à l'équilibre.
- une seconde phase entre 260 K et  $T_1$  où le glycérol n'est plus assez mobile pour que les pressions restent à l'équilibre.

- l'état à la fin de trempe à  $T_1$  correspond donc à une diminution de la pression entre les électrodes, reliée à la diminution de volume qui serait de  $de/e = 3 \%$  si le liquide était libre et pas confiné entre les électrodes lorsque la température passe de 300 à 200 K,
- une contraction du mylar de  $de/e = 0,17\%$  que l'on néglige par rapport à celle du glycérol.

Il faut donc qu'un certain volume de glycérol entre dans le condensateur, ce qui prend un temps court à  $T$  élevée et un temps très long à basse température, puisque la viscosité augmente très vite lorsque la température diminue (voir figure 1.6). Pour fixer les idées, ce temps est sûrement court devant le temps nécessaire pour faire varier  $T$  de 1 K quand  $T > 260$  K et peut devenir long à plus basse température.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'état dans lequel se trouve le condensateur dans l'hypothèse où la température est stabilisée à  $T_1$  mais où le temps de relaxation  $\tau(T_1)$  est trop grand pour que l'équilibre des pressions soit rétabli à l'intérieur du condensateur. On suppose dans ce cas que jusqu'à 260 K les pressions sont toujours à l'équilibre et que c'est entre 260 K et  $T_1$  que le liquide est trop peu mobile pour pénétrer entre les électrodes et rééquilibrer ainsi les pressions. Deux phénomènes peuvent alors se produire : soit le liquide reste homogène et il subit une pression négative, soit la pression est positive mais il se forme des bulles de glycérol ou de gaz dissous dans le liquide. Si la pression est différente de la pression d'équilibre, et qu'elle relaxe,  $\varepsilon$  va varier au cours du temps. Si des bulles se forment, notre mesure de  $\varepsilon$  et de  $\chi_3$  sera faussée. Nous proposerons ensuite un calcul du temps d'entrée du glycérol entre les électrodes, dans le cas où il subsiste une différence de pression entre l'intervalle du condensateur et l'extérieur, c'est à dire s'il n'y a pas de bulle.

#### 2.3.4.1 Mécanismes d'équilibration de la pression dans l'intervalle entre les électrodes

Nous supposons ici que le glycérol a été refroidi à une température  $T_1$ , telle que les pressions sont déséquilibrées entre l'espace entre les électrodes et le volume de liquide qui baigne les électrodes à  $P_{ext} = 1$  bar. Si le temps nécessaire pour que le glycérol entre dans la cellule pour rééquilibrer les pressions est très grand devant notre temps d'attente, le glycérol va rester un certain temps dans un état instable. L'état « initial » dont il va être question ici est l'état du glycérol juste à la fin de la trempe avant que les pressions n'aient le temps de s'équilibrer.

**Etat homogène** Supposons ici que le glycérol remplisse tout le volume du condensateur, mouillant parfaitement les électrodes. Il occupe alors un volume plus grand que celui qu'il occuperait à l'équilibre. Au passage de 300 à 200 K, en supposant la trempe infiniment rapide, le glycérol libre aurait dû se contracter de  $de/e = 3\%$ . A partir de l'équation d'état empirique du glycérol [26] :

$$\frac{V(p, T)}{V_0} = \exp(5.10^{-4}(T - 280)) \times \left(1 - 0,0095 \ln \left[1 + \frac{p}{935 - 2,15T}\right]\right) \quad (2.27)$$

où  $V_0$  est le volume à  $T = 280$  K sous  $p = +1$  bar = 0,1 MPa, et où  $p$  est en MPa, on calcule la pression  $p^*$  qui correspond à la contraction du volume du glycérol et on trouve  $p^* = -150$  MPa. Cette pression est négative, ce qui peut paraître impossible au premier abord, mais est en fait possible grâce à l'existence de l'énergie de cohésion interne, c'est-à-dire la « tension mécanique ». Bien sûr il n'y a pas l'équivalent dans un gaz puisqu'il n'y a pas de cohésion interne : la pression est alors forcément positive puisqu'elle résulte du transfert de quantité de mouvement des particules vers les parois, transfert qui « pousse » forcément sur les parois et ne peut en aucun cas « attirer » les parois vers l'intérieur [106].

On peut considérer alors deux cas limites :

- Si les plots étaient indéformables, on aurait une pression « initiale » de -1500 bars et une épaisseur égale à celle de 300 K (notée  $e_{300K}$ ).
- Si les plots étaient de surface très faible et/ou de module d'Young très faible, ce sont eux qui se comprimeraient et établiraient immédiatement l'état « final »  $p = +1$  bar en diminuant leur épaisseur de 3% en un temps très court.

Dans quel cas se trouve alors notre dispositif ?

Le glycérol, de surface  $S$ , d'épaisseur  $e$  et de module d'Young  $Y_{gly}$ , applique une force dirigée vers l'intérieur du condensateur, qui attire les électrodes l'une vers l'autre à cause de la pression négative. Cette force est compensée par la résistance des plots de mylar (surface  $s$ , épaisseur  $e$ ) et module d'Young  $Y_{mylar}$ .  $de_{mylar}$  et  $de_{glyc}$  sont respectivement la différence entre l'épaisseur atteinte et l'épaisseur qui aurait dû être atteinte si le glycérol (respectivement le mylar) s'était contracté librement.. On peut alors écrire :

$$Y_{glyc} S \frac{de_{glyc}}{e} = Y_{mylar} s \frac{de_{mylar}}{e} \quad (2.28)$$

$$\text{et la déformation appliquée s'écrit } \frac{de_{glyc}}{e} + \frac{de_{mylar}}{e} = 3\%. \quad (2.29)$$

Vu que les modules d'Young sont proches, mais que  $S/s_{plots} = 15$  environ, on a  $de_{mylar} \gg de_{glyc}$ . On trouve  $de_{glyc}/e = 0.15\%$  : l'état « initial » a donc un volume

seulement 0.15% plus faible que celui correspondant à la pression atmosphérique, ce qui, en utilisant l'équation d'état équivaut à une pression de -80 bars.

Bilan :

- L'état « initial » homogène est donc :  $P = -80$  bars,  $\epsilon_{initial} = \epsilon_{300K} \times (1 - 3\% + 0.15\%)$ .
- Au cours du temps, le glycérol va entrer, ce qui va à la fois rapprocher la pression de la pression atmosphérique et en même temps augmenter l'épaisseur (à cause de la poussée des plots) jusqu'à ce que la valeur  $\epsilon_{300K}$  soit restaurée. Il y a donc une variation de presque 3% de l'épaisseur entre l'état à la fin de la descente en température et l'équilibre final.

**Formation de bulles** Quand on diminue la pression d'un liquide au point de la rendre négative, les molécules de gaz dissout ont plus de place pour se déplacer et peuvent former des bulles. Par ailleurs, s'il n'y pas de gaz dissous, le système peut former une deuxième phase de bulles de vapeur car l'état avec bulles devient plus stable que celui sans bulles, à cause de la pression négative. Dès l'apparition de bulles, la pression redevient positive partout, puisqu'un gaz a forcément une pression positive. D'après [106], le temps de vie de l'état sans bulle peut être très long : dans l'eau le record est de 4 jours sous -100 bars. Nous n'avons pas pu trouver de données pour le glycérol. Il est donc difficile de prévoir si des bulles se forment, et si elles se forment, sur quelle échelle de temps elles apparaissent.

Si des bulles se forment, elles occuperont seulement 3 % du volume. Comment vont-elles se répartir dans le volume entre les électrodes ?

- Il est exclu d'avoir une fine lame de gaz entre le glycérol et l'électrode car cela ajouterait une capacité parasite en série, qui pourrait être du même ordre que celle du glycérol à fréquence nulle car l'épaisseur très fine pourrait compenser la faible constante diélectrique du glycérol gazeux. La capacité mesurée serait donc inférieure à celle attendue ce qui pourrait se voir sur nos mesures, car cela déformerait le  $C(\omega)$ . Ceci justifie l'hypothèse que le glycérol mouille bien les électrodes faite au paragraphe précédent.
- Mais il peut aussi y avoir des petites bulles réparties dans tout le volume plutôt qu'une bulle unique : pour espérer savoir quelle est l'option réalisée, il faudrait savoir si les bulles viennent des gaz dissous ou pas, comment se passe la nucléation, quelle est le rôle de l'accrochage sur défauts des électrodes...

En pratique, nous n'avons pas détecté d'indices de la présence des bulles dans une proportion supérieure à 1 %, à partir de l'étude de  $\max(\epsilon'')$  ou de  $\Delta\epsilon$ .

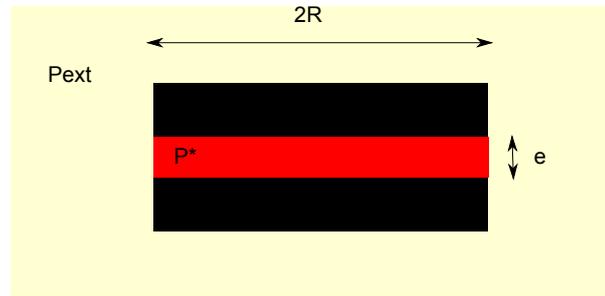


FIGURE 2.38 – Schéma du condensateur, avec en rouge le glycérol entre les électrodes sous pression négative  $P^*$  à la fin de la trempe et en jaune clair, le glycérol qui baigne la cellule et reste lui à la pression  $P_{ext} = 1$  bar.

#### 2.3.4.2 Temps d'écoulement du glycérol entre les électrodes

Supposons que l'état « initial » (avant toute entrée de glycérol depuis 260 K) soit celui du glycérol homogène (sans bulle). Ce glycérol occupe alors une épaisseur 3% supérieure à celle qu'il occuperait s'il était sous  $P = 1$  bar. On a montré que cela revient à soumettre le glycérol à une pression négative de  $-80$  bars. Le schéma 2.38 résume cet état « initial » ( $R = 1$  cm,  $e = 20$   $\mu\text{m}$ ), la zone jaune représente le bain de glycérol à  $P = 1$  bar, et la rouge, le glycérol homogène à  $P(t = 0) = -80$  bars. Le gradient de pression va faire entrer du glycérol et la pression de la zone rouge va lentement atteindre  $P_{final} = +1$  bar.

En supposant qu'il y a assez de liquide à l'extérieur de la cellule pour que son entrée entre les électrodes ne diminue pas la pression  $P_{ext}$  dans la cellule, on a, entre les deux plaques distantes de  $e$  et de longueur  $R$ , [107] un écoulement de vitesse moyenne  $u$  :

$$u = \frac{P_{ext} - P^*}{R} \frac{e^2}{12\eta} \quad (2.30)$$

où  $\eta$  est la viscosité. La vitesse est nulle au contact des plaques (condition de non-glissement) et maximale à  $e/2$  des plaques, le profil est parabolique et l'expression ci-dessus est une moyenne sur une section perpendiculaire à l'écoulement.

Plus les molécules de glycérol vont entrer entre les plaques et plus la pression va se rapprocher de la valeur d'équilibre  $P_{final} = 1$  bar. En notant  $N(t)$  le nombre de particules de glycérol présentes dans le condensateur, on écrit donc :

$$P_{final} - P(t) = \frac{P_{final} - P(t=0)}{N(t=0) - N_{final}} (N(t) - N_{final}). \quad (2.31)$$

Par ailleurs, le bilan des particules entrées s'écrit, en disant que les particules entrent par toute la circonférence  $2\pi R$  :

$$N(t) - N^* = \rho e 2\pi R \int_0^t u(t') dt' \quad (2.32)$$

où  $\rho$  est la densité et  $N^*$  le nombre de particules à la fin de la trempe avant que les pressions s'équilibrent. Si l'on note  $de_{tot}/e = 3\%$  la variation relative d'épaisseur correspondant au volume  $dV/V$  qu'il faut entrer pour atteindre l'équilibre (état « final »), on peut en combinant ces équations obtenir :

$$u(t) = u^* e^{-t/\tau_1} \text{ où } \tau_1 = \frac{R}{2u^*} \frac{de_{tot}}{e} \text{ avec } u^* = \frac{-81 \text{ bar} (20 \mu\text{m})^2}{1 \text{ cm } 12\eta} \quad (2.33)$$

Donc

$$\tau_1 = \left( \frac{R^2}{e} \right) \frac{12\eta}{dP(t=0)} \frac{de_{tot}}{2e} \text{ avec } dP(t=0) = -80 \text{ bar}. \quad (2.34)$$

En suivant l'équation précédente,  $\tau_1$  apparaît comme l'échelle de temps caractéristique du phénomène. Faisons quelques remarques :

- Quand on définit  $\tau_1$  on constate que l'échelle de distance  $R$  est remultipliée par  $de_{tot}/e$ . Ceci est dû au fait que le fluide entrant n'a pas besoin de parcourir lui-même la distance  $R$  : en entrant, il « pousse » le fluide qui le précède, qui pousse celui qui le précède, etc... : la distance  $dx$  à parcourir pour le fluide entrant est donc celle correspondant au volume  $dV/V$ , c'est-à-dire  $2\pi R e dx = 3\% \pi R^2 e$  soit  $dx = 3\% (R/2)$  où  $3\% = de_{tot}/e$ , ce qui correspond bien à l'équation donnant  $\tau_1$ .
- Ce calcul est approximatif car l'équation 2.30 n'est valable que pour un transport dans une seule direction (plaques de longueur  $R$  mais infiniment larges dans l'autre direction) alors que nous avons une géométrie circulaire.

A 200 K pour le glycérol, on trouve  $\tau_1=10$  jours et pour le propylène carbonate, 3 jours à 164 K. Pour le propylène carbonate, le temps obtenu est comparable en ordre de grandeur à celui que nous avons relevé lors des expériences. Il semblerait donc que ce modèle de milieu restant homogène, sous pression négative, avec une entrée progressive de molécules, décrive assez bien ce qui se passe dans nos condensateurs.

Ces calculs montrent que le liquide surfondu est soumis à des différences de pressions due aux variations de la température et à la contrainte mécanique imposée par les électrodes. Cette pression négative ne génère semble-t-il pas de bulles entre les électrodes, mais un flux de liquide entrant entre les électrodes après une trempe rapide. Selon la température du liquide, le retour à l'équilibre des pressions

peut être plus ou moins long. Ceci peut être visible sur les spectres diélectriques selon la sensibilité de la susceptibilité diélectrique du liquide à la pression (faible pour le glycérol, mais forte pour le propylène carbonate). Dans tous les cas, il est nécessaire d'attendre que l'équilibre des pressions soit suffisant pour que les spectres diélectriques n'évoluent plus.

### 2.3.5 Echauffement du diélectrique

Pour mesurer la susceptibilité non linéaire, qui est un signal faible, il nous a fallu appliquer des champs électriques forts au liquide utilisé. Sous l'effet de ces champs forts, le liquide va avoir tendance à s'échauffer. Nous allons montrer ici l'effet de l'échauffement et en particulier comment il génère un courant à l'harmonique 3 semblable à celui que nous mesurons. Deux modèles seront ensuite proposés pour évaluer la contribution de ce courant.

La partie dissipative de la susceptibilité induit une dissipation de puissance donc la densité s'écrit :

$$p(t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_1'' \omega E_0^2 (1 + \cos 2\omega t). \quad (2.35)$$

Ceci induit une élévation de la température de :

$$\delta T(t) = \delta T_0 + \delta T_2 \cos(2\omega t - \phi_2) = \delta T_0 + \delta T_2(t), \quad (2.36)$$

avec  $\delta T_0 \geq \delta T_2$  pour que  $\delta T$  soit toujours positif, et  $\phi_2$  qui est le retard de  $\delta T$  sur  $\rho$ .

En écrivant alors la polarisation sous la forme

$$P(t) = [\chi_1'(T) \cos \omega T + \chi_1''(T) \sin \omega T] \varepsilon_0 E_0, \quad (2.37)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{P(t)}{\varepsilon_0 E} &= \chi_1'(T) \cos \omega t + \chi_1''(T) \sin \omega t \\ &+ \left( \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} \delta T(t) \right) \cos(\omega t) \\ &+ \left( \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \delta T(t) \right) \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Cette équation traduit le fait que l'élévation de température  $\delta T(T)$  entraîne une variation de la susceptibilité linéaire puisque celle-ci dépend de la température.

En remplaçant  $\delta T$  par son expression dans l'équation précédente, on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{P(t)}{\epsilon_0 E} &= \chi_1'(T) \cos \omega t + \chi_1''(T) \sin \omega t \\ &+ \left[ \left( \delta T_0 + \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \right) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \cos(\omega t) \\ &+ \left[ \left( \delta T_0 - \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \right) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} \right] \sin(\omega t) \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} - \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \cos(3\omega t) \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \sin(3\omega t). \end{aligned}$$

On constate donc ici la présence de termes à l'harmonique 3, qui vont être détectés en même temps que le signal que nous cherchons. Comme  $\delta T$  est proportionnel à  $p$  et donc à  $E^2$ , ces termes sont en  $E^3$  et leur évolution en fonction du champ est la même que celle du signal physique.

L'échauffement a aussi un effet sur l'harmonique 1 et il est possible de montrer que cet effet dépend de l'épaisseur. La susceptibilité linéaire va donc évoluer au cours du temps de façon différente dans les deux échantillons. En pratique cette évolution est très faible, mais néanmoins suffisante pour que nous ayons pu constater à haute fréquence et haute température (à partir de 222 K) que le pont à deux condensateurs se déséquilibre lorsque le champ électrique varie. Dans cette gamme, nous avons donc été obligés de lancer nos mesures sur des séries de plages en champ en ajustant les résistances réglables à chaque changement de plage : typiquement tous les 2 V à 225 K.

En considérant le cas de l'harmonique 3, nous allons dérouler ici les calculs menant à l'amplitude des signaux dus à l'échauffement. Dans la partie 3.2.3.2, nous comparerons les résultats obtenus aux signaux mesurés et au nombre de molécules corrélées qui en sont déduits. Deux cas possibles d'échauffement sont à considérer ici : le cas où tout l'échantillon est chauffé de manière homogène et le cas où on tient compte de l'hétérogénéité des temps de relaxation thermiques.

### 2.3.5.1 Echauffement homogène

On caractérise ici le liquide par sa chaleur spécifique  $c$  et sa conductivité thermique  $\kappa_{th}$ . Cette dernière peut être considérée comme indépendante de la fréquence. A haute fréquence, les degrés de liberté lents ne vont plus répondre assez vite à l'échauffement et donc ne contribuent plus à la chaleur spécifique [108], celle-ci dépendra donc de la fréquence.

Les électrodes étant massives et en cuivre, donc ayant une bonne conductivité thermique et une très grande capacité calorifique, on peut montrer que ce sont elles qui vont jouer le rôle du thermostat. Vue la géométrie du diélectrique, qui forme une lame mince, on considérera que la température ne varie que selon  $z$  l'axe normal aux électrodes. Au contact des électrodes, l'échauffement  $\delta\theta(z, t)$  doit s'annuler. L'équation de propagation de la chaleur donne dans ce cas :

$$c \frac{\partial \delta\theta(z, t)}{\partial t} = \kappa_{th} \frac{\partial^2 \delta\theta(z, t)}{\partial z^2} + \rho(t). \quad (2.39)$$

En la résolvant, la partie constante donne  $\delta T_0(z) = \rho_1 / (2\kappa) (ez - z^2)$  avec  $e$  l'épaisseur de diélectrique. Moyennée sur l'épaisseur, on obtient :

$$\delta T_0 = \frac{\epsilon_0 \chi_1'' \omega E^2 e^2}{24 \kappa_{th}} \quad (2.40)$$

et si on calcule de la même façon la contribution oscillante, on obtient :

$$\delta T_2(t) = \delta T_0 \frac{\cos(2\omega t - \phi_2)}{\sqrt{1 + (2\omega \tau_{th})^2}} \quad (2.41)$$

avec  $\tau_{th} = ce^2 / (\kappa_{th} \pi^2)$  et  $\tan(\phi_2) = 2\omega \tau_{th}$ .

A partir de là, la contribution de cet échauffement homogène au signal peut se calculer en reportant les deux dernières équations dans 2.39. Le résultat est présenté au chapitre 3, à la figure 3.23, ainsi que la comparaison avec nos données.

### 2.3.5.2 Echauffement hétérogène

Richert *et al.* [30, 31, 109] ont proposé un modèle phénoménologique d'échauffement hétérogène pour rendre compte de leurs mesures sous champ fort présentées à la partie 1.2.2.4. Leur modèle leur a permis de calculer l'échauffement constant

qui intervient lors de la mesure à l'harmonique 1. Nous l'avons poussé plus loin pour calculer la contribution à l'harmonique 3.

Ce modèle suppose que chaque hétérogénéité dynamique a une relaxation à la Debye avec une constante de temps  $\tau$ . Ces zones n'interagissent pas entre elles et sont supposées faiblement couplées aux phonons. On part d'une distribution  $\mathcal{G}$  des temps de relaxation  $\tau$  (voir au paragraphe 3.1.1.2 les différentes fonctions de répartition possibles), obtenue en ajustant  $\varepsilon(\omega)$  par cette distribution de relaxation. .

Dans ce cas, l'équation de la chaleur appliquée à une hétérogénéité dynamique de volume  $\mathcal{V}_{dh}$ , et de chaleur spécifique massique  $c_{dh}$ , s'écrit :

$$c_{dh}\mathcal{V}_{dh}\frac{\partial(\delta T_{ph}(t) + \delta T_{dh}(t))}{\partial t} + \mathcal{K}_{dh-ph}\delta T_{dh}(t) = \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\chi_1\frac{\omega\tau_{dh}}{1 + (\omega\tau_{dh})^2}\omega E^2\mathcal{V}_{dh}(1 + \cos(2\omega t)) \quad (2.42)$$

où  $\delta T_{dh}(t)$  est l'échauffement de l'hétérogénéité dynamique et  $\delta T_{ph}(t)$  celui du bain de phonons.

Dans ce modèle, une des hypothèses principales est que  $c_{dh}\mathcal{V}_{dh}/\mathcal{K}_{dh}$ , le temps de relaxation thermique, est le même que le temps de relaxation diélectrique  $\tau$ . Ceci implique que la conductance thermique  $\mathcal{K}_{dh-ph}$  entre chaque hétérogénéité dynamique et le bain de phonons vaut :

$$\mathcal{K}_{dh-ph} = \frac{c_{dh}\mathcal{V}_{dh}}{\tau_{dh}}, \quad (2.43)$$

et ce couplage est supposé être très faible comme il a déjà été dit.

On peut donc dans un premier temps, négliger l'échauffement du bain de phonons ce qui ramène au modèle de Richert *et al.* [30], et à partir de là résoudre l'équation de la chaleur pour chaque hétérogénéité puisque ces équations sont indépendantes. On trouve alors :

$$\delta T_{0,dh} = \frac{\epsilon_0\Delta\chi_1 E^2}{2c_{dh}} \frac{(\omega\tau_{dh})^2}{1 + (\omega\tau_{dh})^2}$$

$$\text{et } \delta T_{2,dh}(t) = \delta T_0 \frac{\cos(2\omega t - \phi_{dh})}{\sqrt{1 + (2\omega\tau_{dh})^2}} \quad (2.44)$$

avec  $\tan(\phi_{dh}) = 2\omega\tau_{dh}$ . Ces échauffements sont obtenus pour une seule hétérogénéité dynamique, il faut donc moyenner sur les temps de relaxation en utilisant la fonction de distribution  $\mathcal{G}$ . Nous avons mené ces calculs numériquement à partir de la

fonction de répartition gamma étendu généralisée (GGE, voir paragraphe 3.1.1.2 et [110, 111]).

Pour  $\delta\chi_1''/\chi_1''$ , nous avons retrouvé des résultats semblables à ceux de l'article [109], avec un maximum de l'effet vers  $30 f_\alpha$ , d'une amplitude comparable aux mesures présentées. Pour  $\chi_3$ , les résultats sont présentés et discutés à la partie 3.2.3, de façon à les comparer aux résultats de nos mesures.

Si on veut tenir compte de l'échauffement des phonons, il faut rajouter une série d'équations de la chaleur sur les phonons, qui couplent le bain de phonons à chaque hétérogénéité. On obtient alors une série d'équations couplées, que l'on peut résoudre numériquement. En pratique, on vérifie ainsi que le couplage au bain de phonons est négligeable [112].

Nous ne nous sommes pas encore consacrés à la mesure de l'effet linéaire de l'échauffement, mais le pont à deux échantillons, très sensible à tout déséquilibre entre les échantillons, devrait permettre de mesurer ces effets. De fait, nous nous sommes essentiellement concentrés sur les effets à l'harmonique 3, leur signification physique et la nécessité de les soustraire ou non à nos mesures. C'est ce qui sera présenté au chapitre 3.

## 2.4 Conclusion : procédure de réalisation d'une acquisition

Nous allons détailler ici le protocole expérimental qui permet la réalisation d'une mesure (un point à une température et une fréquence donnée) à l'harmonique 3 sur le glycérol. Ce protocole tient compte des différentes contraintes présentées tout au long de ce chapitre. En supposant que le diélectrique ait commencé à cristalliser à la fin de l'acquisition précédente, la première chose à faire est de réchauffer la cellule de mesure. On programme donc une consigne à 305 K, la cellule doit rester au moins trois heures à cette température pour assurer la fonte de tous les cristallites. Ensuite, on redonne la consigne correspondant à la température voulue, le chauffage se coupe et la température de la cellule redescend d'environ 100 K en une demi-heure. Il est ensuite nécessaire d'attendre deux heures à nouveau de façon à ce que la température soit bien stable.

Ensuite, on réalise un balayage en fréquence sur les deux condensateurs de

façon à mesurer  $C(\omega)$  et  $R(\omega)$  et en déduire  $\varepsilon'(\omega)$  et  $\varepsilon''(\omega)$  (ou  $\chi_1(\omega)$ ). Ce balayage doit être assez large pour permettre d'ajuster une loi de type Havriliak-Negami (voir 3.1.1.2) sur les variations et déterminer ainsi les épaisseurs des condensateurs et le temps de relaxation  $\tau(\alpha)$ . On détermine ainsi la fréquence de travail  $f$  ainsi que les impédances du bas du pont à deux échantillons ( $r = Z/10$  voir partie 2.23). L'impédance côté fin est ajustée à  $10^{-3}$  près et l'impédance côté épais est préparée pour être légèrement trop faible, sa valeur est ajustée dans le pont pour minimiser le signal mesuré à la fréquence fondamentale. On dispose aussi d'un petit condensateur réglable côté échantillon fin qui compense les capacités parasites. Le réglage de  $r_{\text{épais}}$  et de  $c_{\text{fin}}$  se fait à environ  $10^{-6}$  près pour la résistance et  $10^{-4}$  pour le condensateur, de préférence avec des composants soudés. Mais en pratique nous n'avons pas détecté de parasites supplémentaires lorsque l'on utilise des potentiomètres à condition que leur valeur soit faible devant celle des impédances qu'ils complètent et qu'ils soient placés le plus près possible de la masse.

Ces deux réglages permettent d'assurer que le signal mesuré à l'harmonique 1 est toujours inférieur à 1 mV de façon à ne pas générer d'harmoniques dans l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone. Une fois le pont équilibré, on lance une série de cinq mesures :

- un balayage en tension de source à l'harmonique 1 pour vérifier que le pont atténue cette fréquence au niveau souhaité,
- un balayage en tension de source à l'harmonique 2 pour vérifier éventuellement que la soustraction des parasites de source est correcte,
- un balayage en tension de source à l'harmonique 3 : la mesure à proprement parler
- une série de 2 points à  $V_s = 6$  V et 14 V aux fréquences  $f$ ,  $2f$  et  $3f$  pour mesurer l'atténuation du pont à chaque fréquence et pouvoir ainsi soustraire une éventuelle mesure des parasites de la source si nécessaire,
- un second balayage en tension de source à l'harmonique 1 pour comparer avec la première mesure et détecter un éventuel dérèglement du pont, qui peut arriver notamment en cas de fortes variations de température dans la pièce.

Ces mesures sont suivies de deux nouveaux balayages en fréquence sur les condensateurs qui permettent de vérifier que le glycérol n'a pas cristallisé. S'il a cristallisé, il faut à nouveau réchauffer la cellule à 305 K.

Dans le cas où on travaille à très basse fréquence, les parasites de la source  $V_s(3\omega)$  doivent être mesurés et soustraits de la mesure précédente. On utilise alors le filtre passif en double T dont il faut ajuster les résistances pour que la fréquence de coupure soit très précisément la fréquence de travail. Dans ce cas, la résistance en série avec l'échantillon fin dans le pont est utilisée dans le bas du pont à deux échantillons et on utilise à la place de l'échantillon une résistance  $R$  telle que

$R = |Z_{fin}|$ . On réalise alors exactement les mêmes mesures que sur le pont, avec exactement les mêmes plages de tension et nombre de point. Ceci permet de soustraire les parasites de la source point par point de la mesure.

Ces précautions ont été mises au point de façon à obtenir des mesures fiables et reproductibles sur le glycérol. Sur le propylène carbonate, il faut faire très attention aux effets de pression (voir partie 2.3.4) et attendre beaucoup plus longtemps après une trempe. Une série de balayages en fréquence doit être effectuée de manière à s'assurer de la stabilité du système et donc de la reproductibilité des mesures. Moyennant ces précautions, il est possible de s'affranchir d'un certain nombre de problèmes potentiels et de s'assurer que les mesures seront exploitables. Dans le chapitre suivant, nous allons détailler le traitement des données et les résultats ainsi obtenus.



## Chapitre 3

# Détermination expérimentale de la dépendance en température d'une longueur de corrélation à la transition vitreuse

Il a été expliqué au chapitre 1 (1.4, page 55) comment les mesures de susceptibilité linéaire et non-linéaire peuvent donner accès au nombre de molécules corrélées dans les liquides surfondus. Au chapitre 2 (2.2.2, page 104), les appareils de mesure et les montages ont été présentés. Ce troisième chapitre sera consacré au calcul des susceptibilités et du nombre de molécules corrélées ( $N_{corr}$ ), ainsi qu'à la présentation et à l'analyse des résultats des expériences présentées au chapitre 2.

Les résultats présentés iront du plus simple expérimentalement, c'est-à-dire l'évaluation de  $\chi_4$  à partir de la susceptibilité linéaire, au travail qui a occupé la majeure partie de cette thèse, la mesure de susceptibilité non-linéaire et le calcul de  $N_{corr}H$  qui en découle. Nous montrerons que le nombre de molécules corrélées augmente quand la température diminue et que son comportement en fréquence peut être comparé à des prédictions théoriques. Nous comparerons pour finir les résultats obtenus par les deux méthodes et discuterons ces comparaisons.

## 3.1 Détermination à partir de la susceptibilité linéaire

Les mesures de susceptibilité diélectrique linéaire, sur le glycérol notamment, ont déjà été faites par différents groupes [113, 114]. Ces mesures n'ont cependant pas toujours la précision requise pour permettre de calculer le nombre de molécules corrélées via la méthode présentée au 1.4.4. Cette méthode, utilisant la dérivée par rapport à la température de la susceptibilité linéaire, nécessite des mesures particulièrement précises de préférence avec un faible pas en température, dans la zone entre  $T_g$  et  $T_g + 30$  K. Nous les avons donc faites sur deux liquides, le glycérol et le propylène carbonate, qui peuvent être considérés comme des références dans ce domaine. Les résultats sur le glycérol ont été publiés en 2005 [16] et je reviendrai ici sur les mesures et calculs ; je présenterai aussi le travail sur le propylène carbonate [105] auquel j'ai pu participer, ainsi que des comparaisons entre différents liquides et différentes techniques [76].

### 3.1.1 Résultats expérimentaux

#### 3.1.1.1 Mesures de susceptibilité linéaire en fonction de la température et de la fréquence

Pour réaliser ces mesures linéaires, nous avons utilisé le circuit simple présenté figure 2.18 page 105, où la sortie de la source de tension (ici celle de la détection synchrone SR830) est reliée à l'échantillon puis à une résistance d'un kilo-Ohm, elle-même reliée à la masse. La mesure s'effectue avec la détection synchrone reliée au point commun entre l'échantillon et la résistance. A chaque température, on effectue un balayage en fréquence. Les mesures sont reportées figure 3.1 pour le glycérol et 3.2 pour le propylène carbonate.

Ces figures (3.1 et 3.2) présentent  $\varepsilon'$  la partie réelle de la susceptibilité linéaire pour le glycérol et le propylène carbonate en fonction de la fréquence ( $f = \omega/(2\pi)$ ) pour différentes températures.

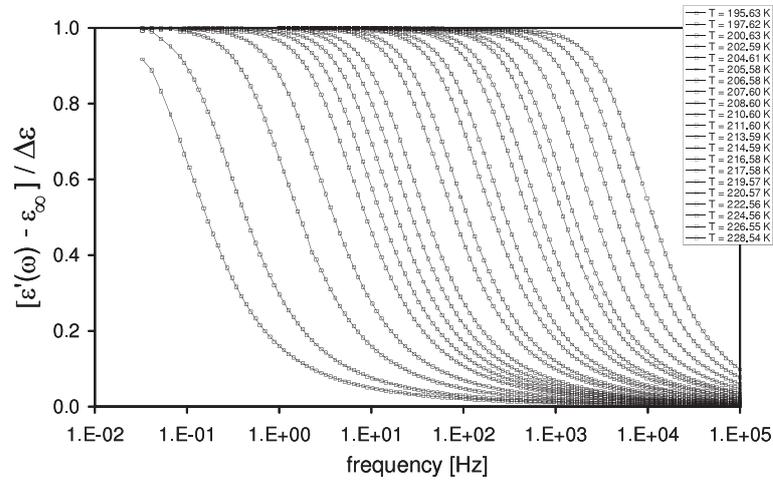


FIGURE 3.1 –  $\Delta\epsilon'(\omega) = (\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  en fonction de la fréquence ( $f = \omega/(2\pi)$ ) pour différentes températures entre 195,63 K et 228,54 K, mesuré sur le glycérol ( $T_g = 190$  K) [105].

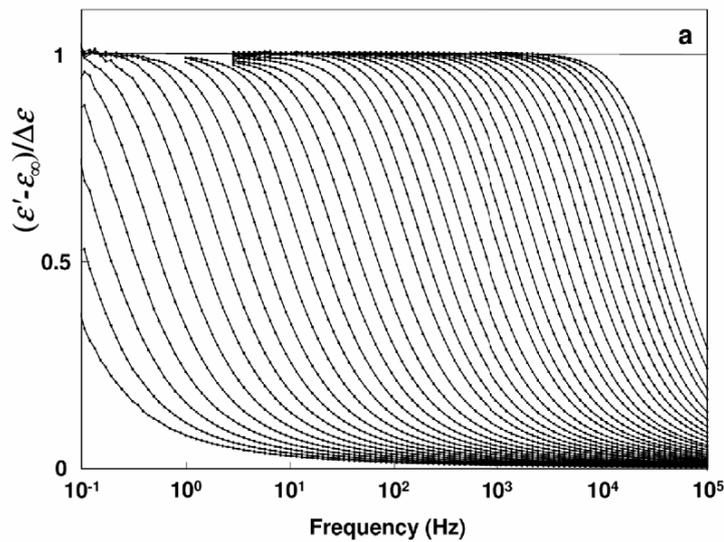


FIGURE 3.2 –  $\Delta\epsilon'(\omega) = (\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  en fonction de la fréquence ( $f = \omega/(2\pi)$ ) pour des températures allant de 169,34 K à 178,34 K par pas de 0,5 K, mesuré sur le propylène carbonate ( $T_g = 152$  K) [105].

### 3.1.1.2 Quelles lois pour rendre compte des données expérimentales ?

De nombreuses lois phénoménologiques ont été proposées pour rendre compte des données que nous avons, en l'occurrence  $\varepsilon'(\omega)$  et  $\varepsilon''(\omega)$  (voir figures 3.1 et 3.2). [115]. Nous en avons regroupé quelques unes dans le tableau ci-dessous, où

$$\varphi(t) = TF^{-1}[\phi^*(\omega)], \quad (3.1)$$

et  $TF$  désigne la transformée de Fourier.  $\phi^*(\omega)$ , la fonction de réponse est égale à  $\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  et  $\varphi(t)$  est la fonction de relaxation.

Nom de la fonction	Expression en temps	Expression en fréquence	Commentaire
Debye	$\varphi_D(t) = \exp(-t/\tau_D)$	$\phi_D^*(\omega) = \frac{1}{1+i\omega\tau_D}$	C'est la fonction la plus simple, basée sur un modèle de dipôles indépendants
Kohlrausch-Williams-Watts	$\varphi_{KWW}(t) = \exp(-(t/\tau_{KWW})^{\beta_{KWW}})$		Modélise l'exponentielle étirée [116]
Havriliak-Negami		$\phi_{HN}^*(\omega) = \frac{1}{(1+i\omega\tau_{HN})^\alpha}^\beta$	[117]
Cole-Cole		$\phi_{CC}^*(\omega) = \frac{1}{1+(i\omega\tau_{CC})^\alpha}$	C'est aussi Havriliak-Negami avec $\beta = 1$ [118]
Cole-Davidson		$\phi_{CD}^*(\omega) = \frac{1}{(1+i\omega\tau_{CD})^\beta}$	C'est aussi Havriliak-Negami avec $\alpha = 1$ [119]
Fonction Gamma généralisée	$\varphi(t) = \int G_{GG}(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau$ $G_{GG}(\ln t) = N_{GG}(\alpha, \beta) \exp[-(\beta/\alpha)(t/\tau)^\alpha](t/\tau)^\beta$		avec $N_{GG}(\alpha, \beta) = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\beta/\alpha} \frac{\alpha}{\Gamma(\beta/\alpha)}$ [110, 111]

Parmi les lois présentées ici, certaines ont une base physique claire, par exemple, la loi de Debye construite à partir de l'hypothèse de dipôles indépendants et où la relaxation est alors une simple exponentielle. Cette loi, ne permet pas de rendre compte du comportement des liquides surfondus très visqueux.

La fonction de relaxation en exponentielle étirée que l'on mesure (voir figure 1.2) peut être modélisée par la loi de Kohlrausch-Williams-Watts. D'autres lois

peuvent être ajustées sur la fonction de réponse comme les lois de Cole-Cole (qui permet de varier les amplitudes relatives de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ ), de Cole-Davidson (qui s'ajuste bien sur la partie droite du pic  $\alpha$ ) et la loi d'Havriliak-Negami [117], qui rend bien compte de l'asymétrie du pic  $\alpha$  et de l'amplitude relative de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en combinant les deux lois précédentes.

Toutes les lois ci-dessus sont construites pour modéliser le pic  $\alpha$  et ne rendent pas compte de l'aile due à la relaxation  $\beta$  (voir figure 1.12). La fonction gamma généralisée [110, 111] a été proposée pour tenir compte des deux relaxations.

Le calcul de  $\chi_4$  via  $\partial\chi_1/\partial T$  (avec  $\chi_1 = \varepsilon - 1$ ) nécessite de connaître l'évolution en température des paramètres de ces lois. Dans ce travail [76], nous avons utilisé la loi d'Havriliak-Negami pour les composés où l'aile  $\beta$  est assez faible (glycérol et propylène carbonate) en évitant de considérer des points à trop haute fréquence ; et nous avons choisi la fonction gamma généralisée dans les cas où l'aile  $\beta$  est très importante.

### 3.1.2 Analyse des données, extraction du nombre de molécules corrélées

Ici sera présentée la façon dont nous avons calculé le nombre de molécules corrélées à la transition vitreuse à partir des mesures de susceptibilité linéaire. Nous insisterons d'abord sur les grandeurs thermodynamiques nécessaires à ce calcul. Nous comparerons ensuite les calculs par ajustement de points et le calcul direct point à point de la dérivée des courbes mesurées et nous nous appuierons plus particulièrement sur les résultats obtenus pour le glycérol puisqu'il s'agit du premier liquide sur lequel ce travail a été effectué totalement dans notre équipe.

#### 3.1.2.1 Calcul à partir des lois ajustées, comparaison avec la dérivation point par point

Sur le glycérol et le propylène carbonate, nous avons ajusté une loi d'Havriliak-Negami sur nos mesures, d'une part pour la partie réelle, et d'autre part pour la partie imaginaire en vérifiant la cohérence des deux résultats.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_s}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (3.2)$$

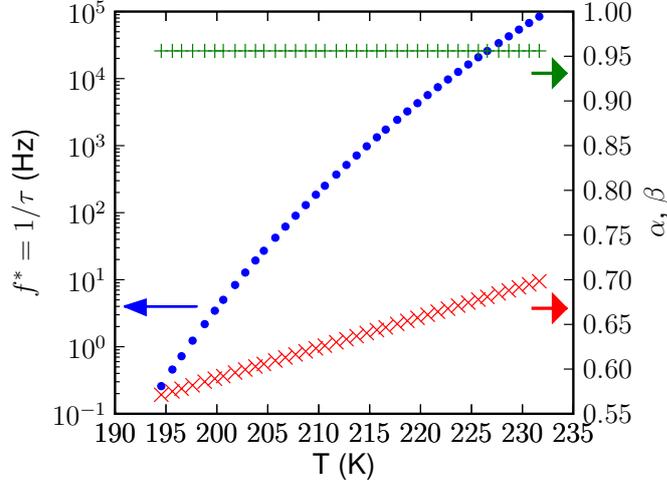


FIGURE 3.3 – Evolution des paramètres de la loi d’Havriliak-Negami en fonction de la température. Sur l’axe de gauche, les points bleus représentent  $f^* = 1/\tau$  et sur l’axe de droite, les croix vertes correspondent à  $\alpha$  qui reste relativement constant quand la température varie, et les croix rouges représentent  $\beta$  que nous avons modélisé par une croissance linéaire.

avec  $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$  et  $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega \rightarrow 0)$  statique. Nous en avons déduit les évolutions en température de  $\varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\tau(T)$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  pour les deux composés (voir figure 3.3 pour le glycérol). L’évolution de  $\tau(T)$  a été modélisée par une loi de Vogel-Fulcher (voir 1.2.1.3), celle de  $\beta$  par une droite et  $\alpha$  a été considérée comme constante.

Dans la loi d’Havriliak-Négami, l’exposant  $\alpha$  n’est pas censé varier avec la température, ce qui s’exprime par le fait que la relaxation  $\alpha$  admet une superposition temps-température. Par contre, l’exposant  $\beta$  de la loi d’Havriliak-Nagami, qui quantifie l’étirement de la fonction de relaxation, et intervient dans le calcul de la dérivée, varie avec la température. Nous avons essayé de remplacer  $\beta(T)$  par un  $\beta$  constant pris au milieu de l’intervalle de température considéré, de façon à caractériser l’effet de cette variation. Les deux courbes de l’évolution du nombre de molécules corrélées sont présentées à la figure 3.4. On constate ici que négliger la variation de  $\beta$  avec la température simplifie beaucoup le calcul de  $d\Delta\varepsilon/dT$ , puisque aucun des exposants ne varie plus avec la température et qu’il n’y a donc essentiellement que les variations de  $\tau$  qui affectent la dérivée. Par contre, la courbe ainsi obtenue croît légèrement plus vite que celle qui tient compte de la variation de  $\beta$ , d’environ 2 à 3%, puisque, en prenant  $\beta$  constant à sa valeur au milieu de

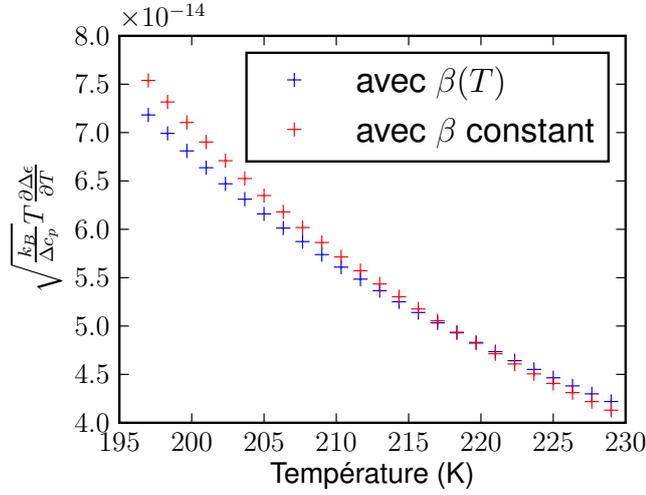


FIGURE 3.4 –  $\max_{\omega} \left\{ \sqrt{\frac{k_B T}{c_p}} \frac{\partial \Delta \varepsilon(T, \omega)}{\partial T} \right\}$  pour  $\beta$  pris constant (en rouge) et pour  $\beta$  variant avec la température, en fonction de la température (en bleu). Dans le cas où on néglige les variations de  $\beta$ , la croissance du nombre de molécules corrélées est artificiellement surestimée de quelques pourcents.

l'intervalle en température considéré, on surestime sa valeur. L'exposant  $\beta$  et donc l'étirement de la fonction de relaxation, ont un effet non négligeable sur la croissance du nombre de molécules corrélées. Dans la suite, nous avons donc à chaque fois tenu compte de la variation de  $\beta$  avec la température.

L'augmentation du nombre de molécules corrélées lorsque la température diminue étant relativement limitée et la méthode utilisée étant basée sur une dérivation des quantités mesurées, nous avons voulu vérifier la stabilité du résultat vis à vis de la méthode utilisée ou de l'origine des mesures. A partir de ces variations, nous avons calculé  $T \left| \frac{d\chi_1(\omega, T)}{dT} \right|$  présenté à la figure 3.5 pour le glycérol et à la figure 3.6. Nous avons aussi utilisé les paramètres de la fonction gamma généralisée de Nicolai *et al.* [120] obtenus sur le glycerol par Blochowicz *et al.* [110, 111] et comparé les résultats. L'écart entre les deux méthodes est inférieur à 3% [76]. Nous avons aussi dérivé point à point par rapport à la température, pour le glycérol, en utilisant les différences finies :

$$\frac{\partial \chi(\omega, T)}{\partial T} \approx \frac{\chi(\omega, T + \Delta T/2) - \chi(\omega, T - \Delta T/2)}{\Delta T} \quad (3.3)$$

avec  $\Delta T = 1$  K pour le glycérol, l'intervalle entre deux mesures consécutives en

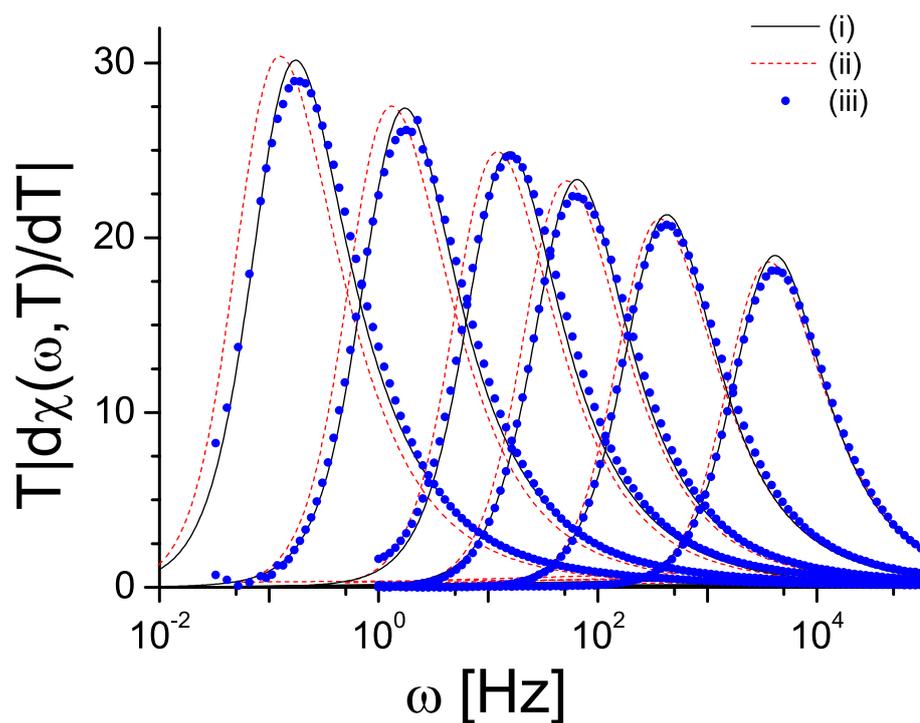


FIGURE 3.5 – Trois estimations différentes de  $T \left| \frac{d\chi(\omega, T)}{dT} \right|$  dans le glycérol : (i) Mesures réalisées au SPEC et ajustement de lois d’Havriliak-Negami ; (ii) Mesures Blochowicz et al. [110, 111] et ajustement d’une fonction gamma généralisée ; (iii) Dérivation point par point des mesures utilisées dans (i). Les températures tracées ici sont 196,6 K, 201,6 K, 207,1 K, 211,1 K, 217,2 K et 225,6 K.

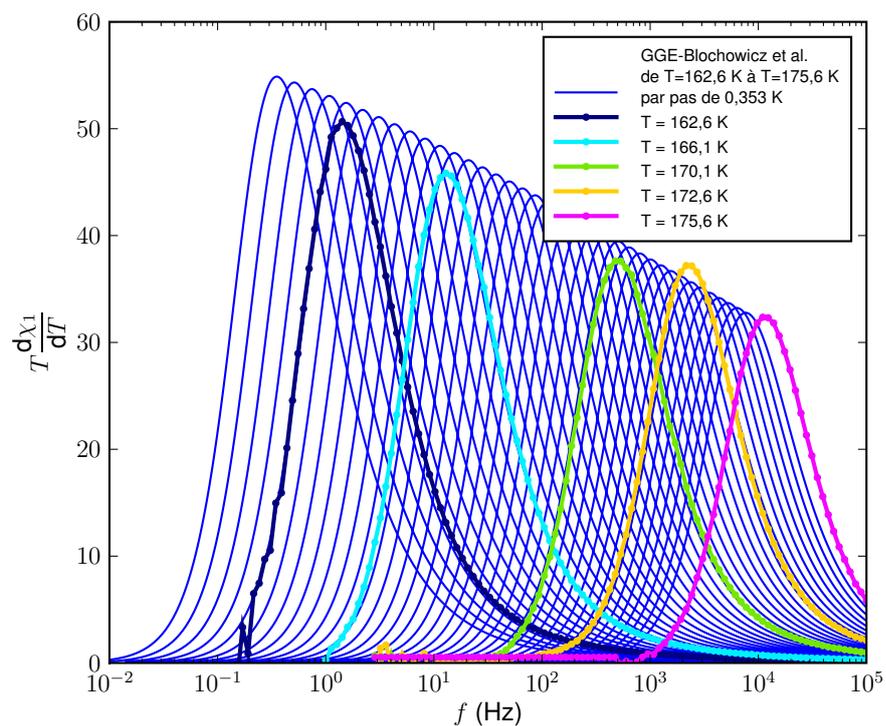


FIGURE 3.6 – Deux estimations différentes de  $T \left| \frac{d\chi(\omega, T)}{dT} \right|$  dans le propylène carbonate : en traits bleu Mesures Blochowicz et al. [110, 111] et ajustement d'une fonction gamma généralisée ; en couleurs, mesures réalisées au SPEC et ajustement de lois d'Havriliak-Negami.

température. Les courbes obtenues figure 3.5(iii) sont assez lisses, même si elles n'ont été ni interpolées, ni lissées.

Ces trois méthodes montrent le même comportement de  $T\chi_T$  en fréquence avec un maximum obtenu pour  $\omega^* \approx \omega_\alpha$ . Entre nos mesures et celles effectuées par Blochowicz *et al.*, les valeurs de  $\omega^*$  sont plus faibles de typiquement 20 % sur nos mesures. Cet écart peut sembler important mais correspond à un écart de température d'environ 0,6 K qui pourrait s'expliquer par un problème de calibration ou de proximité du thermomètre par rapport à la zone de mesure dans les expériences de Blochowicz *et al.*. Mais surtout, la présence d'eau dissoute dans le glycérol peut diminuer la valeur de  $\tau_\alpha$  à température donnée correspondant environ à un écart de température de 1 K [104] entre du glycérol maintenu dans une atmosphère sèche et du glycérol exposé à l'humidité pendant la fermeture de la cellule de mesure. Ceci est donc compatible avec les écarts constatés ici. On constate aussi sur la figure concernant le glycérol que la dérivation point par point sous-estime la valeur de  $T\chi_T$  d'environ 5 % par rapport à la dérivée sur les paramètres d'Havriliak-Negami.

Il est donc possible d'extraire avec précision  $T\chi_T$  de nos mesures de susceptibilité diélectrique et comme le montre la figure 3.5 ce nombre croît lorsque la température diminue.

### 3.1.2.2 Grandeurs thermodynamiques pour le calcul du nombre de molécules corrélées

Comme il a été expliqué au premier chapitre, c'est l'équation 1.42 qui sera utilisée pour déterminer le nombre de molécules corrélées à partir de  $\chi_T$  et donc de la corrélation à trois points :

$$N_{corr,T} = \frac{k_B}{c_p} T^2 [\chi_T^{NPT}(t)]^2. \quad (3.4)$$

Dans l'ensemble  $NVT$ , qui est l'ensemble dans lequel  $\chi_4$  a été calculé au départ, et qui est aussi celui des expériences à volume constant, on a [76] :

$$N_{corr,T} = \frac{k_B}{c_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2, \quad (3.5)$$

avec  $c_v$  la capacité calorifique à volume constant. Mais des relations plus précises ont pu être établies dans ces ensembles comme :

$$\chi_4^{NVT}(t) = \frac{k_B}{c_v} T [\chi_T^{NVT}(t)]^2 + \chi_4^{NVE}(t), \quad (3.6)$$

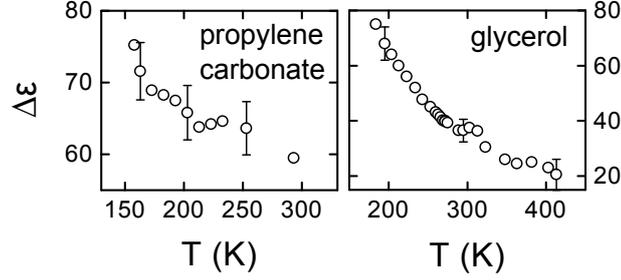


FIGURE 3.7 – Comparaison des évolutions avec la température de  $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  noté  $\Delta\varepsilon$  pour le propylène carbonate à gauche et pour le glycérol à droite. Noter que nos mesures ne concernent que la zone où  $\Delta\varepsilon$  croît linéairement lorsque la température diminue. D’après [123]

où le second terme est positif et accessible dans les simulations numériques mais pas dans les expériences sur les liquides surfondus. Dans les simulations, il a été montré [76] que pour des temps de l’ordre de  $\tau_\alpha$ ,  $\chi_4^{NVE}$  devient négligeable devant le premier terme de l’équation. Par la suite nous utiliserons  $\chi_T^{NPT}$  pour accéder au nombre de molécules corrélées.

Nous discuterons ici des effets de deux termes du calcul, qui peuvent modifier la valeur de  $N_{corr}$  : la normalisation ou non de la susceptibilité linéaire et la valeur prise pour  $c_p$ .

Dans le calcul du nombre de molécules corrélées, c’est  $\chi_1$  qui intervient. Mais  $\chi_1$  (ou  $\varepsilon$ ) contient une variation triviale avec la température (voir figure 3.7), qui est une augmentation de  $\varepsilon(\omega \rightarrow 0)$  quand la température diminue [121]. En effet, quand la température diminue, les dipôles s’alignent plus facilement sous l’effet du champ et donc la susceptibilité augmente selon une loi de Curie Weiss ( $\varepsilon \propto 1/(T - T_0)$ ) [113, 122, 123], indépendamment de la transition vitreuse, à cause des interactions inter-dipolaires. Faut-il, ou non, laisser cette croissance triviale de  $\chi_1$  intervenir dans le calcul de la croissance du nombre de molécules corrélées ?

Nous avons donc calculé

$$N_{corr}(\varepsilon) = \max_{\omega} \left\{ \sqrt{\frac{k_B}{c_p} T \frac{\partial \varepsilon'(T, \omega)}{\partial T}} \right\} \quad (3.7)$$

$$\text{et } N_{corr}(\Delta\varepsilon) = \max_{\omega} \left\{ \sqrt{\frac{k_B}{c_p} T \frac{\partial \Delta \varepsilon'(T, \omega)}{\partial T}} \right\}, \quad (3.8)$$

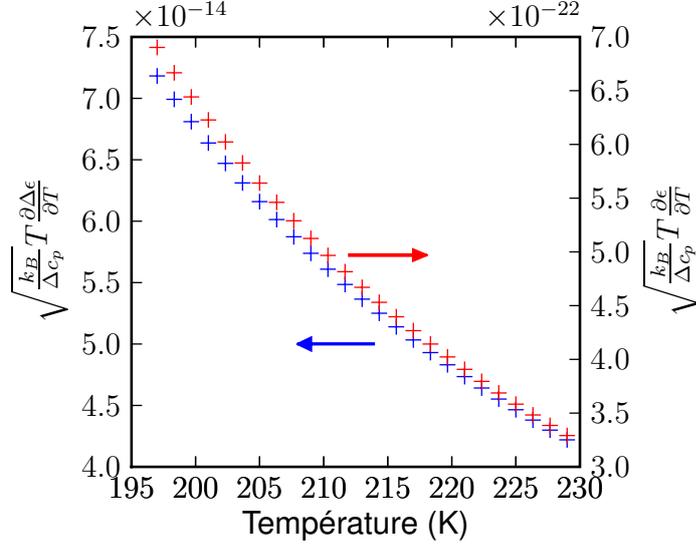


FIGURE 3.8 –  $N_{corr}(\Delta\varepsilon)$  (axe de gauche) et  $N_{corr}(\varepsilon)$  (axe de droite) en fonction de la température.

avec, ici,

$$\Delta\varepsilon' = \frac{\varepsilon'(\omega, T) - \varepsilon_\infty(T)}{\varepsilon_s(T) - \varepsilon_\infty(T)} \quad (3.9)$$

et  $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega \rightarrow 0)$  et  $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$ .

Sur les données présentées à la figure 3.8, l'ordre de grandeur entre  $N_{corr}(\Delta\varepsilon)$  et  $N_{corr}(\varepsilon)$  est très différent, d'un facteur  $10^{-8}$ , dû au fait que ce n'est pas  $\varepsilon$  (d'ordre 75 pour le glycérol) que nous avons utilisé mais la capacité (complexe) de l'échantillon définie par  $\mathbf{C} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega, T) S / e$  qui est de l'ordre de 10 nF à basse fréquence vers 200 K.  $\Delta\varepsilon$ , lui, étant normalisé, va varier entre 0 et 1 et sera proche de 1 au maximum de  $N_{corr}$ . Ce qui est important, c'est donc de comparer la croissance de  $N_{corr}(\Delta\varepsilon)$  et  $N_{corr}(\varepsilon)$  lorsque la température diminue.

En s'affranchissant de la croissance triviale de  $\varepsilon$  lorsque la température diminue, la croissance de  $N_{corr}(\Delta\varepsilon)$  est moins rapide que celle de  $N_{corr}(\varepsilon)$  d'environ 7% sur l'intervalle 230-198 K (voir figure 3.8). Il semble plus pertinent d'utiliser  $\Delta\varepsilon$  et  $N_{corr}(\Delta\varepsilon)$  que simplement  $N_{corr}(\varepsilon)$  puisque cette dernière grandeur contient une dépendance triviale qui n'est pas celle qui nous intéresse.

La capacité calorifique à pression constante,  $c_p$ , varie avec la température et donc influence la variation de  $N_{corr}$ . Dans le cas idéal, comme typiquement pour le

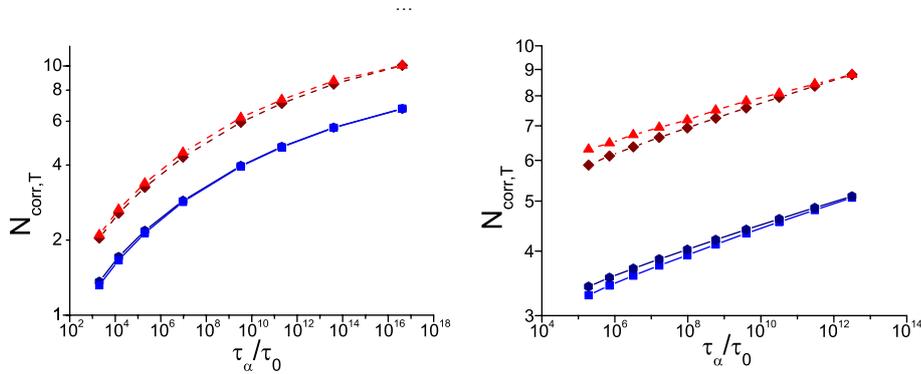


FIGURE 3.9 – Comparaison des valeurs du nombre de molécules corrélées obtenues avec différentes valeurs de la capacité calorifique massique :  $c_p(T)$  carrés,  $\Delta c_p(T)$ , triangles,  $c_p(T_g)$ , cercles et  $\Delta c_p(T_g)$ , losanges. A gauche les résultats sont présentés pour le glycérol et à droite pour l'ortho-terphényl. D'après [76].

glycérol, on dispose dans la littérature des valeurs de  $c_p$  sur la plage de température qui nous intéresse et on peut donc calculer  $k_B T^2 / (c_p(T)) \chi_T^2(t)$ .

Mais ce cas ne concerne que peu de liquides vitrifiables : bien souvent, on ne dispose que de  $\Delta c_p(T)$ , la capacité calorifique d'excès du liquide par rapport au cristal, plus facile à mesurer que  $c_p(T)$ . Cette capacité calorifique d'excès est environ deux fois plus faible que  $c_p(T)$ , et mène donc à des valeurs absolues deux fois plus élevées du nombre de molécules corrélées. Mais la croissance globale de ce nombre, lorsque la température diminue, conserve la même évolution (voir figure 3.9) [76]. Cette étude sur les conséquences du choix de  $c_p$ ,  $\Delta c_p$ .. a été menée par C. Dalle-Ferrier et C. Alba-Simionesco.

Dans le cas le plus défavorable, pour la plupart des liquides, on ne dispose que de  $\Delta c_p(T_g)$  (ou parfois  $c_p(T_g)$ ). Dans ce cas, la variation de  $c_p$  ou  $\Delta c_p$  avec la température ne peut pas être prise en compte. On constate [76] que ceci dévie la pente de  $N_{corr}$  en fonction de  $\tau_\alpha$  de 10 à 15 %. La comparaison entre les quatre façons d'obtenir  $N_{corr}$  est présentée à la figure 3.9 pour le glycérol et l'ortho-terphényl pour lesquels  $c_p(T)$ ,  $\Delta c_p(T)$ ,  $c_p(T_g)$  et  $\Delta c_p(T_g)$  sont disponibles. Par la suite, pour comparer les différents liquides, c'est  $\Delta c_p(T_g)$ , la donnée la plus souvent disponible, qui a été utilisée dans le calcul de  $k_B T^2 (\chi_T(t))^2 / c_p$ .

Il est donc nécessaire de rester attentif à toutes les grandeurs entrant dans le calcul du nombre de molécules corrélées, au risque sinon de mal évaluer la croissance de ce nombre. Les vérifications que nous avons effectuées nous ont permis

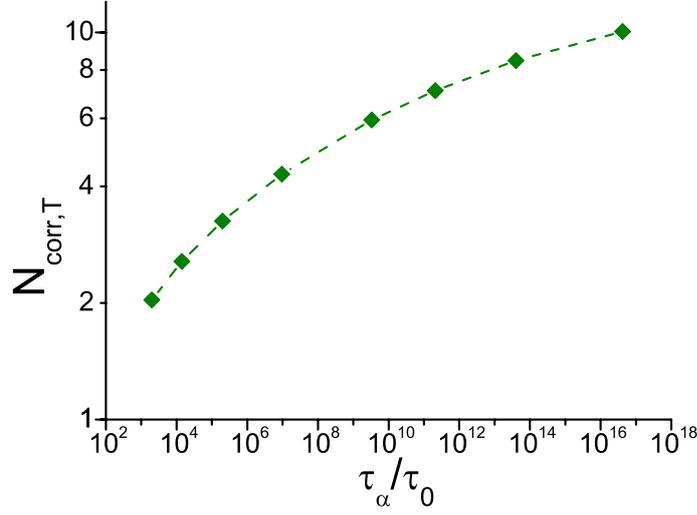


FIGURE 3.10 –  $N_{corr,T}$  en fonction de  $\tau_\alpha/\tau_0$  pour le glycérol. Ici, on a utilisé  $\Delta c_p(T)$  et posé arbitrairement  $\tau_0 = 1$  ps.

de comprendre quelles sont les grandeurs pertinentes et dans le cas où elles ne sont pas disponibles, quel est l'effet de leur remplacement par d'autres moins précises, sur la variation du nombre de molécules corrélées.

### 3.1.2.3 Croissance du nombre de molécules corrélées dans le glycérol et le propylène carbonate

A partir du calcul de  $T\chi_T$  présenté au paragraphe précédent, on calcule le nombre de molécules corrélées :

$$\begin{aligned} \sqrt{N_{corr,4}} &= \sqrt{\max_t \{\chi_4(t)\}} = \sqrt{\max_\omega \{\chi_4(\omega)\}} \\ &\geq \max_\omega \left\{ \sqrt{\frac{k_B}{c_p} T \chi_T(\omega)} \right\} = N_{corr,T} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 3.1.2.2, le résultat dépend du choix de  $c_p(T_g)$  ou  $c_p(T)$  et de  $c_p$  ou  $\Delta c_p$ . Si ceci change la valeur de  $N_{corr,T}$ , les variations relatives en sont peu affectées [76]. La figure 3.10 présente la croissance de  $N_{corr,T}$  dans le glycérol, en fonction de  $\tau_\alpha/\tau_0$ , les basses températures sont à droite de l'axe des  $\tau$ , la croissance en fonction de la température est présentée à la figure 3.12.

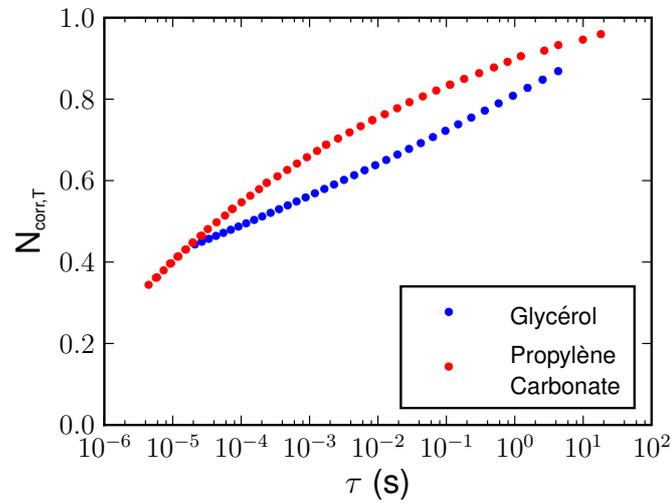


FIGURE 3.11 –  $N_{corr,T}$  normalisé en fonction de  $\tau_\alpha$  pour le glycérol et le propylène carbonate.

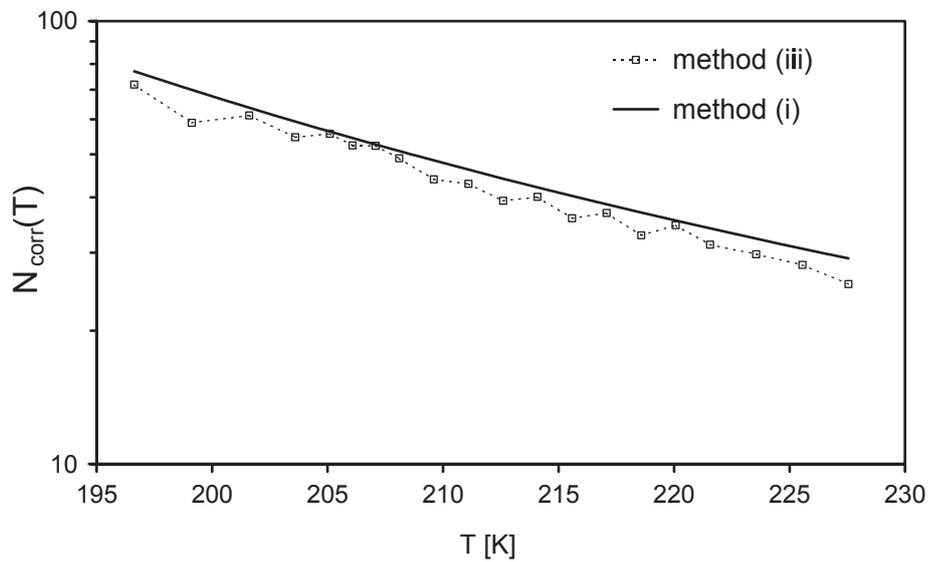


FIGURE 3.12 –  $N_{corr}$  en fonction de la température  $T$  pour le glycérol. Les deux courbes correspondent aux deux méthodes de calcul présentées à la figure 3.5. (i) Mesures réalisées au SPEC et ajustement de lois d'Havriliak-Negami; (iii) Dérivation point à point des mesures utilisées dans (i)

A la figure 3.12, on constate que les deux méthodes de calcul, par dérivation point à point ou par ajustement de lois donnent des valeurs légèrement différentes. Mais globalement la croissance reste la même. La figure 3.11 présente la croissance de  $N_{corr,T}$  en fonction de  $\tau$  pour le glycérol et le propylène carbonate. On constate que le propylène carbonate, plus fragile, a un  $N_{corr,T}$  qui croît légèrement plus vite que celui du glycérol, mais cette différence est très faible.

Ce calcul à partir des données linéaires permet donc d'accéder au nombre de molécules corrélées dans les hétérogénéités dynamiques et de voir ce nombre croître sur une large gamme de temps de relaxation.

### 3.1.3 Analyse de la croissance de la longueur de corrélation

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes concentrés sur l'analyse réalisée à partir de nos mesures sur le glycérol et le propylène carbonate. Dans ce paragraphe, nous présenterons deux études auxquelles nous n'avons pas directement contribué, mais qui jouent un rôle important pour l'interprétation des données basées sur l'utilisation de  $\chi_T$ . D'autres séries de données ont été traitées, qui ont permis de comparer les nombres de molécules corrélées obtenus avec différentes techniques sur le même liquide et sur différents liquides. Les résultats obtenus ont aussi pu être comparés aux prévisions théoriques.

#### 3.1.3.1 Comparaison entre les résultats donnés par différentes techniques expérimentales

La susceptibilité diélectrique n'est pas la seule technique envisageable pour obtenir le nombre de molécules corrélées. On s'attend à ce que ce nombre soit une caractéristique intrinsèque du matériau et donc indépendant de la sonde utilisée. Pour cela, différentes séries de données ont été comparées sur la m-toluidine par C. Alba-Simionesco et C. Dalle-Ferrier [76, 124].

Dans les composés présentant une superposition temps-température, la relaxation, si elle peut être modélisée par une exponentielle étirée, donne un  $N_{corr,T}$  proportionnel à  $\beta$  [76]. En général, deux sondes différentes peuvent donner le même  $\tau(T)$  mais des paramètres  $\beta$  différents [125] comme c'est le cas pour le glycérol et le propylène carbonate lorsque l'on compare des données de diffusion de la lumière et des données diélectriques. Les valeurs de  $N_{corr,T}$  dépendront alors de la sonde

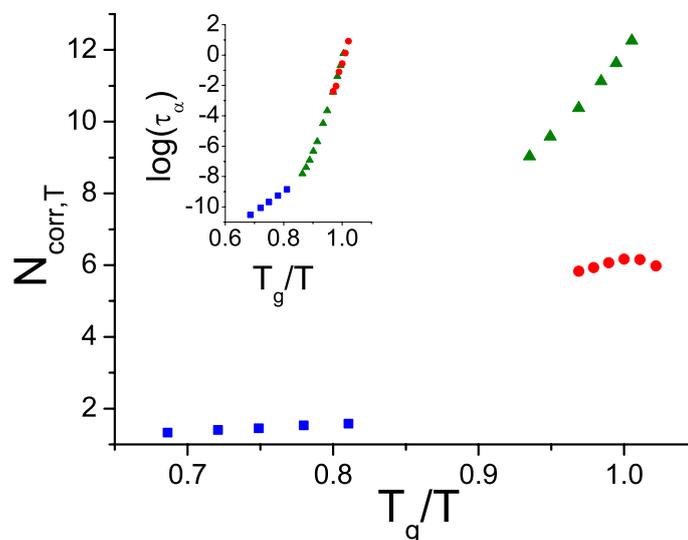


FIGURE 3.13 –  $N_{corr,T}$  en fonction de  $T_g/T$  pour la m-toluidine. En bleu la diffusion de neutrons, en vert les mesures diélectriques et en rouge la spectroscopie de corrélation de photons. Dans l’insert, les trois techniques donnent les mêmes variations de  $\tau_\alpha$ . D’après [76].

considérée.

Dans le cas de la m-toluidine, trois sondes ont pu être comparées : des mesures diélectriques [126], de diffusion de neutrons [127] et de spectroscopie de corrélation de photons [128]. Les deux premières sondes montrent une relaxation avec une superposition temps-température et des  $\beta$  proches de l’ordre de 0,6. La spectroscopie de corrélation de photons montre au contraire un  $\beta$  qui diminue à l’approche de  $T_g$ .

La figure 3.13 montre des  $\tau_\alpha$  tout à fait comparables pour les trois techniques mais des  $N_{corr}$  très différents notamment près de  $T_g$  où le  $N_{corr}$  diélectrique croît rapidement alors que celui obtenu par corrélation de photons est environ deux fois plus faible et assez plat [76].

Il est alors possible d’envisager, puisque différentes sondes donnent différentes valeurs de  $N_{corr}$ , que certaines sondes soient mieux couplées que d’autres à la dynamique puisque n’étant pas sensibles aux mêmes phénomènes microscopiques. Différentes techniques sensibles à différents phénomènes pourraient-elles donner accès à des longueurs de corrélation spécifiques du phénomène microscopique étu-

dié? La question reste encore ouverte sans qu'il soit bien sûr possible de trancher en faveur d'un type particulier de sonde.

### 3.1.3.2 Comparaison entre différents liquides

La figure 3.14 présente une étude, due principalement à L. Berthier, de  $N_{corr,T}$  en fonction de  $\tau_\alpha/\tau_0$  pour une dizaine de liquides surfondus, résumés dans le tableau ci-dessous [76]. Les valeurs de  $\tau_0$  pour les liquides surfondus ont été fixés arbitrairement à 1 ps.

Liquide	Technique	Référence	$\tau_0$	$N_{corr,T}(T_g)$	$N_{corr,4}(T_g)$
Silice BKS	simulation	[74]	1 ps	$T_g$ pas accessible	
Lennard-Jones	simulation	[74]	0,3 ps	$T_g$ pas accessible	
Sphères dures	simulation	[16]	1 ms	$T_g$ pas accessible	
2-biphénylméthanol	effet Kerr optique	[129]	1 ps	?	?
glycerol	diélectrique	[16, 105, 76]	1 ps	8,2	67,2
o-terphenyl	diélectrique	[29]	1 ps	9,2	84, 6
salol	effet Kerr optique	[130, 131]	1 ps	8,6	74,0
propylène carbonate	diélectrique	[110, 111]	1 ps	15,9	252,8
m-fluoroaniline	diélectrique		1 ps	12,9	166,4
propylène glycol	diélectrique	[110, 111]	1 ps	9,4	88,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	spectroscopie de corrélation de photons	[132]	1 ps	10,1	102,0
m-toluidine	diffusion de neutrons	[29]	1 ps	11,7	136,9
décaline	diélectrique	[133]	1 ps	11,8	139,2

On retrouve la croissance de  $N_{corr,T}$  déjà constatée sur le glycérol lorsque la température diminue. Sur la figure 3.14 ont été ajoutées, en plus des liquides surfondus, des simulations numériques (Silice BKS, liquide de Lennard-Jones et un système colloïdal de sphères dures), qui permettent d'accéder aux  $\tau_\alpha$  très faibles, ce qui est difficile dans les expériences.

Les différents liquides ont des  $N_{corr,T}$  relativement proches et qui se comportent

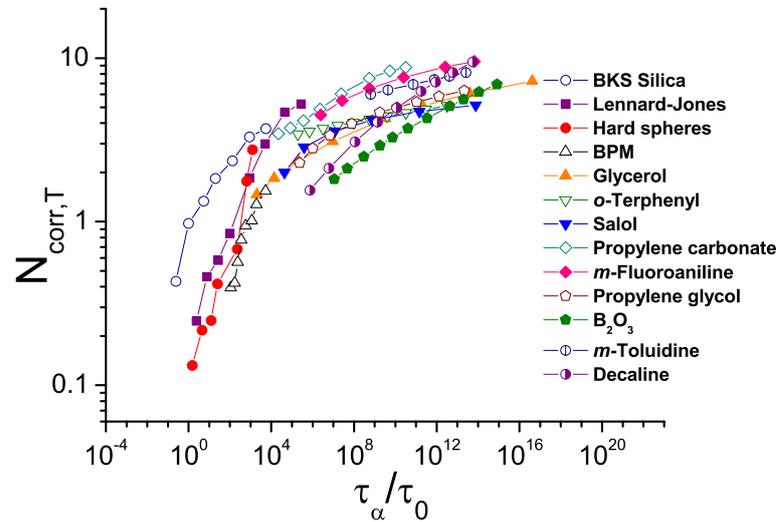


FIGURE 3.14 –  $N_{corr,T}$  en fonction de  $\tau_\alpha/\tau_0$  pour différents liquides. Voir le tableau pour les valeurs de  $\tau_0$ . D'après [76].

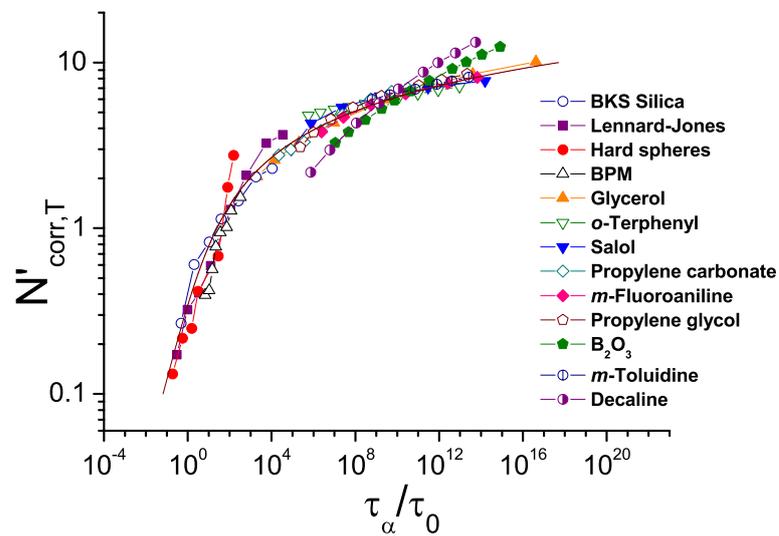


FIGURE 3.15 –  $N'_{corr,T}$  en fonction de  $\tau_\alpha/\tau_0$  pour différents liquides. Les données ont été renormalisées sur les deux axes pour superposer le mieux possible les courbes. La ligne noire guide l'oeil et représente la relation 3.12. D'après [76].

tous de la même façon : une croissance rapide aux petits  $\tau_\alpha$ , suivie d'un ralentissement à grands  $\tau_\alpha$ .

Si on considère les problèmes posés par la normalisation, le choix des  $c_p$  mentionné au 3.1.2.2 et le fait que  $N_{corr,T}$  devient inférieur à 1 à faible  $\tau_\alpha$ , on peut en déduire que la normalisation utilisée pour  $N_{corr,T}$  est incertaine. Il est difficile d'être plus précis sur ce point, et les valeurs de  $N_{corr,T}$  ont donc été normalisées par des facteurs d'ordre 1 de façon à ramener toutes les courbes sur une même courbe maîtresse. De même, sur l'axe  $\tau_\alpha/\tau_0$ , le choix de  $\tau_0$  étant arbitraire, ce paramètre a aussi été modifié. Les courbes ainsi dilatées se superposent assez bien (voir figure 3.15) ce qui suggère que le nombre de molécules corrélées capte bien les ingrédients physiques généraux de l'évolution de liquides surfondus très différents.

### 3.1.3.3 Croissance de la longueur de corrélation : lien avec différents modèles théoriques

De nombreux liquides vitrifiables ont donc un comportement comparable concernant  $N_{corr,T}(\tau_\alpha)$ . Nous avons voulu essayer de voir dans quelle mesure ces données (figure 3.15) sont prévues par différents modèles théoriques.

Aux faibles  $\tau_\alpha$ , c'est à dire à haute température, la croissance de  $N_{corr}$  est rapide et semble suivre une loi de puissance. Il est possible de relier ce comportement à celui prédit par la théorie de couplage de modes (voir 1.3.4) :

$$\tau_\alpha \propto N_{corr}^\gamma \quad (3.11)$$

et valable dans le régime  $\tau_\alpha/\tau_0 < 10^6$  [74, 75].

Au delà de  $\tau_\alpha/\tau_0 < 10^4$ , la figure 3.15, montre que la croissance ralentit énormément et devient très douce. Ceci ressemble au comportement prévu par les modèles d'activation (voir 1.3.1) qui prédisent une croissance exponentielle de  $\tau_\alpha$  avec le nombre de molécules corrélées.

Dans [76], une relation empirique a été proposée pour tenir compte de ces deux régimes présents dans les données :

$$\tau_\alpha \approx A \left( \frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\gamma \exp \left[ \left( \frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\psi \right] \quad (3.12)$$

et a été ajusté sur les données de la figure 3.15. On trouve alors  $A = 4$ ,  $N_0 = 0,8$ ,  $\gamma = 2$  et  $\psi = 1,4$ . Vu la dispersion des courbes des différents liquides, ces paramètres

sont imprécis, mais la courbe noire en trait continu qui représente l'équation 3.12 rend bien compte de l'évolution globale du nombre de molécules corrélées.

## 3.2 Détermination à partir de la susceptibilité non-linéaire

Nous avons évalué le nombre de molécules corrélées via  $\chi_T$  la susceptibilité dynamique reliée à une corrélation à trois points.  $\chi_T$  permet aussi d'évaluer la croissance de  $\chi_4$  et il serait dommage de ne pas comparer cette grandeur à  $\chi_3$  qui est l'autre grandeur permettant d'accéder à  $N_{corr}$ . Le lien entre  $\chi_3$  et  $G_4$  passe par une relation fluctuation-dissipation généralisée (1.4.3). Si on admet cette relation,  $\chi_3$  est une bonne mesure directe du nombre de molécules corrélées. Dans une approche de type transition de phase et phénomènes critiques, analogue à celle des verres de spins (voir 1.3.5),  $\chi_3$  est la quantité naturelle à mesurer, puisqu'elle diverge dans les expériences de verres de spins.

Expérimentalement,  $\chi_3$  a l'avantage d'être accessible mais ce type de mesure est difficile puisque les signaux sont faibles. La façon dont l'expérience a été conçue et les circuits électroniques utilisés pour la mesure ont été détaillés au chapitre 2. Nous allons donc présenter ici les résultats de ces mesures, la façon dont on en déduit le nombre de molécules corrélées et l'évolution de ce nombre en température et fréquence. Nous comparerons aussi ces résultats à des prédictions théoriques récentes [73].

### 3.2.1 Résultats des mesures

Après avoir présenté les courants mesurés à l'harmonique 3, nous comparerons différentes techniques de mesure et nous expliquerons la façon dont nous tenons compte des parasites, notamment à basse fréquence [96].

#### 3.2.1.1 Courant à l'harmonique 3

Pour mesurer l'harmonique 3, nous avons utilisé le pont à deux condensateurs présenté au 2.23 (page 113) et le filtre (2.25 page 116). Au paragraphe 2.2.4,

nous avons expliqué que ces deux méthodes permettent de mesurer une tension à l'harmonique 3 :

$$V_{m,ech}(3\omega) = \frac{I_{fin}(3\omega)}{y_{fin}(3\omega) + Y_{fin}(3\omega)} \left[ 1 - \left( \frac{e_{fin}}{e_{epais}} \right)^2 \right] + \frac{z_{fin}Z_{epais} - z_{epais}Z_{fin}}{(z_{fin} + Z_{fin})(z_{epais} + Z_{epais})} V_s(3\omega), \quad (3.13)$$

par exemple pour le pont à deux condensateurs. Les mesures que nous allons présenter ici ont été effectuées avec la source de tension DS360 et des condensateurs de 19 et 41  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ, de surface 3,14  $\text{cm}^2$  contenant du glycérol. Le pont a été équilibré de façon à assurer  $V_m(1\omega, V_s = V_{s,\max} = 14V_{rms}) < 1 \text{ mV}$ , ce qui garantit que les parasites issus de la détection synchrone restent inférieurs à 2  $\mu\text{V}$ . Ici, le rapport  $|z_{fin}/Z_{fin}|$  n'a pas été choisi pour optimiser le signal mesuré, nous avons pris ce rapport égal à 1/9 pour que la tension appliquée en entrée de la détection synchrone, avant la soustraction entre les deux voies soit la plus faible possible.

De la tension mesurée et en négligeant la contribution de la source (son effet est traité au paragraphe suivant), on déduit le courant à l'harmonique 3 issu du condensateur fin :

$$I_{fin}(3\omega) = \frac{V_{m,ech}(3\omega) (y_{fin}(3\omega) + Y_{fin}(3\omega))}{1 - \left( \frac{e_{fin}}{e_{epais}} \right)^2} \quad (3.14)$$

La figure 3.16 présente des courants en fonction de la tension appliquée au condensateur fin. On remarquera que ces courants croissent comme le cube de la tension appliquée et que plus la température est élevée et plus le courant est fort. Ceci est dû au fait que le courant mesuré est proportionnel à  $\omega\chi_3$  avec  $\chi_3$  qui augmente faiblement lorsque la température diminue. La croissance du courant avec la température est donc simplement due à ce facteur  $\omega$ . Remarquons aussi que la phase de ces courants atteint un plateau à forte tension appliquée. A faible tension appliquée, le signal est très chahuté : les effets de la source et de la détection synchrone s'y ajoutent, ce qui nous empêche d'exploiter ces faibles tensions. Cette plage pourra être élargie par la suite en utilisant un amplificateur pour appliquer des tensions plus fortes aux condensateurs.

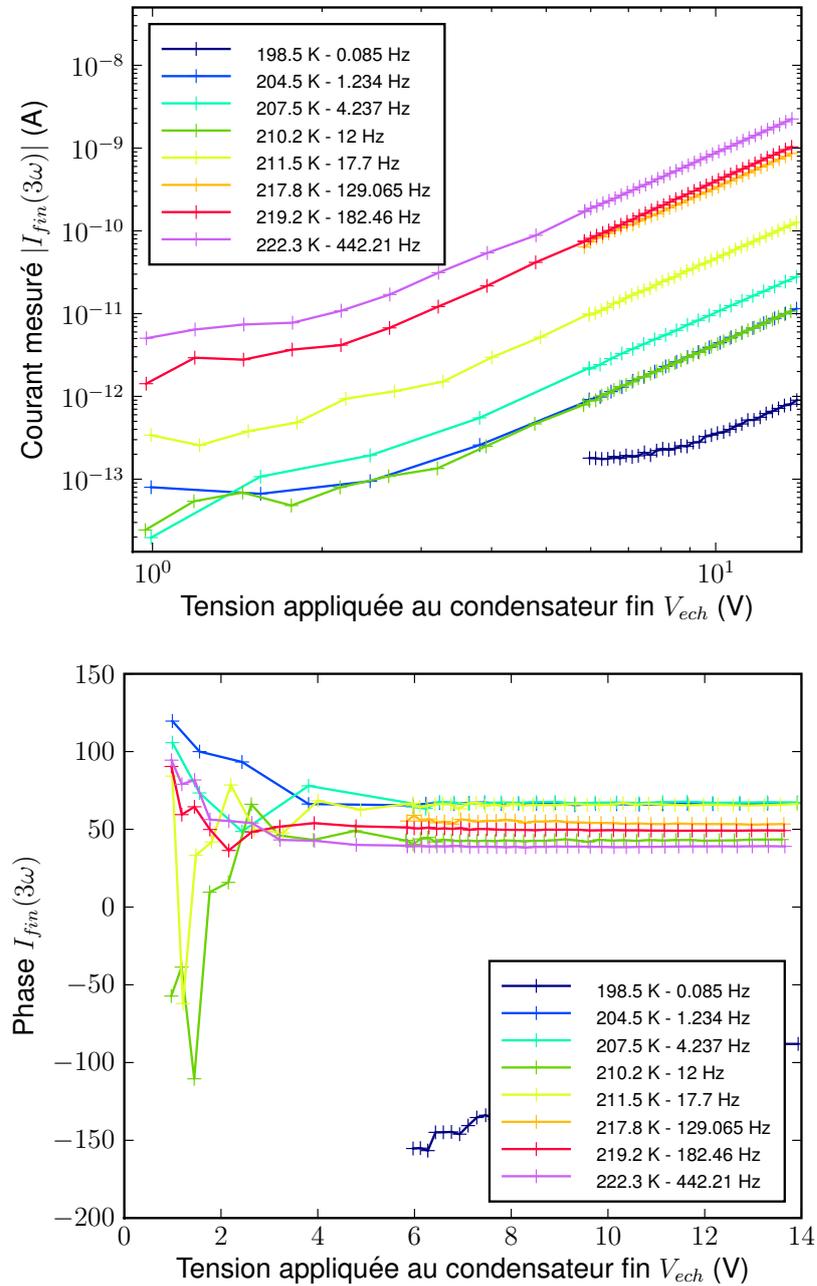


FIGURE 3.16 – Courants mesurés sur l'échantillon fin avec un pont à deux condensateurs sur du glycérol, et phase de ce courant en fonction de la tension appliquée au condensateur. Différentes températures sont présentées ici. Les fréquences choisies pour chaque température correspondent à  $\omega\tau_\alpha = 1/5$ .

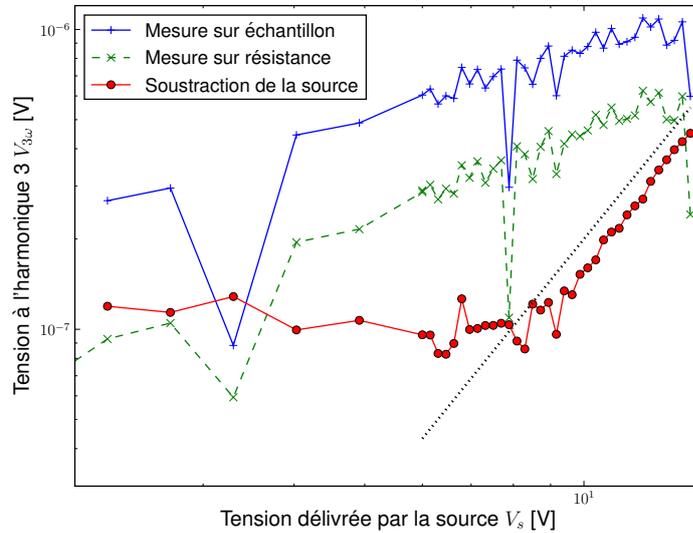


FIGURE 3.17 – Tensions mesurées sur le condensateur épais (bleu) et sur une résistance de même impédance (vert) avec un filtre en double T, à l'harmonique 3. Remarquer que la croissance des deux courbes avec la tension de source est similaire et n'est pas en  $V_s^3$  (droite en noir). En soustrayant les parasites de la source, mesurés grâce à la résistance, on obtient la courbe rouge qui elle croît comme  $V_s^3$ , au moins aux tensions élevées.

### 3.2.1.2 Soustraction des parasites à basse fréquence

Lors des premières mesures que nous avons effectuées à basse fréquence, nous n'avions qu'un seul condensateur ( $60 \mu\text{m}$  d'épaisseur et  $5,5 \text{ cm}^2$  de surface) en fonctionnement et nous utilisons donc un filtre en double T (cf 2.2.3.2 et circuit de mesure figure 2.25). En supposant que le filtre est découplé du pont, la tension mesurée à l'harmonique 3 vaut alors :

$$V_{mes}(3\omega) = \text{Coefficient d'atténuation du filtre}(3\omega) \times (V_s(3\omega) + V_{ech}(3\omega)) \frac{r}{r + Z_{ech}(3\omega)}. \quad (3.15)$$

Au dessus de 10 Hz, les tensions mesurés avec ce filtre croissent bien comme  $V_s^3$ , au moins pour les plus hautes tensions de source. En dessous de 10 Hz, deux phénomènes sont apparus, parfois simultanément. On observe la présence dans les courbes de points où le courant diminue brutalement, accompagnée d'une variation

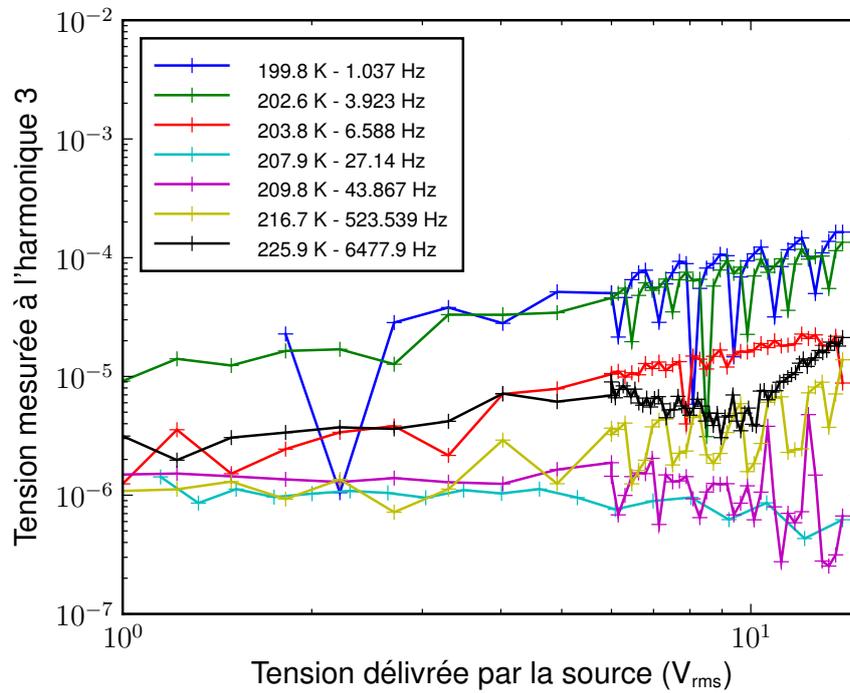


FIGURE 3.18 – Tensions mesurées sur une résistance de même impédance que l'échantillon épais avec un filtre en double T, à l'harmonique 3, pour différentes valeurs de fréquences et les températures correspondantes. Ces parasites sont élevés et très fluctuants pour les basse fréquences, minimaux entre 15 et 200 Hz et augmentent à nouveau pour les hautes fréquences.

toute aussi brutale de la phase. D'autres courbes présentent une croissance du signal mesuré bien inférieur au  $V_s^3$  attendu (voir figure 3.17, où les deux phénomènes sont présents sur la même courbe). A même fréquence et même tension de source ces parasites sont reproductibles.

En remplaçant l'échantillon par une résistance telle que  $R = |Z_{ech}|$  (voir figure 2.25), on peut mesurer la contribution de la source :

$$V_{mes}(3\omega) = \text{Coefficient d'atténuation du filtre}(3\omega) \times V_s(3\omega) \frac{r}{r + R}. \quad (3.16)$$

Le coefficient d'atténuation du filtre ou simplement le rapport  $V_{mes}/V_s$  se mesure en appliquant une tension de source d'amplitude connue à la fréquence de l'harmonique 3 et en mesurant la tension de sortie du circuit à l'harmonique 1. Une mesure effectuée sur une résistance est présentée sur la figure 3.17. En combinant

les équations 3.15 et 3.16, il est alors possible de soustraire les parasites de la source et d'obtenir  $V_{ech}(3\omega)$ . A partir de là, le calcul de  $N_{corr}$  se déroule comme si la source n'intervenait pas dans le signal.

La figure 3.17 montre que cette procédure permet de tenir compte des deux types de parasites dus à la source à basse fréquence : les chutes brutales de tension à 8, 9 et 14 V sont dues à des chutes du parasite de la source à ces tensions et la faible croissance de  $V_{mes}$  est due au fait que le parasite de la source est environ deux fois plus grand que le signal provenant de l'échantillon. La soustraction des parasites permet alors d'accéder au signal physique qui croît alors bien en  $V_s^3$ .

Comme il est montré à la figure 3.18, les parasites de la source sont principalement présents à basse fréquence. Le pont à deux échantillons y est beaucoup moins sensible que le montage avec le filtre en double T (cf paragraphe 2.2.3.2) mais il est possible, si nécessaire, d'utiliser le montage avec le filtre pour mesurer et soustraire ces parasites des mesures effectuées sur le pont puisque nous avons vérifié que ceux-ci ont des valeurs reproductibles en fréquence et en tension.

### 3.2.2 Du signal mesuré à la valeur de $N_{corr}$

Notre montage expérimental nous permet de mesurer le courant à l'harmonique 3 issu de l'échantillon en soustrayant si nécessaire une éventuelle contribution parasite. Ici nous expliquerons comment déduire  $\chi_3$  puis  $N_{corr}$  du courant mesuré et comment il faut tenir compte de la structure locale du glycérol pour évaluer le champ qui lui est réellement appliqué.

#### 3.2.2.1 Calcul de $\chi_3$ à partir du courant mesuré, calcul du nombre de molécules corrélées

Le courant mesuré  $I$  s'exprime, en fonction de la polarisation  $P$  comme :

$$I = -S \frac{dD}{dt} = -\varepsilon_0 S \frac{d}{dt} \left( (1 + \chi_1)E + \frac{1}{4}\chi_3 E^3 \right) \quad (3.17)$$

En posant  $E = E_0 \cos(\omega t)$  alors  $I$  s'écrit :

$$I = -\varepsilon_0 S \omega \left( \left( E_0 + \chi_1 E_0 + \frac{3}{4}\chi_3 E_0^3 \right) \sin(\omega t) + \frac{3}{4}\chi_3 E_0^3 \sin(3\omega t) \right) \quad (3.18)$$

On en déduit finalement la relation entre  $\chi_3$  et le courant à l'harmonique 3 qui va nous permettre de calculer  $\chi_3$  :

$$\chi_3(\omega) = \frac{4iI_{3\omega}}{3\varepsilon_0 S \omega E_0^3} = \frac{4iI_{3\omega} e^3}{3\varepsilon_0 S \omega V_{\text{appliquée}}^3} \quad (3.19)$$

où  $e$  est l'épaisseur du condensateur considéré (le fin en général) et  $V_{\text{appliquée}}$  la tension réellement appliquée à ce condensateur. Ceci permet donc le calcul de  $\chi_3$  à partir de nos mesures.

Les sources d'incertitudes dans ce calcul proviennent essentiellement de la surface  $S$  des condensateurs, de leur épaisseur  $e$  et du rapport  $I_{3\omega}/V_a^3$ .

La surface des miroirs est donnée à 3 % près par le constructeur et la surface des pastilles d'espaceur est connue à quelques pourcents près. La valeur de la surface est la même pour toute une série de mesures effectuées avec les mêmes condensateurs. L'éventuelle erreur commise est donc systématique et peu gênante pour l'étude de la croissance de  $N_{\text{corr}}$ .

L'épaisseur des condensateurs, en revanche est un peu plus difficile à déterminer et varie au cours des expériences à chaque fois que la cellule expérimentale est remontée à température ambiante, notamment pour faire fondre les cristallites de glycérol. L'épaisseur du condensateur peut alors varier de quelques pourcents. Elle peut être déterminée à partir de la capacité à basse fréquence du condensateur :

$$C(\omega \rightarrow 0) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(T) S}{e}. \quad (3.20)$$

Ceci nécessite de bien connaître la capacité à basse fréquence, ce qui est très long à basse température. Nous avons donc ajusté la loi d'Havriliak-Negami [117] sur les mesures linéaires effectuées avant chaque mesure non-linéaire. Appliquée à l'impédance  $Z$  de l'échantillon, la loi s'écrit :

$$Z = C(\omega = 0) + \frac{C(0) - C(\infty)}{(1 + (i\omega t)^\alpha)^\beta}. \quad (3.21)$$

Il est ainsi possible d'accéder à  $C(0)$  avec une précision d'environ 2 à 3 %.

Pour calculer  $I_{3\omega}/V_s^3$ , nous avons ajusté une loi en  $aV_s^3$  sur les points à hautes tensions des courbes qui donnent le courant en fonction de la tension appliquée. Selon le niveau de parasites présents dans le signal, nous avons utilisé une plage de tension plus ou moins large.

De toutes ces incertitudes sur  $\chi_3$ , ce sont celles sur l'épaisseur, qui interviennent au cube dans l'équation et sur la valeur de  $I_{3\omega}/V_s^3$  qui sont les plus importantes. Nous le verrons par la suite, la courbe  $N_{corr}(T)$  croît d'environ 3 % par kelvin, ce qui rend nécessaire un bon niveau de précision sur les points mesurés.

A partir de ces relations et de celle proposée par Biroli et Bouchaud [2] (voir paragraphe 1.4.3),  $\chi_3 = \Delta\chi_1^2/(k_B T) N_{corr} H(\omega\tau)$ , on peut relier le nombre de molécules corrélées à notre mesure :

$$N_{corr} H(\omega\tau) = \frac{-4i}{3\varepsilon_0 S_{fin}} \frac{e_{fin}^3}{(\Delta\varepsilon(T))^2} \frac{k_B T}{a^3} \frac{I_f(3\omega)}{\omega (V_{appl}(1\omega))^3} \quad (3.22)$$

avec  $a$  le volume moléculaire, que nous avons calculé à partir de mesures de densité [97] en fonction de la température : densité = Masse molaire/ $(N_A a^3 \rho_0)$ , avec  $\rho_0$  la densité de l'eau,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $V_{appl}$  la tension appliquée au condensateur fin. Nous avons remplacé  $\Delta\chi_1$  présent dans la formule 1.33 par  $\Delta\varepsilon(T) = \varepsilon(\omega = 0, T) - \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$  parce que cette donnée, accessible expérimentalement permet de s'affranchir des degrés de liberté très rapides qui entrent dans  $\varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$  qui ne sont pas significatifs ici. C'est cette relation que nous avons utilisée pour calculer le nombre de molécules corrélées dont les variations sont présentées au paragraphe 3.2.3.

### 3.2.2.2 Structure du glycérol et champ local

Dans le calcul du nombre de molécules corrélées, c'est le champ électrique microscopique appliqué aux molécules qui intervient. Nous avons voulu évaluer ce champ électrique local dans le glycérol et le relier au champ appliqué au diélectrique. Avec un composé ne formant pas de liaisons hydrogène, un tel calcul est simple mais ici il va falloir tenir compte de la structure du glycérol comme nous allons le montrer ici.

La relation la plus simple dans les diélectriques exprime le champ local ainsi :

$$E_{local} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E_{appl}, \quad (3.23)$$

ce qui donne  $E_{local} \approx 20E_{appl}$  pour le glycérol à température ambiante, avec  $E_{appl}$  le champ appliqué aux bornes du condensateur. Mais cette relation n'est vraie que dans le cas particulier d'un réseau cubique en phase solide (pour des raisons de symétrie) et à condition de négliger les interactions dipolaires à courte portée.

Ce n'est donc pas du tout le cas pour le glycérol surfondu et il va donc falloir s'intéresser à des modèles plus proches de notre situation.

On peut choisir de mener le calcul à partir de la sphère de Lorentz, en plaçant une molécule au centre d'une sphère de rayon  $a$ . Le rayon  $a$  de la sphère est choisi assez grand pour pouvoir traiter l'extérieur de la sphère comme un milieu continu ayant les propriétés macroscopiques du diélectrique. L'intérieur de la sphère sera au contraire traité comme un milieu discret.

Dans le cas d'une molécule sphérique, les travaux d'Onsager [122] permettent de tenir compte du moment dipolaire permanent et plus seulement de celui induit par la polarisabilité. Dans son modèle, la sphère ne contient qu'une seule molécule de polarisabilité isotrope et les seules interactions prises en compte sont celles à longue portée, c'est-à-dire les interactions dipôle-dipôle. Dans ce cas, le champ local appliqué à la molécule située au centre de la sphère est dû à deux effets. Si on ôte la molécule par la pensée, le diélectrique autour va appliquer un champ sur la sphère vide puisque le matériau dans la sphère (le vide) sera différent du reste du milieu. Ce champ de cavité vaut  $G = 3\varepsilon E_{appl}/(2\varepsilon + 1)$ . Si la molécule est replacée au centre de la sphère, le fait d'introduire un dipôle va influencer sur les moments dipolaires des molécules du milieu autour, qui vont réagir et à leur tour modifier le champ local ressenti par la molécule de la sphère. Ce champ de réaction vaut

$$R = \frac{2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\bar{m}}{a^3} \quad (3.24)$$

avec  $a$  la taille d'une molécule de glycérol et  $\bar{m}$  le moment dipolaire moyen. En négligeant les effets dus à la polarisabilité devant celui du moment dipolaire permanent  $\mu$ , ce qui est réaliste pour une molécule ayant un fort moment dipolaire comme le glycérol, le moment  $m$  n'est dû qu'à ce moment permanent  $\mu$ . Sa valeur moyenne est alors obtenue en calculant l'énergie associée ( $-\mu E_{local}$ ) et en minimisant celle-ci. On trouve

$$\bar{m} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2 E}{3k_B T} \quad (3.25)$$

et le champ électrique local s'en déduit :

$$E_{local} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \left( 1 + \frac{2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{1}{a^3} \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) E_{appl}. \quad (3.26)$$

Dans cette expression le deuxième terme est négligeable. Le champ local ressenti par une molécule vaut dans ce modèle :  $E_{local} = 3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)E_{appl}$ . Ce modèle permet

alors de calculer la constante diélectrique à partir de données telles que la densité  $N_0$  de dipôles et le moment dipolaire  $\mu$  :

$$\varepsilon - 1 = \frac{N_0 \overline{m}}{\varepsilon_0 E} = \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T \varepsilon_0} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}. \quad (3.27)$$

Cette expression permet de mettre en évidence la relation entre  $\varepsilon$  et le champ électrique local ressenti par un dipôle :

$$\varepsilon - 1 = \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T \varepsilon_0} \frac{E_{local}}{E_{appl}}. \quad (3.28)$$

Cette expression, toujours valable, va nous permettre de nous appuyer sur les modèles donnant  $\varepsilon$  pour en déduire le champ local.

Dans le cas du glycérol ou de l'eau, molécule plus simple, abondamment étudiée, et formant aussi des liaisons hydrogène, placer une seule molécule dans la sphère de Lorentz ne suffit pas pour modéliser le comportement [122]. Autour d'une molécule donnée, de tels liquides sont très fortement organisés, à cause des liaisons hydrogène, mais cet ordre est très localisé et disparaît très vite avec la distance. Le modèle de dipôles libres ne suffit donc pas et il faut tenir compte des interactions à courte portée entre les premiers voisins. Dans ce cas,  $\mu^2$  doit être remplacé par la valeur moyenne (thermique) du carré du moment dipolaire  $\overline{m^2}$ . Cette valeur doit être calculée à champ nul et on fixe alors le moment du dipôle central à la valeur  $\mu$ . Ce moment induit alors une polarisation  $\mu^2$  des dipôles autour de ce moment central. Dans ce cas  $\overline{m^2} = \overline{\mu\mu^*} = \mu\mu^*$  car dans le liquide la valeur moyenne porte sur les directions de  $\mu$  qui sont toutes équivalentes à champ nul. Dans ce cas, que vaut  $\mu^*$  ? On peut se convaincre que  $\mu^*$  est la somme du moment du dipôle central et des moments des plus proches voisins [122]. Si  $z$  est le nombre de plus proches voisins, la somme des moments vaut  $\mu z \overline{\cos \gamma}$  où  $\gamma$  est l'angle entre le dipôle central et ses premiers voisins. Ceci est valable au premier ordre, c'est-à-dire pour une réponse linéaire en champ. Pour l'ordre suivant, il faudrait tenir compte des interactions entre seconds voisins. Au premier ordre donc, ce calcul dû à Kirkwood [122] donne une expression de  $\varepsilon$  dont on déduit le champ local :

$$E_{local} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} (1 + z \overline{\cos \gamma}) E_{appl}. \quad (3.29)$$

Dans l'eau [134, 135] (voir figure 3.19), qui a été plus abondamment étudiée que le glycérol, la structure locale du liquide est celle de la glace où chaque plus proche voisin du dipôle central peut prendre trois positions différentes. Dans ce cas, le facteur  $z \overline{\cos \gamma}$  vaut  $4/3$ .

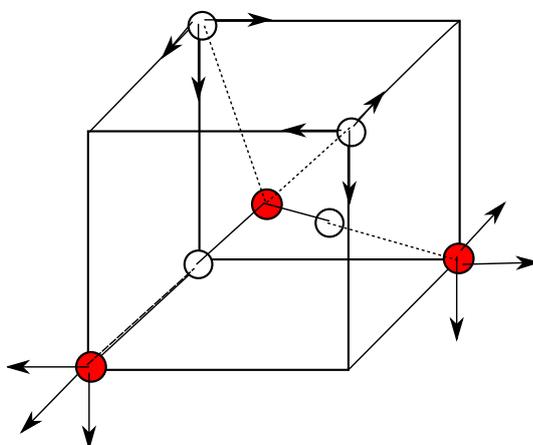


FIGURE 3.19 – Structure locale de l'eau : une molécule d'eau est entourée de quatre voisines. Les atomes rouges sont les atomes d'oxygène, les blancs ceux d'hydrogène. Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène. Les flèches aux coins du cube indiquent les directions possibles d'orientation des voisines quand la molécule centrale est fixe. D'après [122]

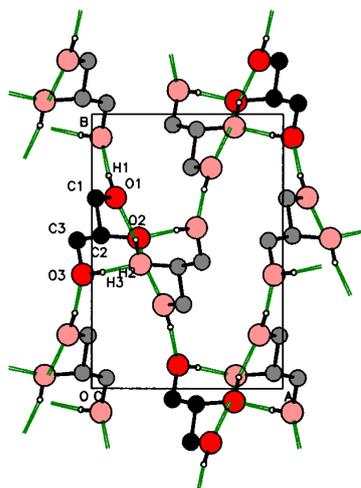


FIGURE 3.20 – Structure locale projetée du glycérol cristallin. Les numéros indiquent les atomes de la molécule de référence. Les atomes de carbone sont en noir ou gris (pour différencier les molécules), ceux d'oxygène en rouge ou rose et ceux d'hydrogène en blanc. Les liaisons hydrogène sont en vert. D'après [136]

Pour le glycérol cristallin, la structure locale est, nous l'avons vu, plus compliquée, orthorhombique, avec 4 molécules de glycérol  $C_3O_3H_8$  par cellule primitive (voir figure 3.20) [99, 100, 136, 137]. Dans le cristal, chaque dipôle a quatre voisins et  $z\overline{\cos\gamma} \approx 4/3$ . Dans le liquide surfondu, des simulations ont montré [99] qu'un dipôle aura plutôt 4,5 voisins. Mais comme nous voulons essentiellement obtenir un ordre de grandeur indicatif du champ local, il suffira de considérer la structure du cristal pour obtenir une valeur suffisamment précise. Dans ce cas, on trouve pour le glycérol à température ambiante  $E_{local} \approx 3,5 E_{appl}$ , ce qui représente une correction importante par rapport au  $20 E_{appl}$  calculé à partir de l'équation simple 3.23.

Ce calcul peut être poussé un ordre plus loin, ce qui a été fait par Booth [138]. Il s'agit d'un modèle statique de l'eau, liquide non surfondu mais qui peut s'appliquer au glycérol surfondu sous champ alternatif à une correction près. Le calcul de Booth nous donne :

$$\varepsilon - 1 = \frac{N_0\mu(1 + z\overline{\cos\gamma})}{\varepsilon_0 A E_{local}} L\left(\frac{\mu E_{local} A}{2k_B T}\right) \quad (3.30)$$

avec  $L$  la fonction de Langevin ( $L(x) = \coth(x) - 1/x$ ) et  $A$  le terme géométrique analogue à  $(1 + z\overline{\cos\gamma})$  mais calculé sur les seconds voisins, qu'il faudrait évaluer à partir de la structure cristalline. De cette expression on peut déduire le champ local dans l'eau, qui est la valeur à fréquence nulle et sans corrélation. De façon analogue, on pourrait déduire, au moins à cet ordre, la valeur du champ local dans le glycérol en résolvant l'équation 3.30 avec la valeur de  $z\overline{\cos\gamma}$  que nous avons évaluée. La difficulté réside dans l'évaluation de  $A$  pour laquelle il faudrait peut-être se baser sur des simulations de la structure du glycérol, dans le cristal et surtout dans le liquide surfondu.

Les résultats sur le calcul du champ électrique local présentés ici ne sont encore qu'une première approche. Les paramètres géométriques n'ont pas encore été précisément déduits de la structure du liquide surfondu, mais ce serait un développement possible. Néanmoins, on peut dans un premier temps considérer la relation 3.29 comme donnant une première approximation intéressante du champ électrique local, directement proportionnel au champ appliqué au diélectrique avec un coefficient de proportionnalité de l'ordre de 3,5 à température ambiante. Le résultat central ici est cette proportionnalité, qui nous a permis dans toutes nos équations de conserver  $E_{appl}$  au lieu d'utiliser  $E_{local}$ . Bien sûr, le coefficient joue au carré dans l'expression du nombre de molécules corrélées mais c'est la croissance de ce nombre qui nous intéresse et elle n'est pas affectée par ce coefficient de proportionnalité. De plus, la relation 3.30 indique que le rapport entre champ local et champ appliqué ne dépend que faiblement de la température, essentiellement via

les variations de la structure et des angles entre voisins avec la température. Nous l'avons déjà discuté, de telles variations sont faibles au passage de la transition vitreuse.

### 3.2.3 Evolution de $\chi_3$ en température et en fréquence

Aux paragraphes précédents, nous avons expliqué comment extraire la susceptibilité non-linéaire des mesures de  $I(3\omega)$  et calculer la quantité  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$ , le nombre de molécules corrélées. Nous présenterons ici les résultats obtenus : les études de variations en fréquence à température fixée ont permis de déterminer la position du maximum et de caractériser la forme des courbes. Nous avons alors pu étudier la forme des courbes en température et ainsi montrer que le nombre de molécules corrélées croît bien près de la transition vitreuse.

#### 3.2.3.1 Evolutions en fréquence, comparaison avec différents modèles

Nous avons effectué des mesures à différentes fréquences pour cinq températures espacées régulièrement entre 194 et 225,3 K. Ces mesures ont deux buts : d'une part, savoir précisément à quelle valeur de  $\omega\tau_\alpha$ , en fréquence, se situe le maximum de  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$ . En effet, les prévisions théoriques donnent le maximum autour de  $\omega\tau_\alpha \approx 1$  [2, 73], sans pouvoir être plus précises. D'autre part, des prédictions théoriques ont été faites récemment [73] et bien que plus ou moins précises selon les zones étudiées en fréquence, nous avons voulu obtenir la forme précise des courbes  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  de façon à pouvoir établir des comparaisons.

**Evolution en fréquence** Les valeurs de  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  en module et en phase sont présentées à la figure 3.21 en fonction de la fréquence, à cinq températures pour lesquelles nous avons étudié en détail la forme des courbes en fréquence.

Le module de  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  a globalement la forme attendue. Le maximum de  $N_{corr} H(\omega\tau_\alpha)$  se situe à  $\omega\tau_\alpha \cong 1/5$ , avec  $\tau_\alpha = 1/f_\alpha$  obtenu au maximum de  $\varepsilon''(f)$ , ce qui est compatible avec les prévisions théoriques. A basse fréquence les courbes atterrissent sur un plateau. A haute fréquence, la décroissance semble suivre une loi de puissance, dont nous avons pu déterminer l'exposant pour 210,2 K,

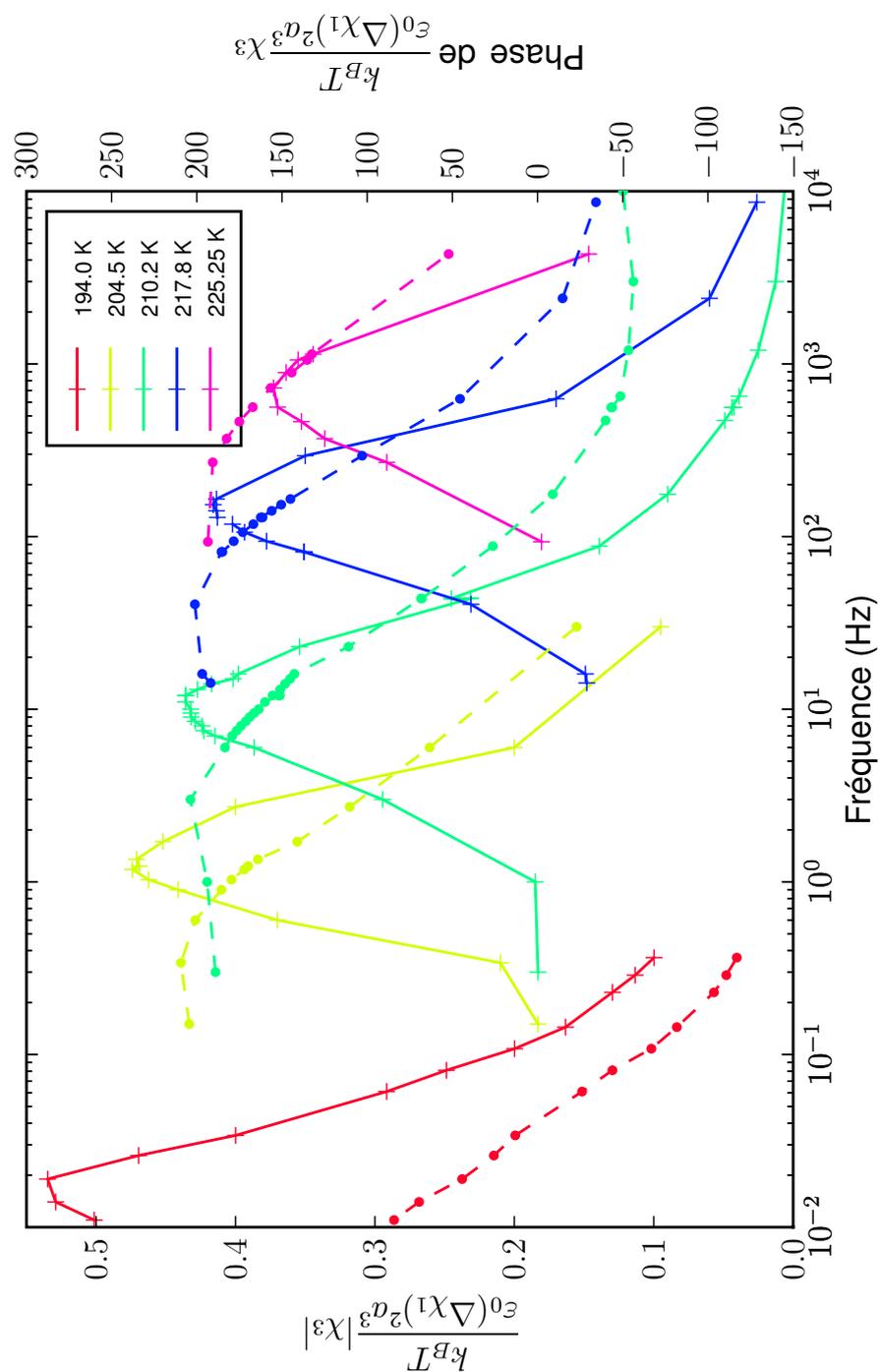


FIGURE 3.21 – Evolution de  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$  sur le glycérol en fonction de la fréquence pour 5 températures différentes. Les courbes reliées par les traits pleins correspondent à l'amplitude et celles reliées par les traits pointillés correspondent à la phase.

qui vaut  $-0,65 \pm 0,04$ . Pour les autres températures, nous avons encore trop peu de points pour mesurer précisément un exposant, mais leur étude et celle de leur évolution en température serait particulièrement intéressante. La phase passe de  $200^\circ$  environ à basse fréquence à  $-60^\circ$  à haute fréquence, entre  $0,1 f_\alpha$  et  $10 f_\alpha$ . A très haute fréquence, elle remonte légèrement mais ces résultats restent à confirmer, le très faible signal mesuré à ces fréquences rendant la valeur de la phase peu précise.

En normalisant les courbes par le maximum de l'amplitude pour le module et en utilisant  $f/f_\alpha$  en abscisse, nous avons pu les superposer (voir figure 3.22) en amplitude et en phase. La superposition est très bonne pour les quatre températures les plus basses (194,0 K, 204,45 K, 210,2 K et 217,8 K), moins bonne pour la température la plus élevée (225,3 K) : le maximum de la courbe à haute température est décalé vers les basses fréquences, et ce décalage se retrouve sur la phase, qui est décalée d'environ  $15^\circ$ . Ceci peut s'expliquer si on admet que  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$  est la combinaison de deux termes : un terme que l'on pourrait qualifier de « trivial », qui n'augmente pas à la transition vitreuse et est dû à des effets de saturation des dipôles (cf. 1.2.2.4), et un terme dû aux corrélations et qui lui devrait augmenter à basse température et présenter la propriété de superposition temps-température. Dans notre cas le terme dû aux corrélations n'est pas si grand qu'il masque complètement les effets de l'autre terme à haute température.

### Effets d'échauffement et comparaison avec un modèle phénoménologique

Dans le paragraphe 2.3.5, nous avons présenté deux modèles d'échauffement du diélectrique sous l'effet des forts champs électriques appliqués. Nous allons ici nous intéresser tout particulièrement au modèle d'échauffement présenté par Richert *et al.* [30, 31, 109] pour la susceptibilité linéaire et que nous avons développé pour pouvoir prédire la contribution de cet échauffement à la susceptibilité non-linéaire.

A partir des équations obtenues au paragraphe 2.3.5, nous avons calculé numériquement les contributions à l'harmonique 3 de cet effet d'échauffement, mais aussi celles en considérant un échauffement homogène comme présenté partie 2.3.5.

Sur la figure 3.23 [112], nous comparons le nombre de molécules corrélées issu de nos mesures à 210,2 K avec les échauffements homogène et inhomogène calculés à la même température. Les calculs d'échauffement présentés ici donnent en fait des limites supérieures des effets d'échauffement, en particulier à haute fréquence, parce que le temps de relaxation fini des molécules les empêche de suivre instantanément les oscillations de la température. L'amplitude et la phase sont présentées. On

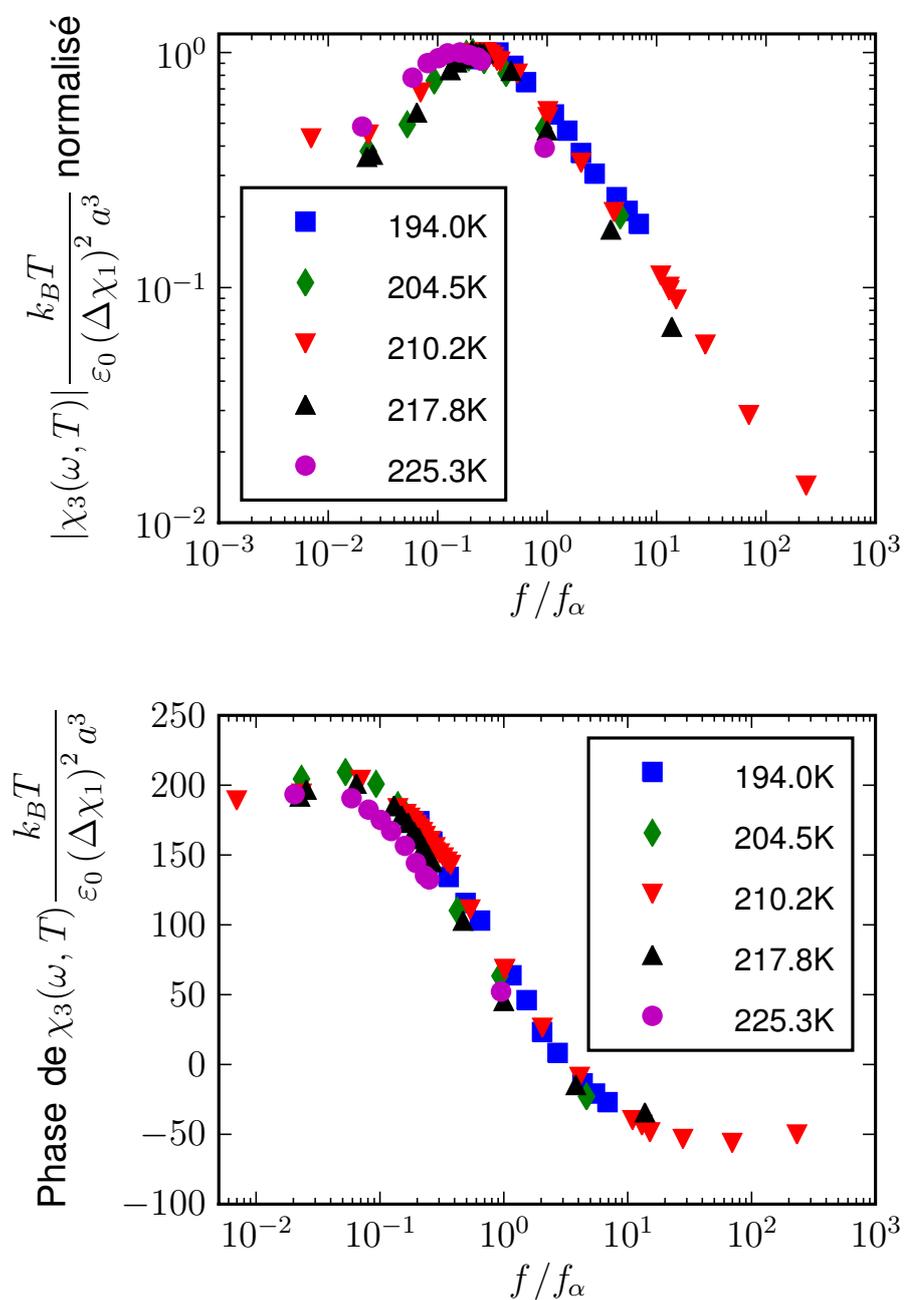


FIGURE 3.22 – Courbes présentant l’amplitude de  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  et sa phase, obtenues à partir de la figure 3.21, superposées en normalisant les amplitudes par les maxima et les fréquences par  $f_\alpha(T)$ . Les courbes se superposent d’autant mieux que les températures sont basses.

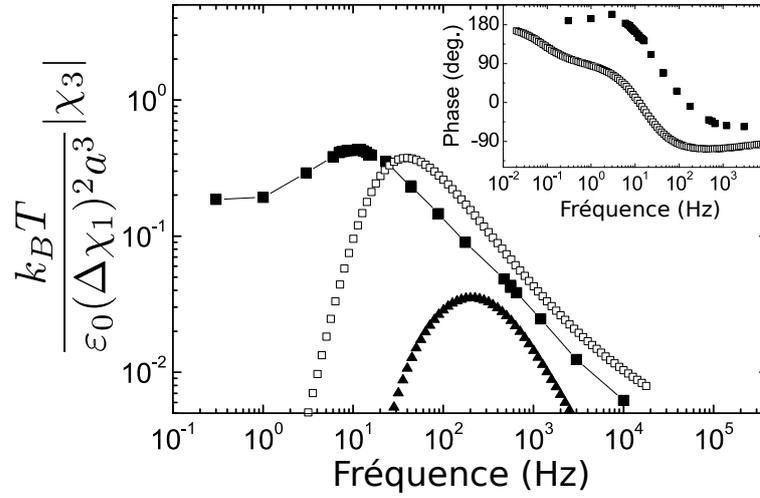


FIGURE 3.23 – Quantité mesurée  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T/(\varepsilon_0 \Delta\chi_1^2 a^3)$  à 210,3 K (carrés pleins) en fonction de la fréquence. En triangles pleins, contribution de l’effet de chauffage homogène. En carrés ouverts, contribution pour le modèle d’échauffement hétérogène. Dans l’insert, nous avons représenté les phases avec les mêmes conventions. D’après [112]

constate que l’effet de l’échauffement homogène présente, comme nos mesures, un pic mais d’amplitude beaucoup plus faible que ce que nous déduisons de nos mesures et dont le maximum se situe à une fréquence environ 25 fois plus élevée que pour  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T/(\varepsilon_0 \Delta\chi_1^2 a^3)$ .

Pour l’échauffement hétérogène, notre calcul montre que celui-ci a une amplitude comparable à  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T/(\varepsilon_0 \Delta\chi_1^2 a^3)$ , mais là aussi le maximum est décalé d’un facteur 4 environ vers les hautes fréquences. En effet, ce modèle prévoit le même phénomène à l’harmonique 3 que pour la mesure linéaire, c’est à dire un accroissement de l’amplitude sous champ fort pour des fréquences proche de  $f_\alpha$  (voir 1.2.2.4 et [30, 31, 109]), alors que ce que nous mesurons et ce que les prévisions théoriques qui seront développées par la suite annoncent, c’est plutôt un pic pour  $f < f_\alpha$ . Si on s’intéresse à la phase, on constate que le domaine de variation est le même pour le signal mesuré et pour les calculs d’échauffement, mais que la descente de la phase se fait à une fréquence environ 10 fois plus faible pour les calculs d’échauffement que pour notre mesure.

De ces courbes, on peut déduire que la contribution de l’échauffement hétérogène est négligeable à  $f_\alpha/5$  qui est la zone où notre mesure donne le maximum d’amplitude et dans laquelle nous avons suivi la croissance de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T/(\varepsilon_0 \Delta\chi_1^2 a^3)$ .

Il est donc possible d'affirmer que cet effet d'échauffement des hétérogénéités dynamiques est négligeable dans la courbe de croissance de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T / (\varepsilon_0 \Delta \chi_1^2 a^3)$  présentée figure 3.27, et donc que la croissance du nombre de molécules corrélées mesurée est due à d'autres phénomènes, comme les corrélations à la transition vitreuse.

Ce modèle phénoménologique d'échauffement des hétérogénéités dynamiques donne une très bonne évaluation des effets non-linéaires des forts champs appliqués sur la réponse à  $1\omega$ . Il ne permet par contre pas de rendre compte correctement des effets non-linéaires à  $3\omega$ , Il faut donc adopter une approche plus théorique pour prédire l'évolution de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T / (\varepsilon_0 \Delta \chi_1^2 a^3)$ , et c'est ce que nous allons présenter ici.

**Comparaison avec des prédictions théoriques** Des travaux théoriques récents par Tarzia *et al.* [73] prédisent les variations en température et fréquence de  $\chi_3$ . Nous présenterons ici les conclusions établies pour les variations en fréquence. Nous commencerons par présenter les prédictions théoriques qui nécessitent le moins d'hypothèses, c'est à dire celles à basse fréquence, puis des prévisions plus précises, notamment sur le lien entre  $\chi_3$  et  $\chi_T$  et sur l'évolution haute fréquence de  $\chi_3$  qui nécessitent, elles, de se placer dans le cadre de la MCT.

Pour calculer la valeur de  $\chi_3$  à basse fréquence, une hypothèse nécessaire est la superposition temps-température sur  $\chi_1$ , qui, nous l'avons vu, est assez bien vérifiée, puisque nos courbes en fréquence s'ajustent sur une seule courbe lorsqu'elles sont convenablement normalisées. Une autre hypothèse est l'existence d'une relation fluctuation-dissipation entre  $G_4$ , la fonction de corrélation à quatre points définie au 1.4.2 et  $\chi_3$ , ce qui ne paraît pas choquant à basse fréquence, le système réagissant beaucoup plus vite que n'évolue le champ, il est comme à l'équilibre en présence d'un champ constant, on peut donc supposer qu'il existe une relation fluctuation-dissipation généralisée.

Sous ces hypothèses  $\chi_3$  à fréquence nulle vaut :

$$\chi_3(\omega \rightarrow 0) = \kappa \frac{d\chi_1(\omega = 0)}{dT} \quad (3.31)$$

où  $\kappa$  est issu du premier terme du développement en champ de la température critique  $T_c$  dans la théorie de couplage de mode. Pour être plus précis, la température critique de la MCT,  $T_c$ , dépend légèrement du champ électrique appliqué à l'échantillon à bas champ :  $T_c = T_c^{E=0} + \kappa E^2$  et cette hypothèse, est nécessaire pour relier la dérivée de  $\chi_1$  par rapport au champ, à celle par rapport à la température

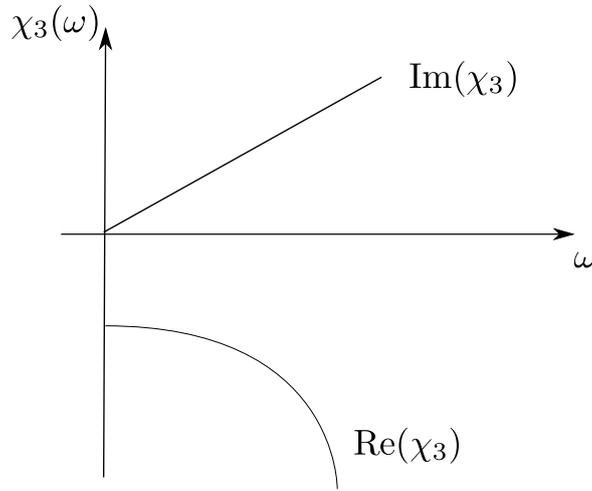


FIGURE 3.24 – Comportement prévu en fréquence de  $\chi_3(\omega)$  pour les basses fréquences. La partie réelle est négative et décroît comme le carré de  $\omega$ , la partie imaginaire croît linéairement avec  $\omega$ . Ces résultats sont établis sans avoir besoin de la MCT, en supposant la superposition temps-température et l'existence d'une relation fluctuation dissipation généralisée. D'après [73]

qui est accessible expérimentalement. De l'équation 3.31 et des propriétés de  $\chi_1$  qui est toujours réel à fréquence nulle, on déduit que  $\chi_3(\omega \rightarrow 0)$  est réel et négatif. On pourrait le mesurer avec un champ statique et ce serait alors le terme de saturation de la polarisation. Sur nos courbes, à la figure 3.26, on retrouve ce comportement avec une partie imaginaire qui tend vers zéro à basse fréquence et une partie réelle négative.

Il est aussi possible de calculer la façon dont  $\chi_3$  varie à basse fréquence, c'est à dire pour  $\omega\tau \ll 1$ . Le calcul est un peu plus long que pour la fréquence nulle mais il ne nécessite pas d'hypothèses supplémentaires. Les auteurs de [73] obtiennent alors :

$$\begin{cases} \Re(\chi_3(\omega \rightarrow 0)) \approx \kappa \frac{d}{dT} \left( \chi_1(0) - \frac{4C}{T} \tau_\alpha^2 \omega^2 \right) \\ \Im(\chi_3(\omega \rightarrow 0)) \approx \kappa \frac{d}{dT} \frac{2\omega\tau_\alpha B}{T} \end{cases} \quad (3.32)$$

On a donc le comportement indiqué figure 3.24, les valeurs de  $B$  et  $C$ , qui sont des constantes, peuvent éventuellement être calculées. Ce comportement peut se comparer à celui de nos données figure 3.26. Pour la partie réelle, la courbe part bien d'une valeur négative et décroît ensuite, mais là encore, nous avons trop peu

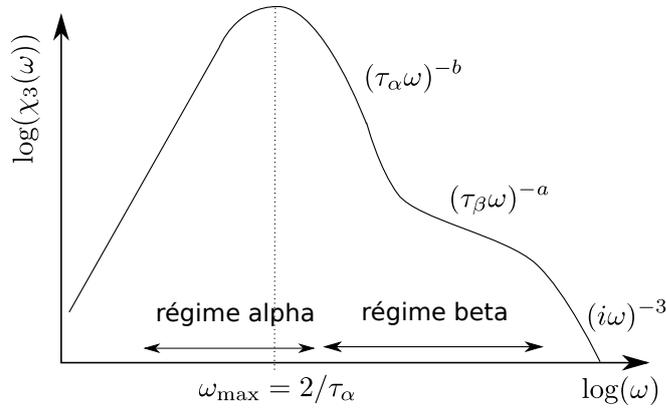


FIGURE 3.25 – Comportement prévu en fréquence de  $\log(|\chi_3|)$ . On retrouve le pic  $\alpha$  prévu à  $1/(2\tau_\alpha)$  par la MCT et les deux décroissances en loi de puissance correspondant aux régimes  $\alpha$  et  $\beta$ . La troisième loi de puissance à très haute fréquence en  $1/(i\omega)^{-3}$  correspond aux dipôles isolés. D’après [73]

de points à basse fréquence pour pouvoir déterminer précisément la forme de la courbe et savoir si la décroissance est bien en  $\omega^2$ . Pour la partie imaginaire, il est moins facile de comparer : à très basse fréquence, elle décroît au lieu de croître, puis elle croît à nouveau quasi-linéairement. Un autre phénomène se rajoute peut-être aux corrélations considérées par Tarzia *et al.* [73] : celles-ci sont sensées diverger lorsque la température baisse, mais dans ces zones à basse fréquence leurs valeurs restent faibles. La mesure, dans ce cas, peut devenir sensible à d’autres effets, plus triviaux. Des calculs de la partie statique de  $\chi_3$  ont été effectuées [139] à partir des interactions entre dipôles, du champ local et des corrélations entre proches voisins. Ces calculs, qui n’ont pas été effectués dans le cas spécifique du glycérol, montrent que la susceptibilité statique non-linéaire triviale est non nulle et peut donc contribuer à nos mesures en s’ajoutant de façon complexe au signal dû aux corrélations dynamiques.

À basse fréquence, pour  $\omega\tau \ll 1$ , on peut obtenir une relation entre la susceptibilité linéaire et  $\chi_3$  :

$$\chi_3(\omega) \approx \kappa \frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T}. \quad (3.33)$$

Nous reviendrons sur cette relation et la comparaison qu’elle permet entre les deux mesures que nous avons effectuées au 3.3.

Au delà de  $\omega\tau \ll 1$ , les hypothèses précédentes ne suffisent plus et les calculs ont été menés dans le cadre de la théorie de couplage de modes (MCT). Le

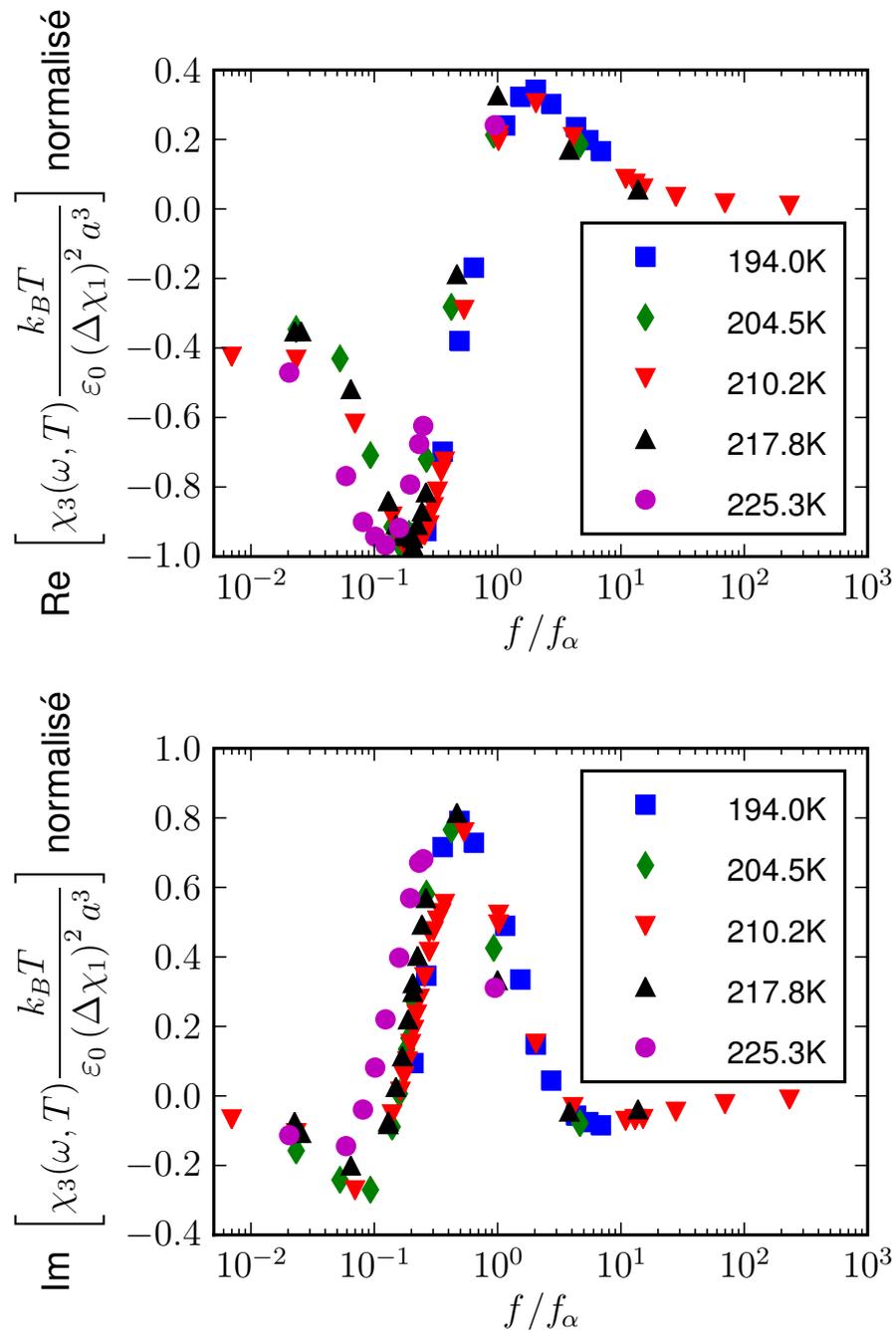


FIGURE 3.26 – Comportement en fréquence des parties réelles et imaginaires de  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$ , normalisées par rapport au maximum de  $|k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 \Delta \chi_1^2 a^3)|$  et tracées en fonction de  $f/f_\alpha$ .

maximum de  $\chi_3$  en fréquence est attendu pour  $\omega = 1/(2\tau_\alpha)$ , et ceci est dû aux hypothèses de la théorie de couplage de mode. Près de  $T_g$ , cette théorie n'est plus valable et c'est certainement ce qui explique que notre maximum soit à  $\omega\tau \approx 1/5$ . A plus haute fréquence, le module de  $\chi_3$  diminue selon une première loi de puissance, qui correspond au régime  $\alpha$  et s'exprime ainsi d'après [73] :

$$\chi_3 \propto \frac{1}{\sqrt{T - T_c}^{(b-a)/a}} (\tau_\alpha \omega)^{-b} \quad (3.34)$$

où  $b$  est l'exposant critique de ce régime dans la MCT et  $T_c$  la température critique de la MCT. Cette équation est valable dans le régime de haute température, à l'approche de la transition MCT. On peut par contre supposer que  $\chi_3 \propto (\tau_\alpha \omega)^{-b}$  doit être toujours vrai à plus basse température.  $b$  a déjà pu être mesuré à partir de données linéaires [19] et donne 0,6. Pour  $\chi_3$  l'exposant mesuré à 210,2 K donne  $0,65 \pm 0,04$ . Les valeurs préliminaires que nous obtenons sont donc tout à fait compatibles avec les valeurs annoncées pour le régime MCT.

Une seconde loi de puissance correspond au régime  $\beta$  :

$$\chi_3 \propto \frac{1}{\sqrt{T - T_c}} (\tau_\beta \omega)^{-a} \quad (3.35)$$

où, de même que pour  $b$ ,  $a$  est l'exposant critique associé au régime  $\beta$  dans la théorie MCT. La troisième loi de puissance,  $\chi_3 \propto (i\omega)^{-3}$  est celle des dipôles indépendants à haute fréquence. Ces deux domaines ne sont malheureusement pas encore accessibles dans nos mesures, et ce d'autant plus que l'aile  $\beta$  est particulièrement faible dans le glycérol. Cette allure générale de  $\chi_3(\omega)$  prévue par la MCT est représentée à la figure 3.25.

### 3.2.3.2 Evolution en température

**Comparaison avec des prédictions théoriques** L'article [73] prévoit comment doit croître  $|N_{3,\max}|(T) = \max_{\omega} \{ |\chi_3(\omega, T)| k_B T / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3) \}$  :

$$|N_{3,\max}|(T) \propto T |\chi_{T,\max}|. \quad (3.36)$$

Cette relation reste vraie au delà de la théorie MCT, même à basse température, tant que la superposition temps-température reste vérifiée. Cette relation est basée sur le calcul des parties singulières de  $\chi_3$ , c'est à dire celles qui divergent lorsque  $N_{corr}$  diverge, les autres termes apparaissant dans le calcul ne divergeant pas et étant donc négligeables dès que  $\chi_3$  est assez grand. En pratique dans notre cas, nous

sommes proches de la limite entre deux régimes : le scaling relativement bon de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T / (\varepsilon_0 \Delta \chi_1^2 a^3)$  en fonction de la fréquence pour différentes températures montre que la partie singulière domine l'autre mais les imperfections de ce scaling montrent que les autres termes ne sont pas totalement négligeables. Cette contribution des autres termes n'ayant pas pu être calculée, la position et l'évolution du maximum de  $\chi_3$  ou de  $N_{corr}$  données par le calcul restent indicatives et peuvent (comme c'est le cas ici) ne pas rendre totalement compte des données expérimentales. Puisque  $\chi_3$  est censé croître comme  $\chi_T$ , la comparaison entre les deux sera présentée au 3.3.

**Résultats expérimentaux** La figure 3.27 présente  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$  mesuré là où il est maximum en fréquence (à  $\omega \tau_\alpha = 1/5$ ) en fonction de la température. On constate bien que le nombre de molécules corrélées croît lorsque la température diminue. Ceci confirme qu'il y a peut-être un comportement critique sous-jacent à la transition vitreuse, puisque pour la première fois, on voit croître la quantité analogue à la susceptibilité non-linéaire des verres de spins. Néanmoins, cette croissance n'est pas une divergence. Il n'y a pas de raisons physiques pour que le nombre de molécules corrélées diverge à  $T_g$  et nous sommes donc encore loin de toute température à laquelle pourrait se produire un phénomène critique : cette température pourrait être  $T_K$  par exemple, mais elle n'est pas accessible expérimentalement en restant à l'équilibre.

Entre 194 et 225 K, le nombre de molécules corrélées croît faiblement, d'environ 40 %. Ceci peut sembler faible par rapport à la croissance de  $\tau_\alpha$ , mais il faut tenir compte du fait que  $\tau_\alpha = \tau_0 \exp(E_a / (k_B T))$ , et que c'est  $E_a$  qui contient  $N_{corr}$ . Le lien entre l'énergie d'activation et le nombre de molécules corrélées sera présenté au paragraphe 3.3.1. La phase est stable mais présente une dispersion d'environ 20 degrés qui s'explique par le fait qu'elle varie très vite autour du maximum de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T / (\varepsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$ . Les points pour lesquels nous n'avons pas effectué une étude approfondie en fréquence ont donc des phases dispersées dues au manque de précision sur la position en fréquence du maximum. Ceci n'affecte que la dispersion de la phase et quasiment pas celle du maximum du module.

Il serait particulièrement intéressant de prolonger le domaine d'étude, d'une part vers les basses températures pour voir croître encore plus  $N_{corr}$  et d'autre part vers les hautes températures pour mieux comprendre le régime où de très faibles longueurs de corrélation commencent à croître quand la température diminue.

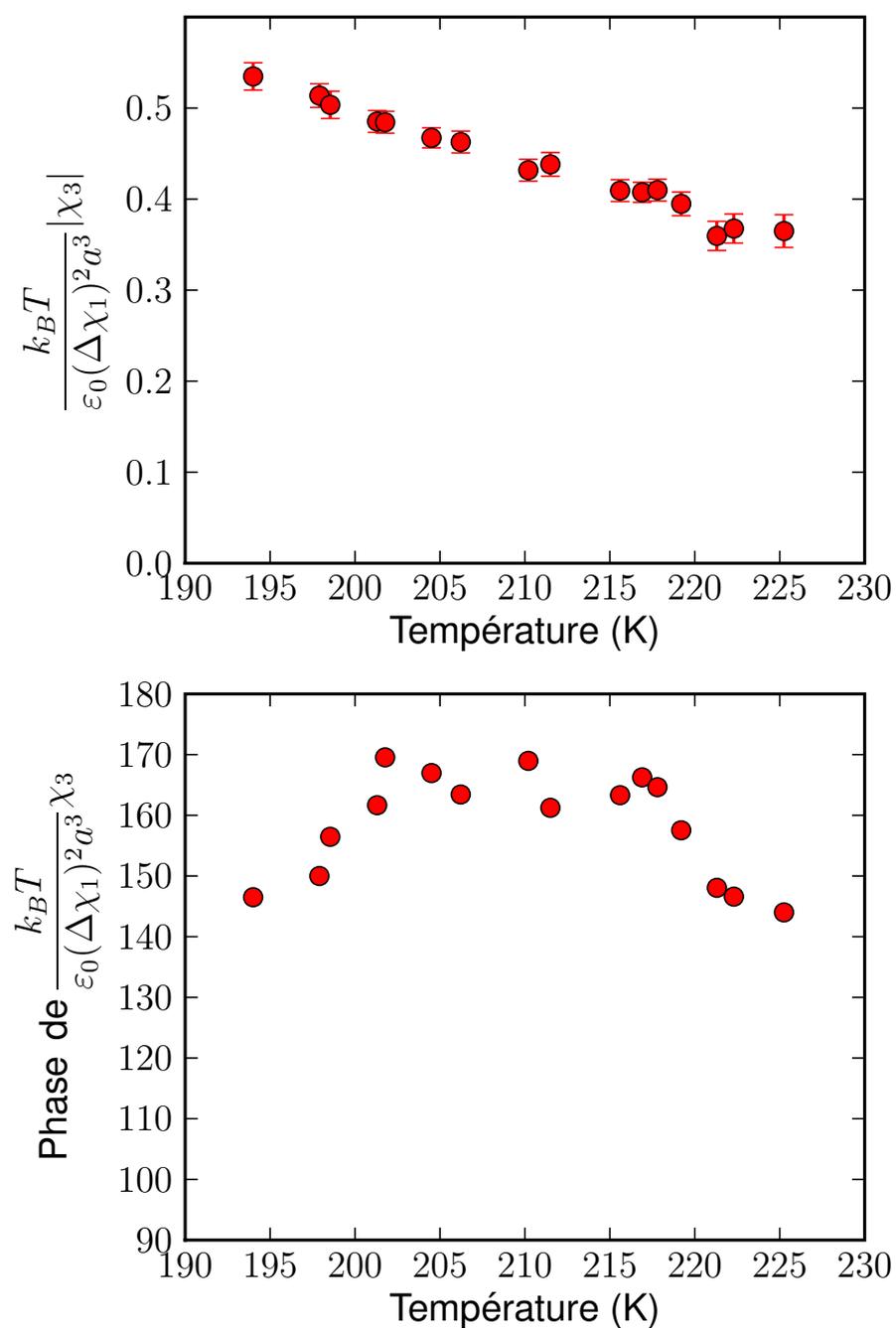


FIGURE 3.27 – En haut, croissance, lorsque la température diminue, du maximum de  $|\chi_3(\omega, T)|k_B T/(\varepsilon_0(\Delta\chi_1)^2 a^3)$  lorsque  $\omega$  varie dans le glycérol. En bas, la phase de  $\chi_3(\omega, T)k_B T/(\varepsilon_0(\Delta\chi_1)^2 a^3)$  pour la valeur de  $\omega$  correspondant à ce maximum.  $T_g$  vaut 190 K pour le glycérol, les mesures ont donc été effectuées dans la zone juste au dessus de  $T_g$ .

### 3.3 Comparaison entre les deux approches, discussion

Nous l'avons déjà expliqué au premier chapitre, la meilleure façon d'accéder au nombre de molécules corrélées à l'approche de la transition vitreuse serait de pouvoir mesurer directement  $\chi_4$  et donc d'avoir accès aux positions des particules et à leurs fluctuations. Mais c'est impossible dans les liquides surfondus.

Deux façons d'accéder à ces corrélations ont été proposées [2, 16]. La première est plus facile à mettre en oeuvre expérimentalement puisque basée sur les mesures de susceptibilité linéaire. La seconde s'appuie sur une relation fluctuation-dissipation généralisée et est plus proche des travaux sur les verres de spins et de l'idée d'un comportement de type transition de phase avec point critique en dessous de  $T_g$ . Son inconvénient est d'être beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre expérimentalement.

Au début de ce chapitre, les résultats obtenus avec les deux méthodes ont été présentés. Nous allons les comparer ici et discuter les différences obtenues avant de conclure sur ces mesures de longueur de corrélation dans les liquides surfondus.

#### 3.3.1 Comparaison des résultats expérimentaux en température et fréquence

D'après [73], pour comparer les nombres de molécules corrélées obtenus avec les deux méthodes basées sur  $\chi_1$  et  $\chi_3$ , il faut comparer  $T\chi_T$  pour les données linéaires et  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  pour les données non-linéaires.

$\sqrt{k_B/c_p(T)} T \chi_{T,\max}$  est représenté en bleu sur la figure 3.28, à comparer avec  $k_B T \chi_{3,\max} / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  en rouge. Pour ces dernières données, l'unité est bien un nombre de molécules et c'est la valeur de  $H(\omega\tau)$ , qui n'a pas pu être calculée pour le moment, qui est la cause de l'amplitude inférieure à 1 de  $k_B T \chi_{3,\max} / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$ . Pour  $\sqrt{k_B/c_p(T)} T \chi_{T,\max}$  ces données sont en unité arbitraires puisqu'un certain nombre de facteurs numériques présents dans les relations entre  $N_{corr,4}$  et  $\chi_T$  n'ont pas pu être calculés. Les deux échelles en ordonnées ont donc été choisies de façon à ce que les deux séries de données coïncident à 198 K pour pouvoir comparer les croissances des nombres de molécules corrélées.

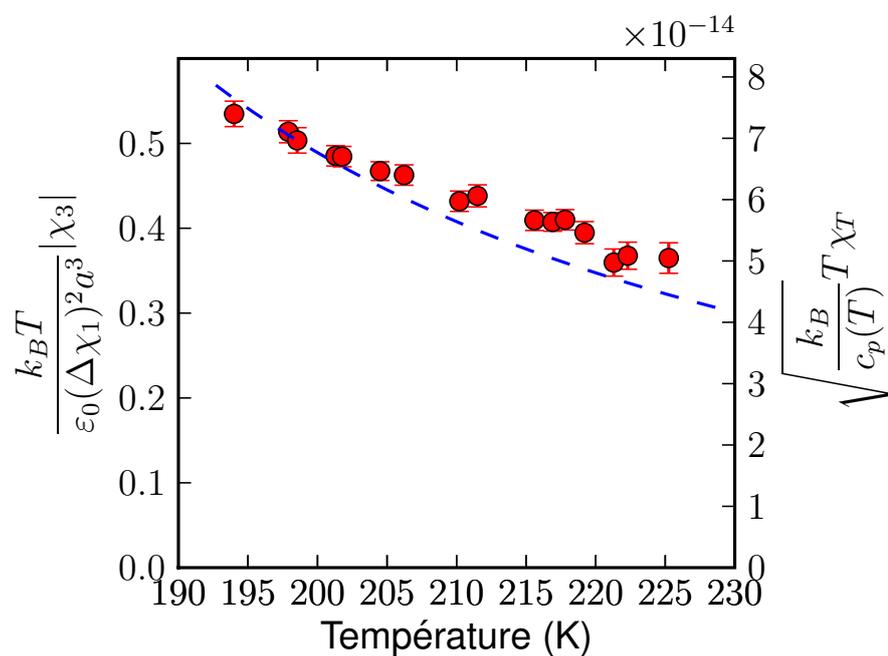


FIGURE 3.28 – Comparaison entre les nombres de molécules corrélées obtenus par les susceptibilités linéaires (en bleu) et non-linéaires (points rouges) en fonction de la température pour le glycérol. La valeur relative des deux  $N_{corr}$  a été ajustée pour qu'ils soient égaux vers 198 K ce qui permet de mieux montrer que la croissance est similaire.

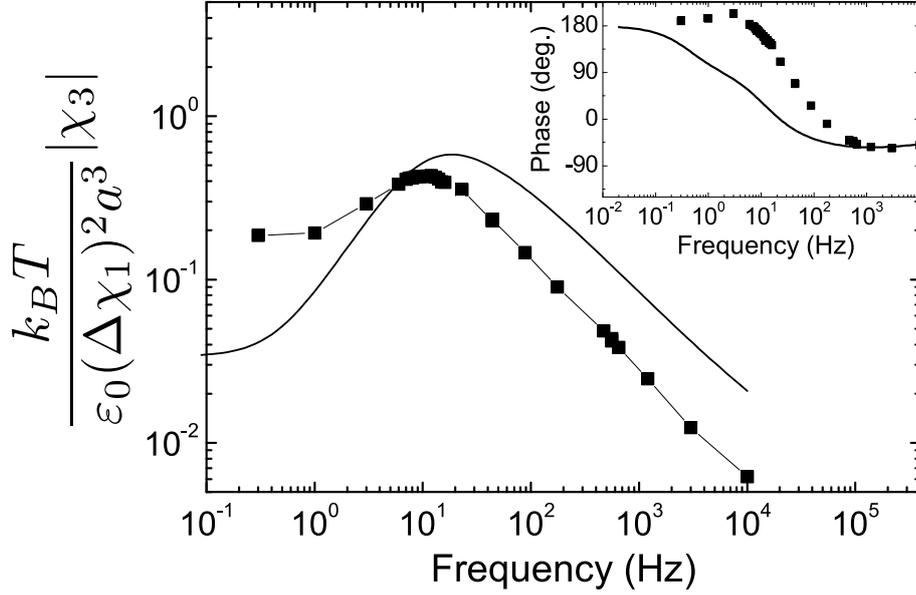


FIGURE 3.29 – Comparaison entre  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$  obtenus par la susceptibilité linéaire non-linéaire (carrés pleins) et  $\chi_T(2\omega)$  ([73] en trait plein) obtenu par la susceptibilité linéaire, en fonction de la fréquence à 210,2 K, pour le glycérol. Les deux axes ont été ajustés de façon à ce que les valeurs coïncident à 6 Hz. Dans l’insert les phases sont comparées avec les mêmes symboles que la figure principale.

On constate donc que la croissance de  $N_{corr}$  lorsque la température diminue est globalement similaire avec les deux méthodes, même si les points ne se suivent pas exactement :  $N_{3,T}$  semble varier un peu plus lentement que  $N_{corr,T}$ . Globalement, la courbe de  $N_{corr,T}$  est plus concave que celle de  $N_{3,max}$ . Il est difficile d’expliquer ces légères différences même si elles ne sont pas très surprenantes. En effet l’équation 3.33 qui relie  $N_{corr,T}$  et  $k_B T \chi_{3,max} / (\epsilon_0 (\Delta \chi_1)^2 a^3)$  et prévoit qu’ils ont une croissance similaire, a été établie sous l’hypothèse que ce nombre de molécules doit être assez grand pour que la partie singulière domine les autres. Nous l’avons déjà expliqué, ce n’est pas complètement le cas ici.

Pour comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, en fréquence, nous avons utilisé l’équation 3.33 [73], valable pour  $\omega\tau \ll 1$  :

$$\chi_3(\omega) \approx \kappa \frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T} = \kappa \chi_T(2\omega), \quad (3.37)$$

où  $\chi_T(\omega)$  est la transformée de Fourier de  $\chi_T(t)$ . En supposant que cette relation soit encore valable pour  $\omega\tau_\alpha \approx 1$ , on peut s’attendre à ce que la hauteur du pic se

comporte de façon similaire et définit la même longueur de corrélation divergente. Nous avons donc calculé  $\chi_T(2\omega)$ , que nous avons comparé à  $k_B T \chi_3 / (\varepsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$ . Les résultats sont présentés à la figure 3.29, à 210,2 K. Comme le coefficient  $\kappa$  est inconnu, les amplitudes relatives ont été ajustées arbitrairement pour coïncider à 6 Hz. Globalement, la prévision théorique rend bien compte de la variation des données de  $\chi_3$ . Aux basses fréquences, pour  $\omega\tau_\alpha < 0,2$  les données non-linéaires saturent à une valeur supérieure à celle de  $\chi_T(2\omega)$  ce qui peut s'expliquer par une contribution supplémentaire des effets de saturation triviale à  $\chi_3$  dont il a déjà été question. Pour les fréquences telles que  $\omega\tau_\alpha > 1$ ,  $\chi_T(2\omega)$  présente une loi de puissance avec un exposant proche du  $-0,65 \pm 0,04$  ajusté sur nos données de  $\chi_3$ . On constate donc que globalement nos données suivent bien la prévision théorique à partir de  $\chi_T(2\omega)$  sauf à très basse fréquence où se rajoutent des effets de saturation triviaux.

Les deux méthodes donnent donc des résultats comparables concernant l'évolution du maximum et donc la croissance en température, au moins en première approximation (les concavités des courbes ne sont pas les mêmes). Pour ce qui est de l'évolution en fréquence, les deux grandeurs  $\chi_T$  et  $\chi_3$  n'ont pas le même comportement à très basse fréquence et se suivent assez bien à haute fréquence.

### 3.3.2 Croissance de $N_{corr}$ et énergie d'activation

En introduisant le nombre de molécules corrélées au premier chapitre, nous avons basé notre explication sur le diagramme d'Angell (voir figure 1.4) et l'existence d'une dynamique où l'énergie d'activation augmente lorsque la température diminue. L'une des façons de rendre compte de cette augmentation est de dire que le nombre de particules corrélées augmente lui aussi lorsque la température diminue et que toute relaxation nécessite alors de plus en plus d'énergie.

Le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  est alors relié au nombre de molécules corrélées par la relation très générale :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a(N_{corr})}{k_B T}\right). \quad (3.38)$$

Nous avons mesuré  $\tau_\alpha$ , qui est  $1/f_\alpha$  obtenu par l'ajustement d'une fonction d'Havriliak-Negami sur nos mesures de susceptibilité linéaire, et en supposant que

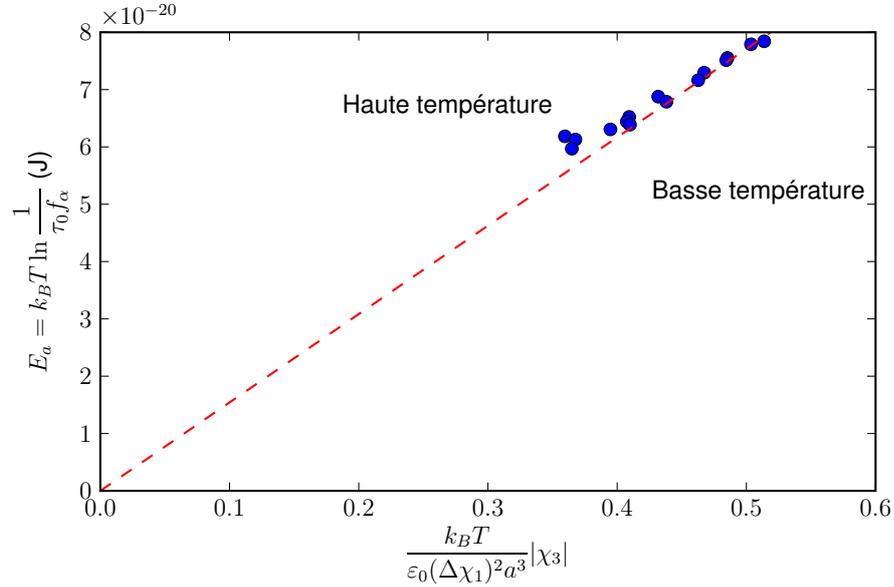


FIGURE 3.30 – Energie d’activation en fonction du nombre de molécules corrélées, tracée à partir des résultats obtenus à l’harmonique 3. On constate que l’énergie d’activation croît linéairement avec ce nombre.

$\tau_0$  vaut une picoseconde, nous en avons déduit l’énergie d’activation :

$$E_a(N_{corr}) = k_B T \ln \frac{1}{\tau_0 f_\alpha}. \quad (3.39)$$

Nous avons représenté à la figure 3.30 cette énergie d’activation en fonction du nombre de molécules corrélées  $\max_\omega \{|\chi_3(\omega, T)| k_B T / (\epsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)\}$ . La courbe présente une croissance linéaire à basse température, c’est à dire pour les grands  $N_{corr}$ , l’énergie d’activation est directement proportionnelle au nombre de molécules corrélées.

On aurait pu espérer une dépendance non-linéaire de l’énergie d’activation avec le nombre de molécules corrélées, indiquant par exemple la présence de zones non compactes si l’exposant avait été plus petit que un. Il est encore trop tôt pour conclure sur la signification de cette croissance mais elle est ici une indication supplémentaire du fait que les corrélations dynamiques que nous sondons via  $\chi_3$  sont bien un des phénomènes sous-jacents à l’augmentation très rapide de la viscosité à la transition vitreuse.

### 3.3.3 Conclusion sur la mesure d'une longueur de corrélation à la transition vitreuse

Nous avons montré tout au long de ce travail qu'il est possible de suivre la croissance de corrélations dynamiques à l'approche de la transition vitreuse. Les deux méthodes présentées dans ce travail ont permis d'accéder au nombre de molécules corrélées et de montrer qu'il augmente bien lorsque la température diminue. Ce résultat est d'autant plus important que c'est la première fois que cette grandeur est mesurée directement via une susceptibilité non-linéaire. Les résultats obtenus sont compatibles par certains aspects avec les modèles théoriques existants, souvent issus de la MCT et donc valables à plus haute température que celles où nous travaillons. L'apparition de phénomènes différents de ceux prévus par la MCT donne tout son intérêt à l'étude expérimentale très près de  $T_g$ .

Différentes pistes restent à explorer notamment sur les mesures non-linéaires : travail à basse fréquence, étude approfondie du régime haute fréquence  $\alpha$  et du régime  $\beta$  auquel nous n'avons pas pu accéder pour l'instant, étude sur une gamme plus large de l'évolution de  $k_B T \chi_3 / (\epsilon_0 (\Delta\chi_1)^2 a^3)$  avec la température, effet de la croissance des zones corrélées sur l'énergie d'activation... autant de questions expérimentales qui permettront une meilleure compréhension théorique de la transition vitreuse dans ce domaine particulier, proche de  $T_g$  où les modèles haute température et les résultats des simulations numériques ne s'appliquent pas.

De nouvelles questions peuvent maintenant être étudiées puisque l'expérience fonctionne désormais de manière très satisfaisante. Nous pouvons désormais envisager l'étude de différents liquides plus ou moins fragiles et des études comparables à celles sur les verres de spins, voire même du vieillissement des hétérogénéités dynamiques...

# Conclusion

Nous l'avons vu ici, la transition vitreuse est un vaste sujet avec de nombreuses données expérimentales obtenues par différentes techniques et pour lequel beaucoup de pistes de modèles théoriques ont été explorées. Le scénario qui nous a guidé ici est celui des hétérogénéités dynamiques, c'est à dire de ces zones, lentes ou rapides, qui se développent à l'approche de la transition vitreuse, dans la zone où la dynamique ralentit énormément. Ces hétérogénéités dynamiques sont présentes, nous l'avons rappelé, dans les systèmes granulaires et colloïdaux. Dans les liquides surfondus, les expériences ne peuvent pas donner directement accès aux positions des particules et il n'est donc pas possible de visualiser directement ces hétérogénéités.

Pour les caractériser, il a donc fallu proposer d'autres méthodes. Et puisque l'on ne peut pas directement calculer la fonction de corrélation à quatre points, ni la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  à partir des expériences, ces grandeurs ont été reliées aux susceptibilités mesurables.  $\chi_4$  peut donc s'évaluer via  $\chi_T = \partial\chi_1/\partial T$  par la relation que nous avons présentée au premier chapitre :

$$\chi_4(t) = N_{corr,4} \geq \frac{k_B T^2}{c_p} \chi_T(t)^2. \quad (3.40)$$

Nous avons discuté de la nécessité de s'affranchir de l'évolution triviale de  $\chi_1$  avec la température, du choix de  $c_p(T)$  ou de données plus facilement disponibles et des effets de ces choix sur ce qui est important dans ces résultats : la croissance de  $\chi_T(t)$ , le nombre de molécules corrélées associé à la corrélation entre les fluctuations d'enthalpie et les fluctuations de la fonction de corrélation à deux points. Ces données linéaires ont permis pour la première fois de caractériser la croissance de la longueur de corrélation dynamique à l'approche de la transition vitreuse.

Néanmoins, cette approche n'est pas tout à fait satisfaisante, notamment à cause de l'inégalité qui relie  $\chi_4$  et  $\chi_T$ . Il existe une autre relation qui exprime

$N_{corr}$ , le nombre de molécules corrélées en fonction de la susceptibilité non-linéaire  $\chi_3$  :

$$\chi_3(\omega, T) = \frac{(\Delta\chi_1)^2 \varepsilon_0 a^3}{k_B T} N_{corr} H(\omega\tau). \quad (3.41)$$

Pour mesurer  $\chi_3$ , nous avons choisi la susceptibilité diélectrique : en effet, la susceptibilité diélectrique linéaire n'est pas trop difficile à mesurer dans les polaires ou polarisables, et elle est une bonne sonde du ralentissement vitreux.

Pour mesurer cette susceptibilité diélectrique non-linéaire, il nous a fallu développer des condensateurs dédiés, de grande surface ( $3 \text{ cm}^2$ ) et de très faible épaisseur ( $18 \text{ }\mu\text{m}$ ), entre les électrodes desquels le liquide surfondu puisse couler. Après avoir essayé différents systèmes, nous avons finalement utilisé ici des miroirs d'optique en cuivre recouvert d'or, de très faible rugosité, et séparés par des pastilles de mylar collées. Nous les avons placés dans une cellule fabriquée au laboratoire et descendus à basse température. Ces condensateurs nous ont permis d'appliquer de très forts champs électriques au liquide surfondu et donc de collecter assez de signal pour que celui-ci soit mesurable.

Nous avons également dû choisir avec soin les appareils utilisés, caractériser leurs parasites et mettre au point des circuits de mesure et des protocoles qui permettent soit de négliger ces parasites, soit de les soustraire. Tout ce soin nous a rendu capables de mesurer avec la précision nécessaire les courants à l'harmonique 3 issus de nos condensateurs et d'en déduire  $\chi_3$ , puis finalement le nombre de molécules corrélées.

Nous avons mesuré alors un nombre de molécules corrélées qui croît lorsque la température diminue, comme dans les phénomènes critiques, mais qui croît lentement, d'environ 40 % entre  $T_g + 4 \text{ K}$  et  $T_g + 35 \text{ K}$ . Cette faible croissance peut s'expliquer par le fait que  $T_g$  n'est que la température expérimentale de blocage de la dynamique et de passage hors d'équilibre et pas une température de transition de phase. Nous avons aussi étudié l'évolution de  $\chi_3(\omega, T)k_B T / (\varepsilon_0 \chi_s^2 a^3)$  en fonction de la fréquence et montré l'existence d'une courbe maîtresse où toutes les courbes à différentes températures se recalent. Cette courbe a pu être comparée à un modèle phénoménologique d'échauffement des hétérogénéités dynamiques et à des prédictions théoriques basées en partie sur la théorie de couplage de modes. Ces mêmes prédictions théoriques ont permis de relier  $|\chi_3(\omega, T)k_B T / (\varepsilon_0 \chi_s^2 a^3)|$  et  $\chi_T$  et de les comparer : les deux méthodes donnent des croissances du nombre de molécules corrélées similaires mais la forme des courbes et notamment leur concavité sont légèrement différentes.

Ces résultats expérimentaux originaux apportent un éclairage nouveau sur la transition vitreuse et notamment en terme de phénomènes critiques, rapprochant un peu la transition vitreuse de la transition des verre de spins.

Restent encore des améliorations à apporter à notre expérience, certaines étant déjà bien avancées : diminuer les épaisseurs des condensateurs en remplaçant les pastilles par des plots de résine, augmenter la tension appliquée avec un amplificateur bas bruit... Dans ces conditions, meilleures que celles de cette thèse, on peut espérer explorer plus en détail les basses températures, près de  $T_g$ , les basses fréquences, les hautes fréquences (et voir peut-être les effets de la relaxation  $\beta$ ). Et puis, comme J. P. Bouchaud et G. Biroli ont aussi proposé une relation entre  $\chi_3$  et  $N_{corr}$  [2], dans la zone en dessous de  $T_g$  où le verre vieillit, pourquoi pas mesurer l'évolution du nombre de molécules corrélées durant le vieillissement... Ou bien mener sur  $\chi_3$  des études comparables à celles menées sur  $\chi_T$  : comparer différents liquides vitrifiables, développer d'autres techniques pour mesurer d'autres susceptibilités non-linéaires... la liste est longue et nous n'avons fait que les premiers pas.



# Bibliographie

- [1] P. W. Anderson. Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition. *Science*, **267** : 1615, 1995.
- [2] Jean-Philippe Bouchaud and Giulio Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales. *Phys. Rev. B*, **72**(6) : 064204, Aug 2005.
- [3] Robert L. Leheny, Narayanan Menon, Sidney R. Nagel, David Long Price, Kentaro Suzuya, and P. Thiyagarajan. Structural studies of an organic liquid through the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, **105**(17) : 7783–7794, 1996.
- [4] Walter Kob Kurt Binder. *Glassy materials and disordered solids*. World Scientific, 2005.
- [5] Andrea Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Arxiv Cond. Mat.*, ( 0903.4264v1), 2009.
- [6] C. A. Angell. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*, **267**(5206) : 1924–1935, 1995.
- [7] W Kob, JL Barrat, F Sciortino, and P Tartaglia. Aging in a simple glass former. *Journal of Physics - Condensed matter*, **12**(29) : 6385–6394, JUL 24 2000.
- [8] JL Barrat. Ageing, rheology and effective temperature in a glass-forming system. *Journal of Physics - Condensed matter*, **15**(1, Sp. Iss. SI) : S1–S9, JAN 15 2003.
- [9] Ludovic Berthier and Giulio Biroli. *A statistical Mechanics Perspective on glasses and aging* in Encyclopedia of Complexity and Systems Science. Springer, New York, 2007.
- [10] L. Carpentier, R. Decressain, and M. Descamps. Relaxation modes in glass forming meta-toluidine. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(13) : 6470–6477, 2004.

- [11] Walter. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, **43**(2) : 219–256, 1948.
- [12] Jeppe C. Dyre. Colloquium : The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Reviews of Modern Physics*, **78**(3) : 953, 2006.
- [13] M. Soltwisch, A. Kisliuk, V. Bogdanov, S. Mamedov, D. Stachel, and D. Quitmann. Brillouin scattering from transverse phonons in a molecular liquid and in an ionic salt melt mixture a comparison. *Journal Philosophical Magazine Part B*, **79**(11-12) : 1857 – 1869, 1999.
- [14] F. Stickel, E. W. Fischer, and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. i. temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data. *The Journal of Chemical Physics*, **102**(15) : 6251–6257, 1995.
- [15] P Lunkenheimer, U Schneider, R Brand, and A Loidl. Glassy dynamics. *Contemporary Physics*, **41**(1) : 15–36, JAN-FEB 2000.
- [16] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L’Hote, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition. *Science*, **310**(5755) : 1797–1800, 2005.
- [17] R. Bohmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 k. *Journal of Applied Physics*, **65**(3) : 901–904, 1989.
- [18] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, and A.M. Prokhorov. Dielectric measurements in the submillimeter wavelength region. *Infrared Physics*, **25**(1-2) : 369 – 373, 1985.
- [19] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharov, R. Böhmer, and A. Loidl. Fast dynamics of glass-forming glycerol studied by dielectric spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(2) : 318–321, Jul 1996.
- [20] Alexander Brodin and Ernst A. Rössler. Depolarized light scattering study of glycerol. *The European Physical Journal B*, **44** : 3–14, 2005.
- [21] C. Gainaru, O. Lips, A. Troshagina, R. Kahlau, A. Brodin, F. Fujara, and E. A. Rössler. On the nature of the high-frequency relaxation in a molecular glass former : A joint study of glycerol by field cycling nmr, dielectric spectroscopy, and light scattering. *The Journal of Chemical Physics*, **128**(17) : 174505, 2008.
- [22] R. M. Pick, A. Aoudi, C. Dreyfus, R. Torre, and P. Bartolini. Light scattering studies of high-frequency relaxation processes in organic glass formers. *J. Phys. : Condens. Matter*, **8** : 9593–9598, 1996.
- [23] W Götze and L Sjögren. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on progress in Physics*, **55**(3) : 241–376, MAR 1992.

- [24] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry, and H. Sillescu. Neutron and light scattering study of supercooled glycerol. *Phys. Rev. Lett.*, **72**(19) : 3052–3055, May 1994.
- [25] J. Wuttke, W. Petry, and S. Pouget. Structural relaxation in viscous glycerol : Coherent neutron scattering. *The Journal of Chemical Physics*, **105**(12) : 5177–5182, 1996.
- [26] Andreas Reiser, Gernot Kasper, and Siegfried Hunklinger. Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules. *Phys. Rev. B*, **72**(9) : 094204, Sep 2005.
- [27] G. Tarjus, D. Kivelson, S. Mossa, and C. Alba-Simionesco. Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(13) : 6135–6141, 2004.
- [28] Gilles Tarjus, S. Mossa, and C. Alba-Simionesco. Response to : “comment on ‘disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids’ ” [*J. Chem. Phys.* **121**, 11503 (2004)]. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(22) : 11505–11506, 2004.
- [29] Ranko Richert. On the dielectric susceptibility spectra of supercooled o-terphenyl. *The Journal of Chemical Physics*, **123**(15) : 154502, 2005.
- [30] Ranko Richert and Susan Weinstein. Nonlinear dielectric response and thermodynamic heterogeneity in liquids. *Physical Review Letters*, **97**(9) : 095703, 2006.
- [31] Susan Weinstein and Ranko Richert. Nonlinear features in the dielectric behavior of propylene glycol. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**(6) : 064302, 2007.
- [32] Ranko Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**(23) : 703–738, 2002.
- [33] B. Schiener, R. V. Chamberlin, G. Diezemann, and R. Böhmer. Nonresonant dielectric hole burning spectroscopy of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **107**(19) : 7746–7761, 1997.
- [34] B. Schiener, R. Bohmer, A. Loidl, and R. V. Chamberlin. Nonresonant Spectral Hole Burning in the Slow Dielectric Response of Supercooled Liquids. *Science*, **274**(5288) : 752–754, 1996.
- [35] Hans Sillescu, Roland Böhmer, Gregor Diezemann, and Gerald Hinze. Heterogeneity at the glass transition : what do we know? *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310** : 16 – 23, 2002.
- [36] 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.

- [37] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess. Length scale of dynamic heterogeneities at the glass transition determined by multidimensional nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, **81**(13) : 2727–2730, Sep 1998.
- [38] Roland Böhmer. Nanoscale heterogeneity in glass-forming liquids : experimental advances. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **3**(4) : 378 – 385, 1998.
- [39] Sharon C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics in liquids : insights from simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **274**(1-3) : 342 – 355, 2000. *Physics of Non-Crystalline Solids* 9.
- [40] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Photobleaching technique for measuring ultraslow reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(40) : 10489–10497, 1993.
- [41] Chia-Ying Wang and M. D. Ediger. How long do regions of different dynamics persist in supercooled o-terphenyl? *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**(20) : 4177–4184, 1999.
- [42] Martin Goldstein. Viscous liquids and the glass transition : A potential energy barrier picture. *The Journal of Chemical Physics*, **51**(9) : 3728–3739, 1969.
- [43] Walter Kob and Hans C. Andersen. Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition. *Phys. Rev. E*, **48**(6) : 4364–4377, Dec 1993.
- [44] Glenn H. Fredrickson and Hans C. Andersen. Kinetic ising model of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(13) : 1244–1247, Sep 1984.
- [45] David R. Nelson. Liquids and glasses in spaces of incommensurate curvature. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(13) : 982–985, Mar 1983.
- [46] G Tarjus, S.A. Kivelson, Z Nussinov, and P Viot. The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assesment. *J. Phys : Condens. Matter*, **17** : R1143–R1182, 2005.
- [47] François Sausset, Gilles Tarjus, and Pascal Viot. Tuning the fragility of a glass-forming liquid by curving space. *Physical Review Letters*, **101**(15) : 155701, 2008.
- [48] Jean-Philippe Bouchaud and Giulio Biroli. On the adam-gibbs-kirkpatrick-thirumalai-wolynes scenario for the viscosity increase in glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(15) : 7347–7354, 2004.
- [49] G Biroli and JP Bouchaud. Diverging length scale and upper critical dimension in the mode-coupling theory of the glass transition. *Europhysics Letters*, **67**(1) : 21–27, Jul 2004.

- [50] S Franz and G Parisi. On non-linear susceptibility in supercooled liquids. *Journal of Physics - Condensed Matter*, **12**(29) : 6335–6342, JUL 24 2000.
- [51] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Comparison between dynamical theories and metastable states in regular and glassy mean-field spin models with underlying first-order-like phase transitions. *Phys. Rev. A*, **37**(11) : 4439–4448, Jun 1988.
- [52] Julian H. Gibbs and Edmund A. Di Marzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, **28**(3) : 373–383, 1958.
- [53] Gerold Adam and Julian H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **43**(1) : 139–146, 1965.
- [54] G. P. Johari. A resolution for the enigma of a liquid’s configurational entropy-molecular kinetics relation. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(20) : 8958–8969, 2000.
- [55] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes. Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Phys. Rev. A*, **40**(2) : 1045–1054, Jul 1989.
- [56] Ranko Richert. Origin of dispersion in dipolar relaxations of glasses. *Chemical Physics Letters*, **216**(1-2) : 223 – 227, 1993.
- [57] Walter 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, Oct 1997.
- [58] Claudio Donati, Sharon C. Glotzer, Peter H. Poole, Walter Kob, and Steven J. Plimpton. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming lennard-jones liquid. *Phys. Rev. E*, **60**(3) : 3107–3119, Sep 1999.
- [59] Min Yang and Ranko Richert. Solvation dynamics and probe rotation in glass-forming liquids. *Chemical Physics*, **284**(1-2) : 103 – 114, 2002.
- [60] F Fujara, B Geil, H Sillescu, and G Fleischer. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, **88**(2) : 195–204, AUG 1992.
- [61] Inyong Chang and Hans Sillescu. Heterogeneity at the glass transition, translational and rotational self-diffusion. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**(43) : 8794–8801, 1997.
- [62] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl, signature of spatially heterogeneous dynamics? *The Journal of Chemical Physics*, **104**(18) : 7210–7218, 1996.

- [63] Marcus T. Cicerone, Paul A. Wagner, and M. D. Ediger. Translational diffusion on heterogeneous lattices, a model for dynamics in glass forming materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**(43) : 8727–8734, 1997.
- [64] C Dasgupta, AV Indrani, S Ramaswamy, and MK Phani. Is there a growing correlation length near the glass transition? *Europhysics Letters*, **15**(3) : 307–312, Jun 1991.
- [65] Sharon C. Glotzer, Vladimir N. Novikov, and Thomas B. Schröder. Time-dependent, four-point density correlation function description of dynamical heterogeneity and decoupling in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(2) : 509–512, 2000.
- [66] Ludovic Berthier. Finite-size scaling analysis of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(5) : 055701, Aug 2003.
- [67] Cristina Toninelli, Matthieu Wyart, Ludovic Berthier, Giulio Biroli, and Jean-Philippe Bouchaud. Dynamical susceptibility of glass formers : Contrasting the predictions of theoretical scenarios. *Phys. Rev. E*, **71**(4) : 041505, Apr 2005.
- [68] Claudio Donati, Silvio Franz, Sharon C. Glotzer, and Giorgio Parisi. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *Cond. Mat.*, page 9905433v4, Dec 1999.
- [69] Frédéric Lechenault, Olivier Dauchot, Giulio Biroli, and Jean-Philippe Bouchaud. Lower bound on the four-point dynamical susceptibility : direct experimental test on a granular packing. *EPL*, **83** : 46002, 2008.
- [70] Laurent P. Lévy and Andrew T. Ogielski. Dissipation in nonlinear response. *Journal of Mathematical Physics*, **30**(3) : 683–688, 1989.
- [71] Yoshihito Miyako and Susumu Chikazawa, Toshiaki Saito, and Y. G. Yuochunas. Nonlinear magnetization at the spin glass phase transition temperature. *J. Phys. Soc. Japan*, **46**(6) : 1951–1952, 1979.
- [72] SF Edwards and PW Anderson. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F - Metal Physics*, **5**(5) : 965–974, 1975.
- [73] Marco Tarzia, Giulio Biroli, and Alexandre Lefèvre. Enhanced non-linear response of glasses : a mode-coupling approach. *Arxiv CondMat*, page 0812.3514, 2008.
- [74] 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. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(18) : 184503, 2007.
- [75] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers.

- ii. model calculations and comparison to numerical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(18) : 184504, 2007.
- [76] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L'Hôte, and G. Tarjus. Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, **76**(4) : 041510, 2007.
- [77] Shoichi Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison. Low-dc-field susceptibility of **CuMn** spin glass. *Phys. Rev. B*, **19**(3) : 1633–1638, Feb 1979.
- [78] J. A. Mydosh. *Spin Glasses : an experimental introduction*. Talor and Francis, 1993.
- [79] 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, Jul 1995.
- [80] G.E. Brodale, R.A. Fisher, W.E. Fogle, N.E. Phillips, and J. van Curen. The effect of spin-glass ordering on the specific heat of mn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **31-34**(Part 3) : 1331 – 1333, 1983.
- [81] P. J. Ford and J. A. Mydosh. Electrical resistivity of noble-metal-host-3d solute spin-glass alloys. *Phys. Rev. B*, **14**(5) : 2057–2070, Sep 1976.
- [82] A. P. Murani. High-temperature spin dynamics of cu-mn spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **41**(20) : 1406–1409, Nov 1978.
- [83] S. Nakamae, Y. Tahri, C. Thibierge, D. L'Hôte, E. Vincent, V. Dupuis, E. Dubois, and R. Perzynski. Observation of superspin glass state in magnetically textured ferrofluid ( $\gamma$ - **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**). *Proceedings of the 53rd annual conference on magnetism and magnetic materials*, **105**(7) : 07E318, 2009.
- [84] Laurent P. Lévy. Critical dynamics of metallic spin glasses. *Phys. Rev. B*, **38**(7) : 4963–4973, Sep 1988.
- [85] Piotr Habdas and Eric R. Weeks. Video microscopy of colloidal suspensions and colloidal crystals. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **7**(3-4) : 196 – 203, 2002.
- [86] Luca Cipelletti and Laurence Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17** : R253, 2005.
- [87] Agnès Duri, Hugo Bissig, Véronique Trappe, and Luca Cipelletti. Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Phys. Rev. E*, **72**(5) : 051401, Nov 2005.
- [88] Alexandre Kabla and Georges Debrégeas. Local stress relaxation and shear banding in a dry foam under shear. *Phys. Rev. Lett.*, **90**(25) : 258303, Jun 2003.

- [89] Frederic Lechenault. *La transition de « Jamming » dans un milieu granulaire bidimensionnel : Statique et dynamique d'un système athermique modèle*. PhD thesis, Université Paris-Sud, Dec 2007.
- [90] Igor S. Aranson and Lev S. Tsimring. Patterns and collective behavior in granular media : Theoretical concepts. *Reviews of Modern Physics*, **78**(2) : 641, 2006.
- [91] Frederic Lechenault, Olivier Dauchot, Giulio Biroli, and Jean-Philippe Bouchaud. Critical scaling and heterogeneous superdiffusion across the jamming/rigidity transition of a granular glass. *EPL*, **83** : 46003, 2008.
- [92] 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, Dec 2005.
- [93] R. Candelier, O. Dauchot, and G. Biroli. Building blocks of dynamical heterogeneities in dense granular media. *Physical Review Letters*, **102**(8) : 088001, 2009.
- [94] CRYOMECH. *Model PT407 Cryogenic Refrigerator, Instalation, operation and routine maintenance manual*, 2005.
- [95] Lake Shore. *User's manual Model 331 Temperature Controler*, 2000.
- [96] C. Thibierge, D. L'Hôte, F. Ladieu, and R. Tourbot. A method for measuring the nonlinear response in dielectric spectroscopy through third harmonics detection. *Review of Scientific Instruments*, **79**(10) : 103905, 2008.
- [97] Ivan V. Blazhnov, Nikolay P. Malomuzh, and Sergey V. Lishchuk. Temperature dependence of density, thermal expansion coefficient and shear viscosity of supercooled glycerol as a reflection of its structure. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(13) : 6435–6441, 2004.
- [98] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, **99**(5) : 4201–4209, 1993.
- [99] R Chelli, P Procacci, G Cardini, RG Della Valle, and S Califano. Glycerol condensed phases Part I. A molecular dynamics study. *Physical Chemistry - Chemical Physics*, **1**(5) : 871–877, MAR 1 1999.
- [100] R Chelli, P Procacci, G Cardini, and S Califano. Glycerol condensed phases part II. A molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Physical Chemistry - Chemical Physics*, **1**(5) : 879–885, MAR 1 1999.
- [101] T. Franosch, W. Götze, M. R. Mayr, and A. P. Singh. Evolution of structural relaxation spectra of glycerol within the gigahertz band. *Phys. Rev. E*, **55**(3) : 3183–3190, Mar 1997.

- [102] Ya. E. Ryabov, Y. Hayashi, A. Gutina, and Y. Feldman. Features of supercooled glycerol dynamics. *Phys. Rev. B*, **67**(13) : 132202, Apr 2003.
- [103] F. J. Bermejo, A. Criado, A. de Andres, E. Enciso, and H. Schober. Microscopic dynamics of glycerol in its crystalline and glassy states. *Phys. Rev. B*, **53**(9) : 5259–5267, Mar 1996.
- [104] Ya. E. Ryabov, Y. Hayashi, A. Gutina, and Y. Feldman. Features of supercooled glycerol dynamics. *Phys. Rev. B*, **67**(13) : 132202, Apr 2003.
- [105] F. Ladieu, C. Thibierge, and D. L'Hôte. An experimental search for dynamic heterogeneities in molecular glass formers. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19**(20), MAY 23 2007.
- [106] Attila R. Imre. On the existence of negative pressure states. *hysica status solidi B- Basic solid state Physics*, **244**(3, Sp. Iss. SI) : 893–899, MAR 2007.
- [107] R. Ouziaux and J. Perrier. *Mécanique des fluides appliquée*. Dunod Université, 1978.
- [108] N.O. Birge. Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene-glycol near the glass-transition. *Physical Review B*, **34**(3) : 1631–1642, AUG 1 1986.
- [109] W. Huang and R. Richert. On the harmonic analysis of non-linear dielectric effects. *European Physical Journal B*, **66**(2) : 217–221, NOV 2008.
- [110] Th. Blochowicz, Ch. Tschirwitz, St. Benkhof, and E. A. Rössler. Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. *The Journal of Chemical Physics*, **118**(16) : 7544–7555, 2003.
- [111] T. Blochowicz, C. Gainaru, P. Medick, C. Tschirwitz, and E. A. Rössler. The dynamic susceptibility in glass forming molecular liquids : The search for universal relaxation patterns ii. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(13) : 134503, 2006.
- [112] C. Crauste-Thibierge, C. Brun, D. L'Hôte, F. Ladieu, J.P. Bouchaud, and G. Biroli. Evidence of the critical nature of the glass transition from nonlinear susceptibility measurements. *En préparation*.
- [113] P Lunkenheimer and A Loidl. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials : alpha-relaxation and excess wing. *Chemical Physics*, **284**(1-2, Sp. Iss. SI) : 205–219, NOV 1 2002.
- [114] F. Kremer and A. Scönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Berlin, 2003.
- [115] D Gómez and A Alegria. On the empirical functions describing the [alpha]-relaxation of glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **287**(1-3) : 246 – 251, 2001.

- [116] G Williams and DC Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday society*, **66**(565P) : 80–85, 1970.
- [117] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, **8** : 161 – 210, 1967.
- [118] D Huser, AJ Vanduyneveldt, GJ Nieuwenhuys, and JA Mydosh. Phenomenological model for the frequency dependence of the susceptibility of spin-glasses and related-compounds. *Journal of physics C- solid state physics*, **19**(19) : 3697–3717, JUL 10 1986.
- [119] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerine. *The Journal of Chemical Physics*, **18**(10) : 1417–1417, 1950.
- [120] Taco Nicolai, Jean Christophe Gimel, and Robert Johnsen. Analysis of relaxation functions characterized by a broad monomodal relaxation time distribution. *J. Phys. II France*, 6(5) :697–711, may 1996.
- [121] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *The Journal of Chemical Physics*, **19**(12) : 1484–1490, 1951.
- [122] Frölich H. *Theory of dielectrics. Dielectric constant and dielectric loss*. Oxford at the Clarenton Press, 1963.
- [123] P Lunkenheimer, U Schneider, R Brand, and A Loidl. Broadband dielectric response of glycerol and propylene carbonate : a comparison. *Arxiv CondMat*, page 9812257v1, 1998.
- [124] Cecile Dalle-Ferrier, Stefan Eibl, Catherine Pappas, and Christiane Alba-Simionesco. Temperature dependence of three-point correlation functions of viscous liquids : the case of glycerol. *Journal of Physics - Condensed Matter*, **20**(49, Sp. Iss. SI), DEC 10 2008.
- [125] Alexander Brodin and Ernst A. Rössler. Depolarized light scattering versus optical kerr effect spectroscopy of supercooled liquids : Comparative analysis. *The Journal of Chemical Physics*, **125**(11) : 114502, 2006.
- [126] Andrea Mandanici, Maria Cutroni, and Ranko Richert. Dynamics of glassy and liquid m-toluidine investigated by high-resolution dielectric spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **122**(8) : 084508, 2005.
- [127] C. P. Lindsey and G. D. Patterson. Detailed comparison of the williams–watts and cole–davidson functions. *The Journal of Chemical Physics*, **73**(7) : 3348–3357, 1980.
- [128] A. Aouadi, C. Dreyfus, M. Massot, R. M. Pick, T. Berger, W. Steffen, A. Patkowski, and C. Alba-Simionesco. Light scattering study of the

- liquid-glass transition of meta-toluidine. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(22) : 9860–9873, 2000.
- [129] Hu Cang, V. N. Novikov, and M. D. Fayer. Logarithmic decay of the orientational correlation function in supercooled liquids on the ps to ns time scale. *The Journal of Chemical Physics*, **118**(6) : 2800–2807, 2003.
- [130] Paul K. Dixon, Lei Wu, Sidney R. Nagel, Bruce D. Williams, and John P. Carini. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, **65**(9) :1108–1111, Aug 1990.
- [131] G. Hinze, David D. Brace, S. D. Gottke, and M. D. Fayer. A detailed test of mode-coupling theory on all time scales : Time domain studies of structural relaxation in a supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*, **113**(9) : 3723–3733, 2000.
- [132] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson, and L. M. Torell. Two-step relaxation decay in a strong glass former. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(14) : 2260–2263, Oct 1993.
- [133] Kalyan Duvvuri and Ranko Richert. Dynamics of glass-forming liquids. vi. dielectric relaxation study of neat decahydro-naphthalene. *The Journal of Chemical Physics*, **117**(9) : 4414–4418, 2002.
- [134] S. J. Suresh, A. V. Satish, and A Choudhary. Influence of electric field on the hydrogen bond network of water. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(7) : 074506, 2006.
- [135] GT Hollins. Configurational statistics + dielectric constant of ice. *Proceedings of the Physical Society of London*, **84**(5426) : 1001–&, 1964.
- [136] F. J. Bermejo, A. Criado, A. de Andres, E. Enciso, and H. Schober. Microscopic dynamics of glycerol in its crystalline and glassy states. *Phys. Rev. B*, **53**(9) : 5259–5267, Mar 1996.
- [137] Riccardo Chelli, Francesco L. Gervasio, Cristina Gellini, Piero Procacci, Gianni Cardini, and Vincenzo Schettino. Density functional calculation of structural and vibrational properties of glycerol. *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**(22) : 5351–5357, 2000.
- [138] F. Booth. The dielectric constant of water and the saturation effect. *The Journal of Chemical Physics*, **19**(4) : 391–394, 1951.
- [139] J. H. Van Vleck. On the role of dipole-dipole coupling in dielectric media. *The Journal of Chemical Physics*, **5**(7) : 556–568, 1937.

Le ralentissement de la dynamique des liquides à la transition vitreuse reste un phénomène encore mal compris. Beaucoup de liquides peuvent, sous certaines conditions, passer la température de cristallisation, rester liquides (surfondus) et avoir une viscosité qui augmente énormément jusqu'à ce qu'ils se figent en un verre à la température de transition vitreuse  $T_g$ . De nombreuses données expérimentales ont été obtenues par des techniques différentes et beaucoup de modèles théoriques ont été explorés pour rendre compte de ces faits et mieux les comprendre. Le scénario qui nous a plus particulièrement guidés ici est celui des hétérogénéités dynamiques : des zones se développent dans le liquide où les mouvements des molécules sont corrélés, nécessitant un apport en énergie pour relaxer qui augmente lorsque la température diminue et que la taille des zones augmente. Cette image est liée à l'existence possible d'une transition de phase sous-jacente. Mais ce nombre de molécules corrélées, et surtout son évolution en température n'avait encore jamais été mesuré de manière directe dans les liquides surfondus.

Deux méthodes basées sur les mesures de susceptibilité linéaire pour la première et non-linéaire pour la seconde ont été proposées, qui permettent de sonder directement ce nombre de molécules corrélées. Nous avons développé une expérience originale qui permet de mesurer la susceptibilité diélectrique linéaire mais aussi la réponse non-linéaire. La mesure de la susceptibilité non-linéaire est délicate puisque le signal recherché est  $10^6$  fois plus faible que le signal linéaire usuellement mesuré. Nous avons donc particulièrement travaillé le choix des appareils électroniques (source de tension et détection synchrone), des circuits de mesure, et le développement des condensateurs à liquide nécessaires.

Nous avons mesuré alors un nombre de molécules corrélées qui croît lorsque la température diminue, par les deux techniques. La mesure non-linéaire donne un nombre qui croît lentement, d'environ 40 % entre  $T_g + 4$  K et  $T_g + 35$  K. Nous avons comparé cette croissance à celle obtenue par les mesures linéaire et constaté que les deux évolutions sont globalement similaires avec toutefois des différences qu'il serait utile de mieux comprendre. Nous avons aussi étudié l'évolution en fréquence de la réponse non-linéaire et montré l'existence d'une courbe maîtresse où toutes les courbes à différentes températures se recalent. Cette courbe a pu être comparée à un modèle phénoménologique d'échauffement des hétérogénéités dynamiques et à des prédictions théoriques basées en partie sur une des grandes théories des verres, la théorie de couplage de modes.

Ces résultats expérimentaux originaux apportent un éclairage nouveau sur la transition vitreuse et notamment en terme de phénomènes critiques, rapprochant la transition vitreuse de la transition des verre de spins, qui elle est une transition de phase.