



HAL
open science

Relever le défi de la transition vitreuse par manipulation optique de molécules

Eden Dzik

► To cite this version:

Eden Dzik. Relever le défi de la transition vitreuse par manipulation optique de molécules. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP021 . tel-04579474

HAL Id: tel-04579474

<https://theses.hal.science/tel-04579474v1>

Submitted on 17 May 2024

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.

Relever le défi de la transition vitreuse par manipulation optique de molécules

*Taking up the challenge of the glass transition by optical manipulations
of molecules*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, physique en Île-de-France (PIF)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **SPEC (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**,
sous la direction de **François LADIEU**, Directeur de Recherche, et la co-direction de
David CARRIERE, Directeur de Recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 19 avril 2024, par

Eden DZIK

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Christiane ALBA-SIMIONESCO

Directrice de recherche,
Université Paris-Saclay

Présidente

Luca CIPELLETTI

Professeur,
Université de Montpellier

Rapporteur & Examineur

Nicolas DELPOUVE

Maître de conférences, HDR,
Université de Rouen

Rapporteur & Examineur

Kirsten MARTENS

Chargée de recherche,
Université Grenoble Alpes

Examinatrice

*À ma famille,
Choisie, pas subie.*

Remerciements

Il y a trois ans et demi (oui tous les demi comptent), j'ai commencé une thèse. Bah c'était intense. J'ai l'impression que ça fait à peine un mois et en même temps trois siècles. Je suis heureux de l'avoir fait (et aussi heureux d'avoir fini). J'ai beaucoup appris et mûri, avec l'aide de plein de gens formidables. Voici donc une liste non exhaustive, et si je vous ai oublié, je suis très désolé. Je vous devrai un exemplaire de manuscrit dédié avec des couleurs et des stickers à paillettes.

Tout d'abord, je tiens à remercier David et François, qui ont été des directeurs de thèse fantastiques. Grâce à vous, j'arrive à dire que je me sens à ma place dans un labo de physique, que j'ai parfois des idées intelligentes et que je peux apprendre à faire mieux quand elles le sont moins.

François, tu as été particulièrement disponible pour répondre à toutes mes questions, m'aider sur la manip et se creuser la tête sur les résultats (mais n'oublie pas de prendre des vacances!). Nos discussions marathon sont souvent parties dans tous les sens, et ont donné certaines des meilleures idées de cette thèse. David, tu as apporté du calme et un cadre logique, qui m'ont permis d'utiliser ces super idées pour en faire de la science solide. Tu as souvent posé les bonnes questions, et tu m'as aidé à me les poser aussi. Votre direction de thèse commune a été à l'image de la physique expérimentale : un joyeux mélange de bidouillages empiriques et de panique existentielle.

Ensuite, merci aux membres de mon jury dont les retours et questions ont été très enrichissants : mes rapporteurs, Nicholas Delpouve et Luca Cipeletti, Kirsten Martens, et la présidente du jury Christiane Alba-Simionnesco. Merci aussi pour avoir été aussi flexibles sur la date de la soutenance entre les trains, les décalages horaires et les soucis de santé.


Je veux aussi remercier Christophe, Jean-Pierre et Cécile sans qui je n'aurais pas de molécules à étudier et les manips se feraient encore en appuyant sur 3 boutons à la fois toutes les 10min, à la cave dans le noir et sans réseau. Et Paul, merci de m'avoir laissé une super manip avec plein de physique à étudier, j'ai de la chance de passer après toi.

Le SPHYNX a été un laboratoire plein de gens très accueillants et intéressants. Merci à Caroline (qui a aussi été ma garante technique), Marceau (qui s'est laissé embarquer dans une escape à Tokyo), Daniel, Hervé, Bérengère... et tous les autres permanents, mais aussi à Nathalie qui m'a aidé à naviguer les méandres de l'administratif et à la team des

doctorants : Michael (super respo pot), Antoine (mon compagnon d'Ars Mag), Émile (meilleures discussions philo), Thibault, Quentin, Damien, Priscille, Enzo, Gabriel... Je garderai de super souvenirs des discussions jv/séries/films/livres/bidules random pour lequel on sort Wikipedia, à la cantine et au café et des parties de Hanabi (et de la séance Rings of Power quand tous les permanents étaient de sortie, mais chut i. Restons en contact !

Une fois c'est de la triche¹, deux fois, c'est un hommage², trois fois c'est du comique de répétition. Caroline et Aubin, vous savez ce que vous avez fait. Et pour de vrai ? Pour de vrai, je comprends pourquoi vous avez fait des ellipses. C'est dur les remerciements !

Caroline, je sais pas ce que tu as vu dans le chaos plein de cassures que j'étais à 20ans, mais tu as cru en moi à ma place, dans les études et en tant que personne. Et ça m'a sauvé la vie. Merci d'être dans ma vie.

Aubin, on joue en coop depuis plus de sept ans. On est passé du split screen sur canapé au multi en ligne mais on est pas prêts de s'arrêter. On est mariés selon les lois de Trollune de toute manière ! Tu m'a aidé de trois milliards de manières différentes, c'est impossible de tout lister, et je sais que jamais j'y serais arrivé sans toi. J'ai une chance incroyable de t'avoir comme copain. Bloup 

En plus d'être mon lieu de rencontre avec Aubin et Caroline, l'ENS de Lyon et son labo de physique ont été mon premier contact avec la recherche. J'en suis partie avec l'envie de continuer, et le regret de ne pas y être resté. Merci à tous ceux qui ont répondu présents pour ma soutenance et tous ceux qui m'ont soutenu pendant ces trois ans (et demi !) : Lison, Solène, Youssef, Garance, Yohann, Audrey, Valérie, l'humain de Chouquette...

Samuel, merci pour les parties d'Aftermath, le chantier archéo, les appels à 3h du mat', l'astrophoto improvisée dans les Alpes, et le soutien continu pendant ces 3 ans (et demi !). Merci d'être venu à Paris pour ma soutenance. Et merci d'être venu à Paris pour ma soutenance³.

Merci beaucoup à toute ma famille. Vous m'avez soutenu dans les moments compliqués. Vous êtes venu à la soutenance malgré les péripéties, et vous m'avez aidé à l'organiser. Eylon, j'ai de la chance de t'avoir comme petit frère. Mamie, j'ai senti tout ton amour dans le miel de tes cigares. Maïté, tu as été là, tout le temps, même quand c'était dur pour toi aussi. Karine, tu m'as accepté, radicalement, sans condition. Merci à vous tous, qui avez choisi de m'inclure dans cette famille, et que j'ai choisie aussi, de tout mon cœur. Je vous aime.

Je suis arrivé chez les Negitachi en même temps que j'ai commencé cette thèse. Et j'ai grandi avec vous pendant ces trois ans (et demi !). J'ai gagné en confiance, j'ai appris à ne pas m'effondrer devant un public, j'ai appris à m'affirmer quand j'ai raison et à m'adapter quand j'ai tort. La recherche et le chant en groupe c'est un peu pareil au final. Et plus qu'un groupe de chant, vous êtes des amis fantastiques. Être avec vous, c'est être à la maison (au moment où j'écris ces lignes, la maison est un château normand aux

1. Caroline Crauste-Thibierge, *Systèmes hors équilibre : Polymères, thermodynamique stochastique et le reste. . .*, Mémoire de HDR, Octobre 2023.

2. Aubin Archambault, *Experimental study of information engines at the mesoscopic scale*, Thèse de doctorat, Décembre 2023, URL <https://theses.fr/2023ENSL0115>.

3. Répétition parfaitement volontaire.

proportions parfaitement indécentes, mais c'est pas le point). Pour leur soutien, je voudrais particulièrement remercier Grégoire, Antonin, Tom, Lia, Pierre, Paul.

Et Eve. J'ai rencontré ma grande sœur à 23 ans, et savoir que tu es dans ma vie est un pakalin tout doux.

Vous rendez tous ma vie toute douce (oui aussi ceux que j'ai oubliés, même que j'en suis très désolé.e!). Merci.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	3
1.1 La transition vitreuse	3
1.1.1 Augmentation de la viscosité	3
1.1.2 Temps de relaxation super-Arrhénien	4
1.1.3 Une transition thermodynamique ?	5
1.2 Corrélations statiques et dynamiques	6
1.2.1 Structure amorphe	6
1.2.2 Relaxation structurale	7
1.2.3 Hétérogénéités dynamiques	8
1.3 Théories de la transition vitreuse	10
1.3.1 Théories à contraintes cinétiques (KCM)	10
1.3.2 Théorie des domaines limités par la frustration (FLD)	13
1.3.3 Transition aléatoire du premier ordre (RFOT)	14
1.3.4 Tests expérimentaux de RFOT	18
1.4 Spectroscopie diélectrique	23
1.4.1 Susceptibilité diélectrique linéaire	23
1.4.2 Spectroscopie des verres	24
1.5 Un azo-verre comme sonde locale	26
1.5.1 L'azobenzène	26
1.5.2 Orientation	27
1.5.3 Couplage avec la matrice vitreuse	28
1.6 Résultats préliminaires de Paul Datin	30
1.6.1 Dispositif expérimental	30
1.6.2 Accélération de la dynamique par photofluidisation	31
2 Couplage matrice vitreuse - agitation des chromophores	35
2.1 Dispositif expérimental	35
2.1.1 Échantillon	36
2.1.2 Mesures diélectriques	38
2.1.3 Mesure de l'absorbance et de son anisotropie	42
2.2 Caractérisation diélectrique sans agitation	46
2.2.1 Spectre diélectrique	46
2.2.2 Superposition des spectres	46
2.2.3 Dépendance de τ_α en température	48
2.3 Dichroïsme induit par la pompe	50
2.3.1 Données d'absorption brutes	51

2.3.2	Dépendance temporelle de x_{cis} et x_{or}	51
2.3.3	Effet de τ_α sur x_{cis} et x_{or}	52
2.4	Accélération de la dynamique vitreuse	56
2.4.1	Couplage entre dichroïsme et réponse diélectrique	56
2.4.2	Effets indésirables	56
2.4.3	Dynamique vitreuse sous illumination	63
3	Relaxation d'une hétérogénéité dynamique	69
3.1	Modélisation	69
3.1.1	Subdivision en hétérogénéités dynamiques	69
3.1.2	Temps de relaxation sous illumination	72
3.1.3	Sauts diélectriques	74
3.1.4	Expression approchée des sauts	75
3.1.5	Validité de l'approximation	77
3.2	Paramètres connus	78
3.2.1	Récapitulatif des paramètres	78
3.2.2	Taux d'isomérisation des chromophores	79
3.2.3	Nombre de molécules par hétérogénéité	82
3.3	Impact de la photofluidisation sur les sauts	84
3.3.1	Estimation	84
3.3.2	Dépendance en température	84
3.3.3	Dépendance en puissance	85
3.4	Loi de relaxation locale	88
3.4.1	Distribution de τ sous illumination	88
3.4.2	Comparaison aux mesures	90
4	Clouage aléatoire	95
4.1	Modélisation du clouage aléatoire	95
4.1.1	Prédictions théoriques	95
4.1.2	Intégration du clouage dans notre modèle	96
4.1.3	Fraction clouée	96
4.2	Traitement des trois échantillons	97
4.2.1	Données	97
4.2.2	Modèle	100
4.3	Fraction clouée et persistance du clouage	103
4.4	Estimation de \mathcal{K}_φ par la relaxation de l'orientation	107
4.5	Augmentation du temps de relaxation avec la fraction clouée	109
	Conclusion	113
	Annexes	117
A	Échantillon	119
A.1	Épaisseur de matériau sondée par les électrodes	119
A.2	Facteur de forme	120
A.3	Synthèse du verre et des chromophores	120
B	Traitement des données optiques	123

B.1	De la sortie des spectromètres à l'absorbance	123
B.2	De l'absorbance à x_{cis} et x_{or}	125
B.2.1	Population trans unique	125
B.2.2	Partition trans/cis	128
B.2.3	Erreur de calcul de x_{cis} et x_{or}	128
C	Chauffage de l'échantillon par absorption de la lumière	131
C.1	Effet de la conduction	131
C.1.1	Chauffage en régime photostationnaire	131
C.1.2	Dépendance temporelle de l'échauffement après l'arrêt du faisceau de pompe	132
C.2	Transport de chaleur par rayonnement	133
C.3	Terme de convection	134
D	Comparaison entre échantillons	137
D.1	Paramètres	137
D.2	Hétérogénéité spatiale des isomérisations	138
E	Expérience à deux faisceaux	141
F	Bruit sur les mesures diélectriques	143
	Bibliographie	145

Introduction

*Share your wisdom.*¹

Tunic Manual

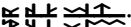
Que ce soit le verre de silice de nos fenêtres ou les polymères à la base des matières plastiques, les verres font partie intégrante de notre vie courante. Leur première utilisation remonte à la Préhistoire (pointes de flèches en obsidienne), et on sait en fabriquer depuis l'Antiquité. Cependant, la compréhension de la physique de l'état vitreux, et notamment de la transition vitreuse, reste l'une des questions fondamentales de la physique de la matière condensée.

En 1927, Thomas Parnell monte la plus vieille expérience de laboratoire encore en fonctionnement continu, ce qui lui vaudra une place dans le Livre Guinness des records et un Ig Nobel [1, 2]. Il verse du bitume chaud dans un entonnoir fermé, le laisse à température ambiante pendant trois ans, puis ouvre le fond. Alors qu'il semble solide, le bitume commence alors à s'écouler extrêmement lentement, au rythme d'environ une goutte par décennie².

Ici, le bitume est dans un état métastable appelé liquide surfondu, obtenu en refroidissant un liquide suffisamment vite pour l'empêcher de cristalliser. En le refroidissant encore, il deviendrait tellement visqueux qu'il semblerait parfaitement solide aux échelles de temps humaines. On appelle ces matériaux désordonnés et figés des verres, et le phénomène dynamique associé la transition vitreuse. Savoir si celle-ci correspond à une transition thermodynamique est une question complexe encore ouverte. L'une des difficultés expérimentales majeures est le temps d'équilibration extrêmement long des systèmes vitreux.

La théorie RFOT (Random First Order Transition, transition aléatoire du premier ordre), l'une des principales théories thermodynamiques des verres, prédit qu'on pourrait obtenir un verre idéal (à l'équilibre) en clouant au hasard une petite fraction de particules du matériau. Cette transition par le clouage ne pourrait s'observer que s'il existe une transition thermodynamique sous-jacente à la transition vitreuse. D'abord confirmé par simulation, le clouage aléatoire a récemment été observé expérimentalement dans les colloïdes, et possiblement dans des verres structuraux [3, 4].

Cette thèse reprend et développe une stratégie expérimentale mise en place dans la thèse de Paul Datin [5] pour étudier la dynamique locale et le clouage aléatoire dans un verre

1. 

2. La neuvième goutte est tombée en avril 2014, exactement dix ans avant ma soutenance. Le lecteur est invité à assister en direct à la chute de la dixième ici : thetenthwatch.com.

structural. Dans une matrice vitreuse organique, on mélange une petite quantité (environ 1%) de dérivés d'azobenzène, qui s'isomérisent et s'orientent sous l'effet de la lumière. L'orientation est créée et mesurée en temps réel par un montage optique pompe-sonde. La dynamique vitreuse est suivie, aussi en temps réel, par spectroscopie diélectrique. Le but sera de relier la variation du temps de relaxation avec le clouage imparfait que représente l'orientation des chromophores.

Dans un premier chapitre, on décrira la phénoménologie de la transition vitreuse, les différents points de vue théoriques possibles, et notre stratégie expérimentale. Le deuxième chapitre sera centré sur le dispositif expérimental, et on cherchera à observer une variation du temps de relaxation vitreuse liée aux isomérisations des chromophores. Dans le troisième chapitre, on développera un modèle de la relaxation du verre à l'échelle locale. On examinera le rôle de la loi de relaxation locale sur les mesures, et on distinguera plusieurs causes du changement de dynamique vitreuse sous illumination. Enfin, le quatrième chapitre se concentrera sur le clouage aléatoire. On étudiera la variation du temps de relaxation avec l'orientation, corrigé des autres effets de l'illumination, et on la comparera aux prédictions théoriques de RFOT.

État de l'art

*I may be small, but I screw up big
because I'm standing on the shoulders of GIANTS.*

Miles Vorkosigan

Introduction

Dans ce premier chapitre, on présentera d'abord la riche phénoménologie de la transition vitreuse, et les différentes théories de l'état vitreux. Pour discriminer expérimentalement entre celles-ci, on se concentrera sur le clouage aléatoire, un phénomène prédit seulement dans le cadre de théories thermodynamiques. Enfin, on présentera la stratégie expérimentale choisie pour l'observer, basée sur la spectroscopie diélectrique et l'orientation photoinduite de l'azobenzène.

1.1 La transition vitreuse

1.1.1 Augmentation de la viscosité

Usuellement, lorsqu'on refroidit un liquide, celui-ci va subir une transition de phase du premier ordre vers un solide cristallin, à sa température de fusion T_m ("melting"). Cependant, certains liquides refroidis suffisamment rapidement peuvent éviter la cristallisation, et rester dans un état liquide métastable à des températures inférieures à T_m pendant un temps significatif. Si on continue de refroidir un tel liquide, dit surfondu, on observe que sa viscosité augmente fortement, de plus de 10 ordres de grandeurs pour des variations de température de seulement quelques dizaines de pourcents [6]. À l'échelle de temps humaine, un tel liquide semble se figer et devenir solide. Cet état hors équilibre est appelé un verre, et le phénomène associé, la transition vitreuse.

On définit arbitrairement la température de transition vitreuse T_g comme la température à laquelle le liquide devient trop visqueux pour qu'on puisse le voir couler en un temps raisonnable. Usuellement, on utilise le critère :

$$\tau_\alpha(T_g) = 100 \text{ s} \quad \text{ou} \quad \eta(T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}, \quad (1.1)$$

où la viscosité η est reliée au temps de relaxation structural τ_α (voir la section 1.2.2) par la relation $\eta = G_\infty \tau_\alpha$, avec G_∞ le module de cisaillement à fréquence infinie. Étant donné que dans la plupart des systèmes, $G_\infty \approx 10$ GPa, les deux critères de l'équation (1.1) sont équivalents [7]. La transition vitreuse n'est pas définie de manière unique : T_g dépend de l'histoire du système, notamment de la vitesse de trempe, comme illustré sur la figure 1.1. En effet, plus la trempe est rapide, moins le verre a le temps de se réorganiser, de minimiser son entropie, et plus T_g est haute.

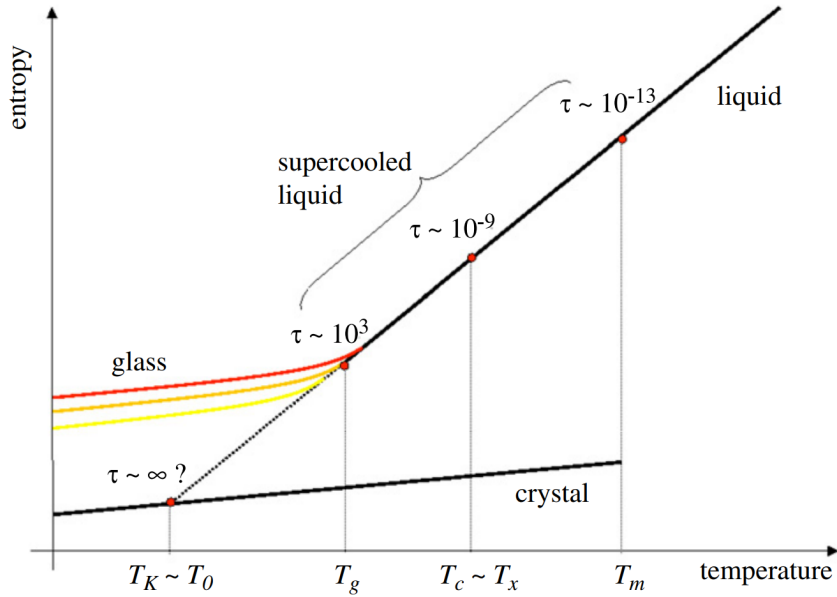


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'entropie d'un liquide en fonction de la température. En évitant la cristallisation à $T = T_m$, le liquide est dans un état métastable appelé liquide surfondu. En dessous de la température de transition vitreuse T_g , on obtient un état hors équilibre, le verre. Plus la trempe est rapide, moins le verre a le temps de se réorganiser, plus T_g est haute. Tiré de [8].

1.1.2 Temps de relaxation super-Arrhénien

Pour certains verres, dits forts, le temps de relaxation $\tau_\alpha(T)$ suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau_\alpha = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k_B T}}, \quad (1.2)$$

avec τ_0 un temps microscopique, k_B la constante de Boltzmann et E_A une énergie d'activation indépendante de la température. Cela correspond à une situation où le système passe d'un minimum d'énergie à un autre, en essayant, à une fréquence $1/\tau_0$, de passer les barrières d'énergie de hauteur E_A fixe imposée par les molécules voisines.

Cependant, il existe d'autres verres, dits fragiles, qui ne suivent pas cette loi. On peut définir la fragilité d'un verre m pour mesurer la déviation de τ_α par rapport à Arrhénius :

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

Plus un verre est fragile, plus, sur la figure 1.2, il s'éloigne de la droite correspondant à la loi d'Arrhénius.

Le temps de relaxation d'un verre fragile croit donc plus qu'exponentiellement quand T diminue. Ce comportement super-Arrhénien peut s'interpréter comme l'émergence de réarrangements collectifs causant un agrandissement effectif des barrières d'énergie $E_A(T)$ pendant le refroidissement. En effet, dans ce scénario, si chaque molécule doit "se concerter" avec ses voisines pour relaxer, et que la longueur de corrélation dynamique (taille typique du voisinage) augmente quand T diminue, cela se traduit par une augmentation de $E_A(T)$.

On peut ajuster τ_α par la loi phénoménologique de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT) [9–11] :

$$\tau_\alpha = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} . \quad (1.4)$$

Cette loi suggère une divergence du temps de relaxation à $T = T_0$ finie.

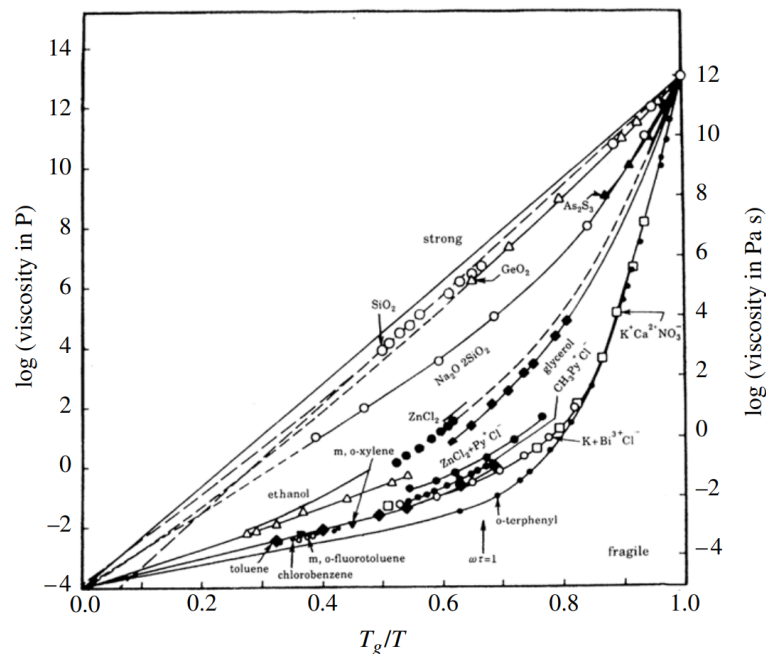


FIGURE 1.2 – Diagramme d'Angell, représentant la viscosité de différents verres en fonction de l'inverse de la température normalisée par leur température T_g de transition vitreuse. Une ligne droite correspond à un comportement Arrhénien. Plus un verre est fragile, plus il en dévie. Tiré de [6].

1.1.3 Une transition thermodynamique ?

La transition vitreuse est définie de manière dynamique. Le temps de relaxation semble bien diverger quand on abaisse la température, mais il est impossible de s'approcher suffisamment de T_0 tout en restant à l'équilibre pour en être certain. De même, la longueur de corrélation, dont l'augmentation est suggérée par la loi VFT, caractérise des réarrangements collectifs, et elle est donc de nature dynamique. On peut cependant se demander si cette transition dynamique cache une transition thermodynamique, c'est-à-dire s'il existe une phase de "verre idéal", dont la structure suivrait un ordre.

Imaginons qu'on puisse abaisser la température d'un liquide surfondu autant que l'on souhaite en restant à l'équilibre. Par mesure de capacité calorifique, on peut montrer que l'entropie d'un liquide surfondu décroît plus rapidement que celle d'un cristal quand on abaisse sa température [8]. Par extrapolation, on peut donc supposer qu'à suffisamment basse température, son entropie serait inférieure à celle du cristal. C'est ce qu'on nomme le paradoxe de Kauzmann, ou crise de l'entropie [12]. À la température de Kauzmann T_K , il y aurait alors une véritable divergence du temps de relaxation, et une transition de phase. On note que la valeur de T_K extrapolée est expérimentalement proche de T_0 la température de la loi VFT (1.4) [13].

Il existe plusieurs résolutions possibles à ce paradoxe :

1. Il n'est pas possible de refroidir un liquide surfondu à l'équilibre à T_K sans cristalliser avant.
2. L'entropie diminue plus lentement que ce l'extrapolation suggère, et il n'y a jamais de croisement. L'entropie du liquide surfondu reste supérieure à celle du cristal jusqu'à être à température nulle, où les deux s'annulent.
3. Il existe une transition de phase thermodynamique à température finie, au croisement.

L'existence ou non d'une transition thermodynamique est une question centrale des théories de l'état vitreux, que l'on présentera dans la section 1.3.

1.2 Corrélations statiques et dynamiques

Toute transition thermodynamique s'accompagne de la croissance d'une longueur de corrélation statique à l'approche de la transition, et l'émergence d'un ordre à longue distance (voir le chapitre 2 de [14]). Examinons donc les corrélations statiques et dynamiques des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse.

1.2.1 Structure amorphe

De nombreuses transitions de phase, notamment liquide-cristal, s'accompagnent d'une rupture de symétrie, et d'un réordonnement à longue distance du système. Par exemple, lors de la transition du liquide au cristal, on passe d'un état isotrope à longue distance à un état ordonné à longue distance qui brise la symétrie de translation continue. Contrairement au liquide, qui possède les mêmes propriétés en tout point, seuls certains points du cristal, séparés par un pas entier du réseau, sont équivalents. Ce passage d'un état isotrope à un état ordonné est bien caractérisé par le facteur de structure, qui encode les corrélations de position des particules, et est mesurable par diffusion de neutrons :

$$S(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \right\rangle \tag{1.5}$$

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_i^N e^{j\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i},$$

où N est le nombre de particules, ρ la densité, \mathbf{r}_i la position de la particule i , \mathbf{q} le vecteur d'onde (conjugué de \mathbf{r}), et $\langle \rangle$ la moyenne thermique.

Cependant, on n'observe pas de différence majeure sur $S(\mathbf{q})$ entre le verre et le liquide surfondu qui le précède, comme on peut le voir sur la figure 1.3. Le verre est donc un solide

amorphe : contrairement au cristal, il ne possède donc pas d'ordre à longue distance, et reste structurellement identique au liquide, malgré des propriétés mécaniques similaires à celles d'un solide. Si la transition thermodynamique vers ce qu'on appelle l'ordre amorphe existe, alors elle doit se manifester dans une fonction de corrélation plus complexe.

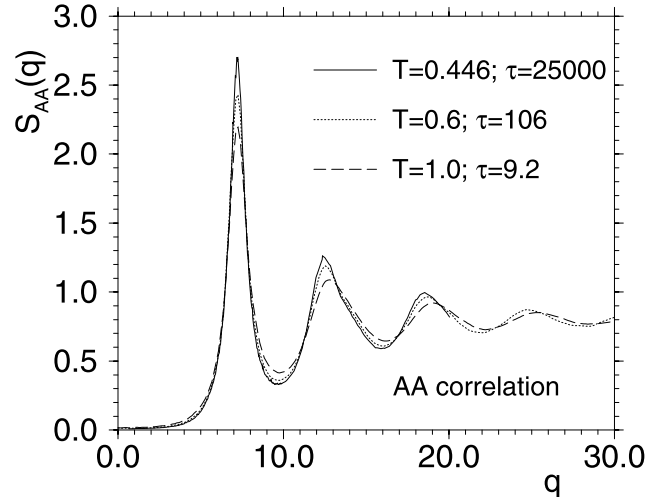


FIGURE 1.3 – Facteur de structure statique d'un mélange de particules de Lennard-Jones à plusieurs températures. Les temps de relaxation impliqués diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Les pics larges sont caractéristiques des différentes couches autour de chaque particule dans un liquide. Leur position dépend légèrement de la température car la densité augmente à basse T . Tiré de [15].

1.2.2 Relaxation structurale

Puisque la transition vitreuse n'a pas de signature visible sur les fonctions de corrélation statiques usuelles, examinons les corrélations dynamiques. La fonction intermédiaire de diffusion $F(\mathbf{q}, t)$, définie par :

$$F(\mathbf{q}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \right\rangle, \quad (1.6)$$

permet de mettre en évidence des différences significatives dans la relaxation structurale d'un liquide surfondu refroidi sous T_g . La figure 1.4 montre que la décroissance de $F(\mathbf{q}, t)$ ralentit et devient non exponentielle à basse température. La courbe possède deux parties qui correspondent à deux types de relaxation distincts :

- Relaxation β : aux temps courts, les molécules vibrent à l'intérieur de la cage formée par leurs voisines.
- Relaxation α , ou structurale : les molécules s'échappent de la cage, et changent de voisines, avec un temps caractéristique τ_α à la distribution large.

Ces deux processus sont illustrés sur la figure 1.5. La relaxation α peut être décrite par une exponentielle étirée (ou fonction de Kohlrausch-Williams-Watts, KWW) :

$$F(q, t) \sim e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad (1.7)$$

où τ est un temps caractéristique et $\beta \in [0, 1]$ est le paramètre d'étirement, qui diminue généralement avec la température. De nombreuses observables relaxent de façon similaire à l'approche de la transition vitreuse, ce qui fait de cette exponentielle étirée une signature caractéristique de la relaxation vitreuse.

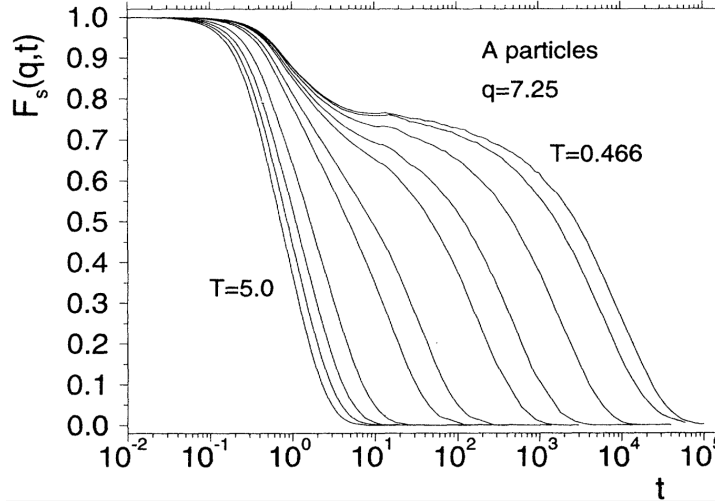


FIGURE 1.4 – Évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $F_s(q, t)$ dans un mélange binaire de particules de Lennard-Jones. Tiré de [16].

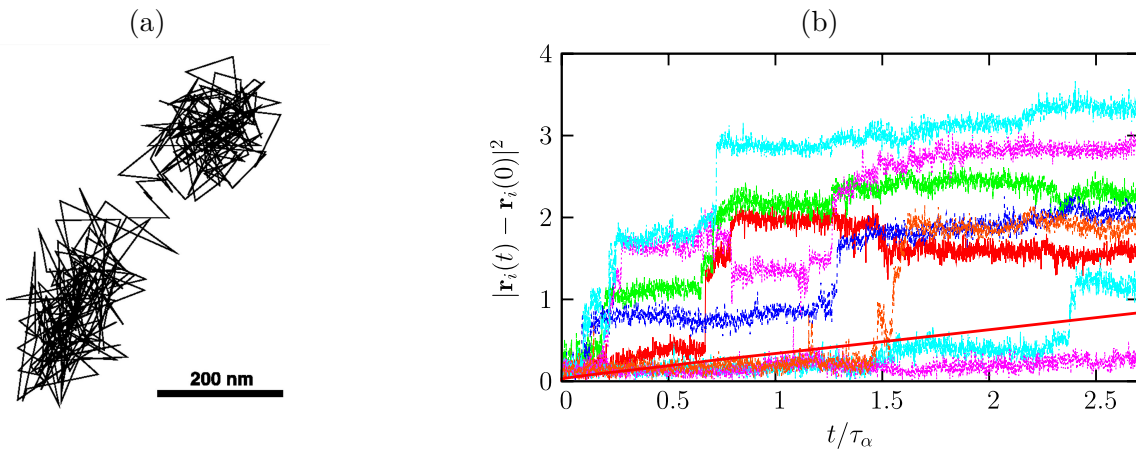


FIGURE 1.5 – Relaxations α et β illustrées par des trajectoires de particules individuelles dans un liquide surfondu près de la transition vitreuse. (a) Mesure sur 100 min de la position d'un colloïde de $1 \mu\text{m}$. Tiré de [17]. (b) Simulation du déplacement quadratique de particules de Lennard-Jones. La ligne pleine représente la moyenne. Les trajectoires sont composées de longs plateaux avec des fluctuations (relaxation β) entrecoupés de sauts rapides avec une large distribution temporelle (relaxation α). Tiré de [7].

1.2.3 Hétérogénéités dynamiques

La relaxation vitreuse en exponentielle étirée peut être interprétée de deux manières différentes, comme illustré sur la figure 1.6 :

- La dynamique vitreuse est parfaitement *homogène*, mais la relaxation microscopique, bien que partout identique, est un processus *complexe* qui suit une exponentielle étirée (figure 1.6 gauche).
- La relaxation microscopique suit une exponentielle *simple*, mais la dynamique vitreuse est très *hétérogène*, et c'est seulement en moyennant sur la distribution des temps caractéristiques qu'on retrouve une exponentielle étirée (figure 1.6 droite).

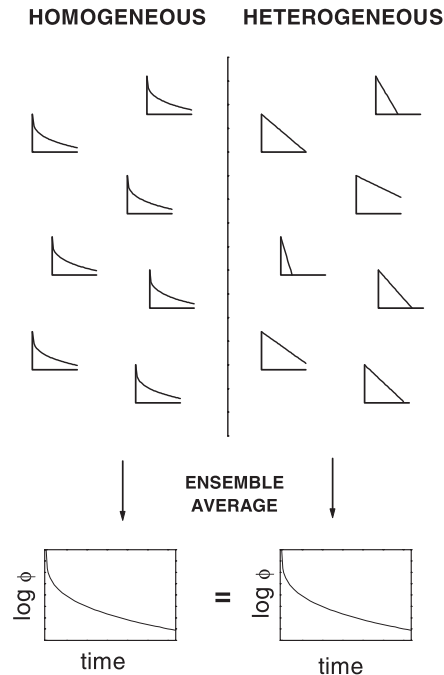


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de deux scénarios de relaxation non-exponentielle. Dans le scénario homogène (gauche), chaque contribution locale est identique à la moyenne d'ensemble. Dans le scénario hétérogène (droite), chaque unité locale relaxe exponentiellement, avec un temps de relaxation unique, dont la distribution permet à la moyenne d'ensemble d'être identique à celle du premier scénario. Tiré de [18].

De nombreuses observations expérimentales et simulations [7], et notamment des mesures diélectriques (voir la section 1.4) prouvent que la dynamique vitreuse est hétérogène, et appuie donc le deuxième scénario. Autour de la transition vitreuse, des corrélations dynamiques émergent, avec l'apparition de zones très rapides et de zones très lentes où la relaxation se fait par réarrangements coopératifs, comme on peut le voir sur la figure 1.7. Elles sont détectables par des fonctions de corrélations dynamiques à quatre points telles que :

$$G_4(\mathbf{r}, t) = \langle \delta\rho(\mathbf{0}, 0)\delta\rho(\mathbf{0}, t)\delta\rho(\mathbf{r}, 0)\delta\rho(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (1.8)$$

avec $\delta\rho = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0$ l'écart de densité locale par rapport à la moyenne. La fonction $G_4(\mathbf{r}, t)$ décroît avec r sur une taille typique ξ_{dyn} , qui est la longueur de corrélation dynamique. En effet, c'est la taille des zones coopératives évoquées-ci dessus, appelées hétérogénéités dynamiques. Ces hétérogénéités dynamiques peuvent se déplacer et changer de temps de relaxation au cours du temps : des zones lentes à un instant deviendront lentes un peu plus tard, et vice-versa, ce qui restaure l'ergodicité à temps long. Les hétérogénéités dynamiques sont un phénomène caractéristique de la transition vitreuse, et il est central dans tous les travaux théoriques qui décrivent l'état vitreux.

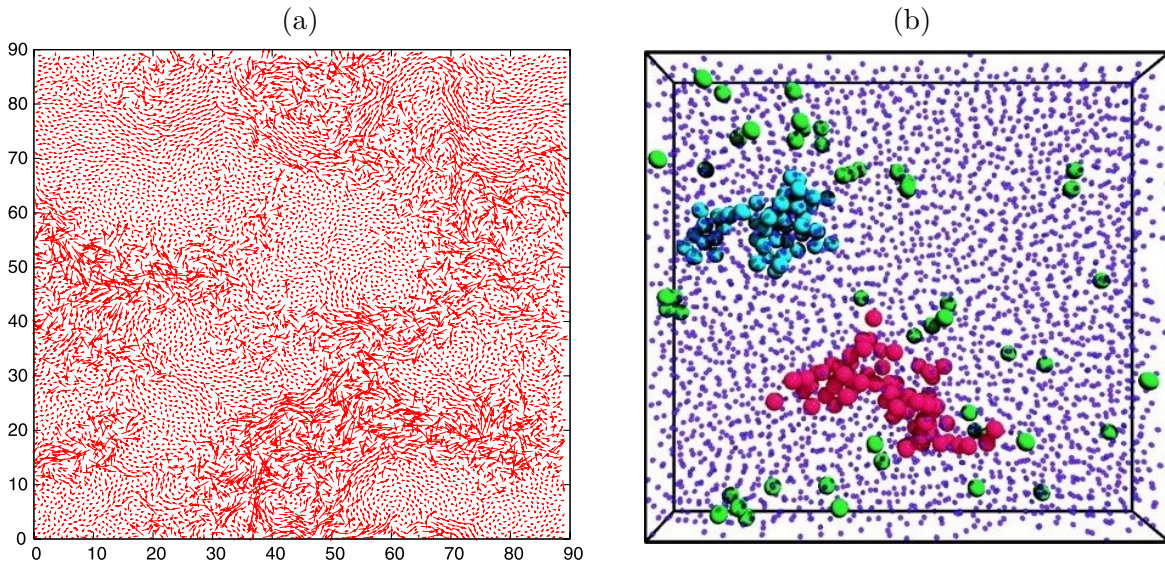


FIGURE 1.7 – Mise en évidence des hétérogénéités dynamiques. (a) Simulation d'un mélange binaire de Lennard-Jones en 2D. Les flèches indiquent le déplacement de chaque particule sur un temps $\sim \tau_\alpha$. Tiré de [7]. (b) Carte des hétérogénéités dynamiques observées par spectroscopie confocale dans un verre colloïdal. Les particules rapides, représentées par des sphères plus larges, forment des clusters. Tiré de [17].

1.3 Théories de la transition vitreuse

La phénoménologie des verres est riche et complexe, et plusieurs théories sont actuellement capables de la reproduire assez fidèlement. La famille des théories à contraintes cinétiques (KCM) part du postulat qu'il n'y pas de transition thermodynamique sous-jacente à la transition vitreuse, et explique le ralentissement dynamique par des contraintes sur les mouvements des particules. Dans la théorie des domaines limités par la frustration (FLD), une transition thermodynamique est évitée car il serait impossible de satisfaire toutes les contraintes géométriques locales du système. Enfin, la théorie de la transition aléatoire du premier ordre (RFOT) décrit aussi la transition vitreuse comme une transition thermodynamique. Celle-ci est bien géométriquement possible, mais le système tombe hors-équilibre avant qu'on puisse l'observer.

1.3.1 Théories à contraintes cinétiques (KCM)

Les théories à contraintes cinétiques (kinetically constrained models, KCM) sont une famille de modèles de la transition vitreuse à la thermodynamique simple mais au comportement dynamique complexe, issu de contraintes cinétiques locales. La transition vitreuse est considérée comme uniquement dynamique.

1.3.1.1 Modèle de Fredrickson-Andersen

Pour introduire les concepts clés des KCM, examinons le modèle d'Ising cinétique, proposé par Fredrickson et Andersen en 1984 [19]. Le liquide surfondu est modélisé par un réseau de N spins indépendants. Chaque site i est dans un état $n_i = 1$ s'il est mobile, et

$n_i = 0$ s'il est immobile. On impose qu'un site a des chances de devenir mobile que s'il est entourée d'au moins k sites mobiles. Cette règle de facilitation dynamique traduit l'idée qu'il faut un certain volume autour d'une particule (donc des sites voisins mobiles) pour qu'une particule immobile puisse de venir mobile et bouger vers un site voisin. En revanche, la thermodynamique du système, qu'on peut voir comme un gaz parfait de défauts (les sites mobiles), est très simple. Son hamiltonien est de la forme :

$$H = J \sum_{i=1}^N n_i . \quad (1.9)$$

Le modèle présente une transition à température nulle, où la densité de mobilité devient nulle, et le système est gelé. Cette transition est purement dynamique et elle ne s'accompagne pas de la croissance d'une longueur de corrélation statique.

A basse température, il y a une faible concentration de défauts, et chacun des nombreux sites immobiles doit attendre en moyenne très longtemps que ses voisins deviennent mobiles pour pouvoir lui aussi changer d'état. La dynamique est donc très lente. De plus, à cause des fluctuations locales de densité de mobilité, certaines régions avec une plus haute densité ont une dynamique beaucoup plus rapide que la moyenne, et d'autres, au contraire, sont totalement bloquées par manque de sites mobiles.

Ce modèle à contraintes cinétiques reproduit bien les corrélations spatiales de la dynamique vitreuse. Il permet de retrouver une augmentation super-Arrhénienne du temps de relaxation à basse température pour $k > 1$, ou $k = 1$ avec des contraintes directionnelles. Cette variante est appelée modèle d'East [20] car la facilitation dynamique d'un site n'est issue que des voisins à la gauche d'un site.

1.3.1.2 Modèles de plaquettes

Bien que les modèles qu'on vient de présenter puissent reproduire une partie de la physique vitreuse, leurs règles dynamiques ne sont pas issues de premiers principes. Ce problème est résolu par les modèles de plaquettes, où des interactions à courte portée entre spins permettent de retrouver des contraintes cinétiques à l'échelle d'un groupe de spins (une plaquette).

Considérons par exemple un réseau triangulaire, avec des interactions entre les spins de chaque triangle pointant vers le bas [21] :

$$H_3 = -J \sum_{i,j,k \in \nabla} \sigma_i \sigma_j \sigma_k = -J \sum_l b_l , \quad J > 0 . \quad (1.10)$$

Les variable de plaquette b_l sont ici les équivalents des n_i de l'équation (1.9), et un défaut est défini comme $b_l = -1$. Seules des paires de défauts à distance $L = 2^n$ peuvent relaxer par inversions de spin, en surmontant une barrière d'énergie $\Delta E = k$ (si $J = 1/2$), comme on peut le voir sur la figure 1.8. Dans ce modèle, on retrouve donc bien des contraintes cinétiques entre les variables de plaquettes, et le système a un temps de relaxation super-Arrhénien :

$$\tau \sim \exp \left(\frac{1}{2T^2 \ln 2} \right) . \quad (1.11)$$

Les modèles de plaquettes permettent bien de retrouver à partir de premiers principes des règles de facilitation dynamique. Cela permet de reproduire l'augmentation super-Arrhénienne de τ_α et l'émergence d'hétérogénéités dynamiques à la transition vitreuse.

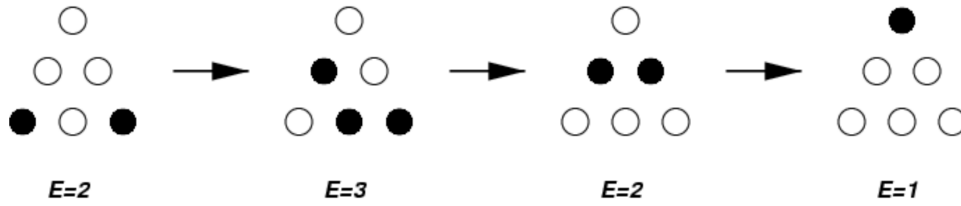


FIGURE 1.8 – Relaxation d’une paire de défauts (ronds noirs) à distance $L = 2$. Il faut passer une barrière $\Delta E = 1$. On représente ici le réseau triangulaire dual de celui de b_l . Tiré de [21].

L’impact de la facilitation dynamique sur les corrélations spatiales de la dynamique vitreuse est appuyé par des simulations de dynamique moléculaire récentes [22]. Comme on peut le voir sur la figure 1.9, les régions du matériau qui n’ont pas encore relaxé se réduisent par leur bords, au contact des régions qui ont relaxé. En revanche, ce phénomène se fait à l’échelle du temps de relaxation structural τ_α , et pas à l’échelle du temps microscopique des règles dynamiques des KCM. Ce dernier est très inférieur à τ_α puisque c’est la diffusion d’un seul et même défaut de mobilité à travers une hétérogénéité dynamique qui constitue τ_α . Cela suggère que ce sont deux type de facilitation différents [22, 23].

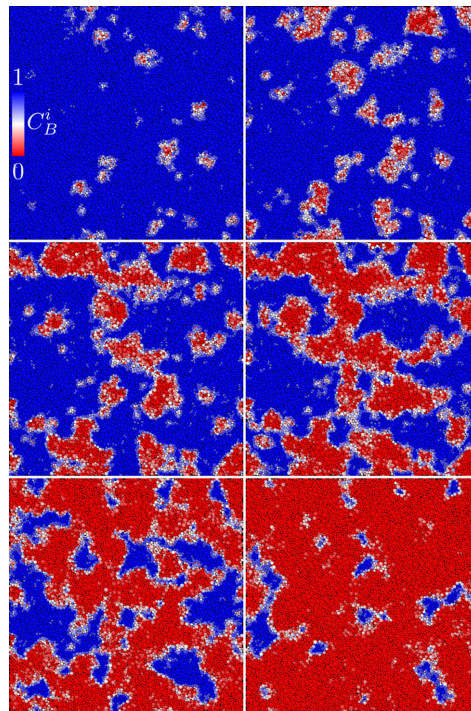


FIGURE 1.9 – Évolution spatiotemporelle sur trente millisecondes (d’en haut à gauche vers en bas à droite) de la relaxation structurale d’un liquide surfondu en 2D, composé de disques bidisperses interagissant par un potentiel de Lennard-Jones. La fonction de corrélation de rupture de liaison C_B^i traque, pour chaque particule i , la fraction de voisins restés identiques depuis $t = 0$. Une particule bleue n’a pas du tout relaxé, tandis qu’une rouge a totalement changé d’environnement. Tiré de [22].

Cependant, les KCM ont des limitations majeures. Elles ne peuvent pas rendre compte des aspects thermodynamiques de la transition vitreuse, comme le saut de la chaleur

spécifique observé autour de T_g [24] (voir [25] pour une réponse), ou le comportement des susceptibilités diélectriques d'ordre élevé (voir la section 1.3.4.1). Enfin, nous ne connaissons pas de prédictions faites par les KCM qui aient été testées expérimentalement ensuite, contrairement à RFOT (1.3.4).

1.3.2 Théorie des domaines limités par la frustration (FLD)

La théorie des domaines limités par la frustration (Frustration Limited Domains, FLD) propose une approche reposant sur le concept de frustration géométrique [26].

On dit qu'un système est frustré s'il ne peut pas satisfaire toutes ses contraintes locales, et ne peut donc jamais s'ordonner totalement. On peut notamment retrouver la frustration comme conséquence du désordre gelé dans les verres de spins (figure 1.10a). De même, si on considère un empilement de sphères en dimension 3, la structure localement préférée est un cluster de treize sphères formant un icosaèdre (figure 1.10b), mais celle-ci ne peut pas paver l'espace euclidien, donc ce système est géométriquement frustré.

Dans un espace courbe pavable par cet icosaèdre, on pourrait observer une transition thermodynamique vers une phase cristalline idéale. Cette transition évitée ne peut pas être observée dans l'espace euclidien, mais le système en ressent les effets : quand la température diminue, des domaines de plus en plus grands s'ordonnent en suivant la structure localement préférée, jusqu'à atteindre une taille maximale fixée par la frustration géométrique. Ces domaines relaxent de manière coopérative pour maintenir cet ordre. Leur taille (la longueur de corrélation statique) ne diverge pas mais sature en dessous d'une certaine température qui dépend de la géométrie. On ne dispose pas actuellement de prédiction de cette température mais il est probable qu'elle soit inférieure à T_g , rendant difficile la distinction avec les prédictions de la théorie RFOT qu'on va présenter ensuite [27]. Quelques travaux numériques ont été dédiés au test de la théorie FLD [28, 29] et ont donné des résultats encourageants, mais on ne dispose pas actuellement d'un test expérimental spécifique à cette théorie.

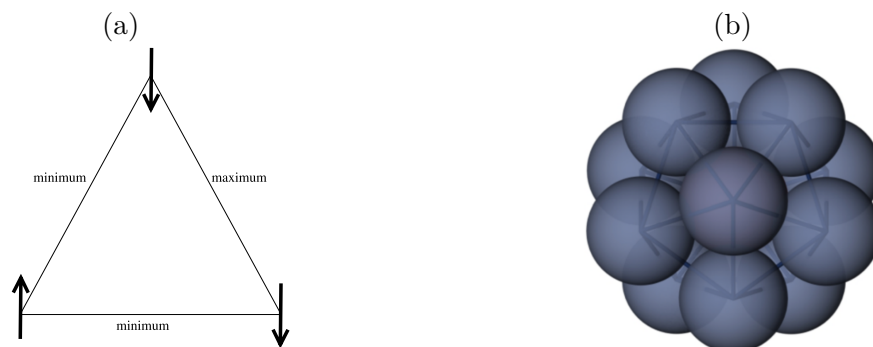


FIGURE 1.10 – Frustration géométrique. Tiré de [26]. (a) Plaquette d'un réseau triangulaire de spins. Dans le cas d'interactions antiferromagnétiques (anti-alignement), il est impossible de satisfaire simultanément toutes les contraintes. (b) Structure localement préférée de sphères empilées en dimension 3. Cet icosaèdre ne peut pas paver tout l'espace, ce qui crée de la frustration.

1.3.3 Transition aléatoire du premier ordre (RFOT)

La théorie RFOT décrit la transition vitreuse comme une transition thermodynamique à T_K , qui est en pratique impossible à observer car le système tombe hors-équilibre à $T > T_K$. Elle se base sur les concepts de paysage d'énergie libre et de réarrangements coopératifs, et est l'héritière des théories de couplage de modes (MCT) et des modèles à p-spins.

1.3.3.1 Paysage d'énergie libre

L'image du paysage d'énergie pour décrire l'état surfondu a été proposée en 1969 par Goldstein [30]. Comme illustré sur la figure 1.11, proche de T_g , le paysage d'énergie libre contient beaucoup de minima locaux, en plus du minimum global qui correspond au cristal.

L'entropie S du système peut donc être décomposée en deux parties :

$$S = S_{\text{vib}} + S_{\text{config}}, \quad (1.12)$$

avec une contribution vibrationnelle S_{vib} qui correspond à l'évolution du système à l'intérieur d'un minimum, et une contribution configurationnelle S_{config} provenant du grand nombre de minima. Pour un système à N particules et \mathcal{N} états accessibles, celle-ci s'écrit :

$$S_{\text{config}} = \frac{1}{N} \log \mathcal{N}. \quad (1.13)$$

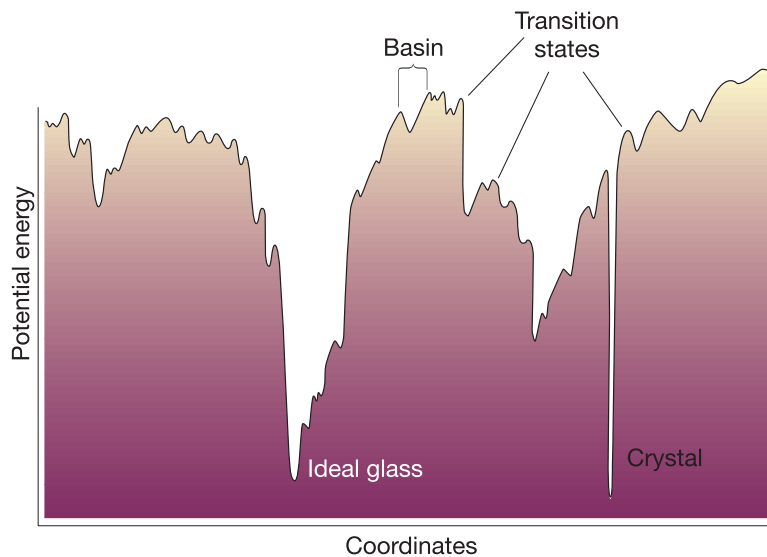


FIGURE 1.11 – Représentation schématique du paysage d'énergie libre d'un verre. La figure représente l'énergie potentielle en fonction des coordonnées réactionnelles, mais il est semblable au paysage d'énergie libre à $T \simeq T_K$ car l'entropie configurationnelle s'annule à T_K . Tiré de [31].

1.3.3.2 Réarrangements coopératifs

Pour interpréter un saut entre minima locaux en terme de relaxation dans l'espace réel, Adam et Gibbs [32] ont proposé que des réarrangements locaux coopératifs soient à

l'origine d'une divergence du temps de relaxation. Chaque réarrangement implique une région contenant un petit nombre N_{corr} de particules, chacune devant surmonter une barrière d'énergie élémentaire $\Delta\mu$ pour bouger. S'il existe Ω configurations stables (c'est-à-dire associées à un minimum local) d'une région, alors la densité d'entropie configurationnelle du système restreint aux N_{corr} particules s'écrit :

$$S_{\text{config}} = \frac{\ln \Omega}{N_{\text{corr}}}. \quad (1.14)$$

Adam et Gibbs font remarquer que, pour qu'une transition ait lieu, il faut $\Omega \geq 2$. Ainsi, quand S_{config} est suffisamment faible, $N_{\text{corr}} \geq \ln 2 / S_{\text{config}}$. Comme les zones plus grandes que cette taille minimum ont un temps de relaxation beaucoup plus long, les zones les plus petites prédominent dans la relaxation vitreuse. Le temps typique pour franchir une barrière d'énergie vaut donc :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{N_{\text{corr}}\Delta\mu}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T} \frac{\ln(2)}{S_{\text{config}}}\right). \quad (1.15)$$

Si on suppose que S_{vib} est similaire à l'entropie du cristal à la même température, alors l'entropie configurationnelle est égale à l'entropie en excès du verre mesurée par calorimétrie. En conséquence, S_{config} doit tendre vers zéro à T_K . On remarque que la linéarisation de $S_{\text{config}} \propto T/T_K - 1$ autour de T_K permet de retrouver la loi VFT (1.4) à partir de l'équation (1.15) avec $T_K = T_0$.

Comme l'entropie diminue avec T , le nombre d'états accessibles au système diminue aussi, ce qui implique que N_{corr} augmente, jusqu'à devenir infini à T_K . En d'autres termes, dans ce modèle, la transition vitreuse est associée à une longueur de corrélation qui diverge à la transition vitreuse, qui est la taille typique d'une région aux réarrangements coopératifs.

1.3.3.3 Théorie de couplage de modes (MCT)

La théorie de couplage de modes (Mode-Coupling Theory, MCT), l'une des rares théories prédictives de la transition vitreuse, est issue de la théorie des liquides. Elle se base sur le découplage de deux échelles de temps de relaxation microscopique et structurale afin de se concentrer sur l'étude des variables évoluant le plus lentement : les fluctuations de densité dues à la relaxation structurale. Elle prédit une transition dynamique vers une phase gelée à basse température [33].

Les équations de la théorie de couplage de modes ont été initialement dérivées à partir du formalisme de l'opérateur de projection développé par Mori et Zwanzig (voir [33] pour des calculs détaillés). Les fluctuations de densité peuvent être, par exemple, étudiées à travers la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $F_s(q, t)$. Dans ce cas, l'équation de Langevin décrivant de manière formelle l'évolution temporelle de $F_s(q, t)$ s'écrit :

$$\frac{d^2 F_s(q, t)}{dt^2} + \Omega^2 F_s(q, t) + \int_0^t M_q(t-t') \frac{dF_s(q, t')}{dt'} dt' = 0, \quad (1.16)$$

où Ω^2 est une fréquence microscopique et $M_q(t)$ une fonction mémoire ne dépendant que de quantités statiques mesurables.

La théorie de couplage de modes prédit un blocage de la dynamique à la température T_{MCT} i.e. une divergence du temps de relaxation structural τ_α à T_{MCT} [33] :

$$\tau_\alpha(T) \propto (T - T_{\text{MCT}})^{-\gamma} \quad (1.17)$$

où $\gamma > 1$ un exposant qui ne dépend pas du choix de la fonction de corrélation donnant accès à τ_α . Expérimentalement, cette divergence de τ_α à $T_{\text{MCT}} > T_g$ n'est pas observée, la singularité est évitée. Si à haute température ($T \gtrsim 1.4T_g$), τ_α suit la loi de puissance prédite par la théorie de couplage de modes, il est mieux ajusté mieux près de T_g par la loi VFT qui diverge à T_0 , comme on l'a vu à la section 1.1.2. T_{MCT} serait donc une température de crossover supérieure à T_g [34], correspondant à un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-9} s, séparant un régime décrit par la théorie de couplage de modes ($T > T_{\text{MCT}}$) et un régime dominé par des mécanismes de relaxation supplémentaires ($T < T_{\text{MCT}}$) tels que les processus activés qui ne sont pas décrits par cette théorie.

1.3.3.4 Modèles à p-spins

Les modèles à p-spins sont inspirés de systèmes désordonnés très différents des liquides : les verres de spins. Bien que la physique de ces systèmes ne présente en général pas de processus de relaxation activée et qu'elle soit basée sur la frustration (voir la section 1.3.2), Kirkpatrick et al. [35–37] ont montré que certains modèles généralisés de verres de spins comme le modèle à p-spins sphérique peuvent être utilisés pour l'étude de transition vitreuse des verres structuraux.

Le modèle à p-spins avec interaction aléatoires avec $p \geq 3$ est défini par le hamiltonien :

$$H = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} J_{i_1 i_2 \dots i_p} S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_p}, \quad (1.18)$$

où les $S_i \in \{-1, 1\}$ et les couplages $J_{i_1 i_2 \dots i_p}$ sont des variables aléatoires gaussiennes indépendantes de moyenne nulle. C'est un modèle de champ moyen (chaque spin interagit avec tous les autres) donc les fluctuations spatiales ne sont pas prises en compte. La version sphérique (telle que $\sum_i S_i^2 = N$ avec N le nombre de spins du système) peut se calculer exactement. On note que le cas $p = 2$ décrit très bien des verres de spin étudiés expérimentalement [38], dans lesquels il n'y qu'une seule température de transition thermodynamique, contrairement au cas $p \geq 3$ qui a une transition dynamique à T_D (système gelé) et une transition thermodynamique à T_S (émergence d'un ordre).

Le paramètre d'ordre associé à la transition thermodynamique est le paramètre d'Edwards-Anderson (ou overlap), qui caractérise le recouvrement entre deux états α et β :

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

avec $\overline{\dots}$ la moyenne sur le désordre, et $\langle \dots \rangle$ celle sur la dynamique. Cette notion de recouvrement sera essentielle pour définir une longueur de corrélation statique associée à la transition vitreuse dans RFOT (voir 1.3.3.5).

La phase haute température ($T > T_D$) est paramagnétique (désordonné et thermodynamiquement stable) dans laquelle $q = 0$. À transition dynamique ($T = T_D$), le paysage d'énergie libre se remplit de minima, dont le nombre augmente exponentiellement avec la taille N du système, et qui sont séparés par des barrières proportionnelles à N . Dans

la limite thermodynamique, ces barrières sont infinies, et le système reste piégé dans un minimum local. La dynamique du système est donc bloquée. Ensuite, lorsque la température diminue, le nombre de minima diminue, jusqu'à ce qu'à la température T_S de transition statique il n'y en ait plus qu'un. Le système présente une transition de phase thermodynamique vers un état verre de spins stable, où q devient non nul. Cette transition est dite aléatoire de premier ordre car elle est du second ordre *i.e.* sans chaleur latente mais présente une discontinuité de son paramètre d'ordre.

Le modèle à p-spins peut être vu comme une extension hors équilibre de MCT, où T_D est assimilable à T_{MCT} et T_S est similaire à la température T_K de Kauzmann où l'entropie configurationnelle s'annule. L'analogie entre MCT et le modèle à p-spins est résumée sur la figure 1.12. Ce modèle, qui complète MCT, permet de comprendre les limites de cette approche. En effet, en dimension 3, la transition dynamique est évitée car les barrières d'énergie séparant les différents états métastables restent finies, ce qui permet au système de changer d'état par une relaxation activée, qui n'est pas prise en compte par le modèle. C'est pourquoi on voit une croissance super-Arrhénienne de τ_α à $T \lesssim T_{\text{MCT}}$ au lieu d'une divergence à $T = T_{\text{MCT}}$. Cependant, pour décrire l'état vitreux à plus basse température, il nous faut une théorie différente.

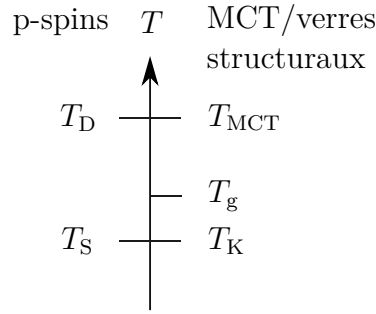


FIGURE 1.12 – Parallèle entre les températures des transitions dynamique (à T_D ou T_{MCT}) et thermodynamique (à T_S ou T_K) du modèle à p-spins et MCT. Tiré de [39].

1.3.3.5 Transition aléatoire du premier ordre (RFOT)

La théorie RFOT (Random First Order Transition) a été proposée par Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes [40] pour prendre en compte les fluctuations spatiales perdues par MCT et les modèles à p-spins et mieux décrire l'état vitreux à basse température. Elle fait une description en dimension d finie de l'état vitreux comme une mosaïque de régions dans un état localement stable (les mêmes que dans l'argument d'Adam-Gibbs). Chaque tuile de cette mosaïque est appelée glassite (par analogie avec les cristallites).

Pour comprendre la formation de cet état mosaïque, considérons que le système entier est à l'équilibre dans un état métastable donné. Le système est figé à l'exception d'une cavité de taille R . Quand cette région change d'état, elle est soumise par les conditions aux bords à une tension de surface, et doit payer un coût énergétique de la forme :

$$\Delta F_{\text{surf}} = \mathcal{Y}(T)R^\theta, \quad \theta \leq d - 1. \quad (1.20)$$

Il est contrebalancé par le coût entropique à payer pour rester dans l'état de départ, choisi parmi un grand nombre d'autres :

$$\Delta F_S = TS_{\text{config}}(T)R^d. \quad (1.21)$$

La taille caractéristique d'une région qui se reconfigure, d'une glassite, est donc :

$$\xi = \left(\frac{\mathcal{Y}(T)}{TS_{\text{config}}(T)} \right)^{\frac{1}{d-\theta}}. \quad (1.22)$$

Une autre interprétation de ξ a été proposée par Bouchaud et Biroli [41]. Elle introduit le concept de corrélation point-to-set, qui mesure la portée de l'effet de conditions aux bords gelées sur le système. Comme illustré sur la figure 1.13, reprenons notre cavité, et comparons son état de départ (le même que le matériau environnant) et son état après relaxation en calculant leur overlap q (définie par l'équation (1.19)). Si les conditions aux bords ont une portée suffisante pour contraindre toute la cavité, c'est-à-dire que $R < \xi$, alors la relaxation de la cavité est gelée et l'état d'arrivée sera identique à celui de départ, et l'overlap sera maximal. Au contraire, si $R > \xi$, une partie de la cavité ne sera pas contrainte par les bords, et aura grande chance de relaxer vers l'un des nombreux autres états métastables accessibles, donc q sera plus faible. Quand la température du système descend sous T_K , il n'y a plus qu'un seul état possible, donc l'état d'arrivée sera toujours identique à celui de départ, quel que soit la taille de la cavité. La longueur de corrélation point-to-set diverge donc bien à la transition vitreuse.

La mise en évidence de corrélations point-to-set dans les verre est un champ de recherche actif (voir la revue [23] de 2023). Parmi les développements théoriques et numériques récents, on parlera plus particulièrement du clouage aléatoire dans la section 1.3.4.2.

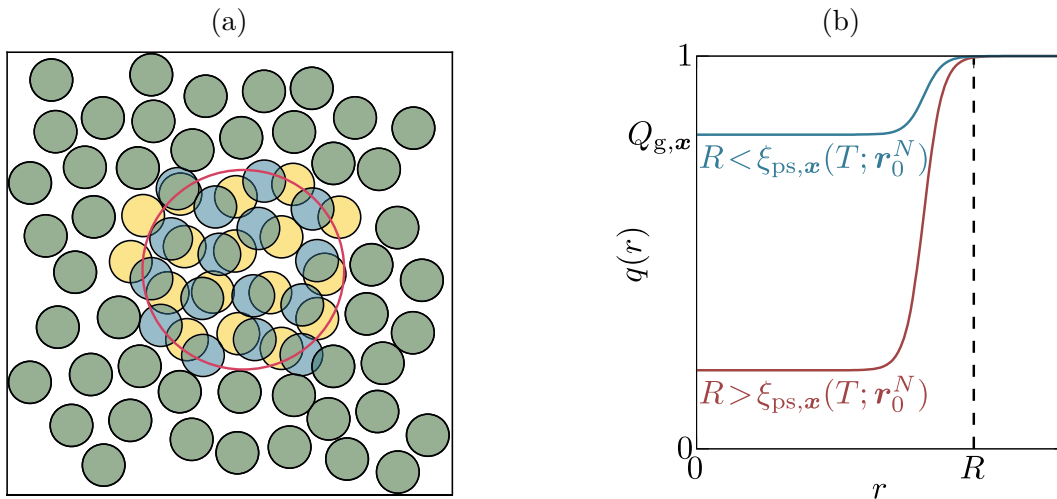


FIGURE 1.13 – Longueur de corrélation point-to-set. Tiré de [42]. (a) Construction de ξ . Les particules vertes sont gelées, et seule celles dans la cavité de rayon R entourée en rouge peuvent bouger. On compare les états de départ et d'arrivée en calculant le recouvrement entre les positions des particules. (b) Profil du recouvrement à l'intérieur de la cavité. Le recouvrement au centre est beaucoup plus grand si $R < \xi$ que si $R > \xi$.

1.3.4 Tests expérimentaux de RFOT

Parmi les théories que l'on vient de présenter, seule RFOT propose des tests expérimentaux. L'un d'eux est la prédiction du comportement des susceptibilités diélectriques d'ordre

élevé à l'approche de la transition vitreuse, qui est relié à la croissance théorique d'une longueur de corrélation. Cependant, la longueur de corrélation en question est dynamique. Une autre prédiction, le clouage aléatoire, est directement lié à la divergence d'une longueur de corrélation statique, et donc à l'existence d'une transition thermodynamique. C'est cette prédiction qui sera testée dans cette thèse.

1.3.4.1 Spectroscopie non linéaire et longueur de corrélation dynamique

La spectroscopie non linéaire s'intéresse aux susceptibilités diélectriques d'ordre élevé (données par les termes suivants dans l'équation (1.23)). Dans le cadre de la théorie RFOT, Bouchaud et Biroli [43] ont prouvé que ces susceptibilités, reliées à la longueur de corrélation statique, divergent à l'approche de la transition vitreuse d'autant plus fort qu'elles sont d'ordre élevé. Dans un KCM, où il n'y a pas de configuration microscopique locale préférée, les réarrangements structuraux engendrés par un champ sont loin d'être aussi dramatiques que dans les théories thermodynamiques. Une interprétation de l'augmentation des susceptibilités d'ordre 3 et 5 dans un KCM a été proposée par Speck [44] mais elle a été récemment réfutée par Bertin et Ladieu [45].

Ainsi, la mesure d'une forte augmentation de χ_3 par Crauste-Thibierge et al. [46], puis de χ_5 par Albert et al. [47] (voir la figure 1.14) apportent un fort argument expérimental en faveur de la croissance d'une longueur de corrélation (dynamique) à l'approche de la transition vitreuse.

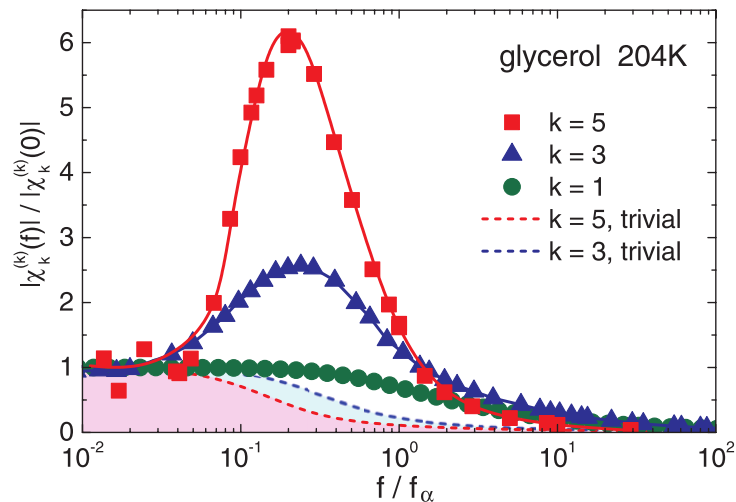


FIGURE 1.14 – Apparition d'un pic en f_α sur les susceptibilités diélectriques d'ordre k , d'autant plus grand que k est élevé. Les réponses d'un gaz parfait de dipôles sont tracées en pointillés pour la comparaison. Ces résultats sont en accord avec la théorie RFOT. Tiré de [47].

1.3.4.2 Clouage aléatoire

Prédiction théorique

Le clouage aléatoire (random pinning), introduit dans des simulations pour sonder l'ordre amorphe et mettre en évidence les corrélations point-to-set, est une procédure qui

consiste à introduire une perturbation aléatoire dans un liquide surfondu à l'équilibre en gelant les positions d'une fraction c de particules choisies au hasard [48].

Dans le cadre de la théorie RFOT, le clouage aléatoire revient à réduire le nombre d'états accessibles au système, son entropie configurationnelle, indépendamment de sa température. En utilisant l'équation (1.22), on voit que la taille des glassites augmente. Cammarota et Biroli [49] ont prouvé que le clouage conduit à une transition thermodynamique vers le verre idéal, à une certaine fraction clouée critique $c_K(T)$. Celle-ci dépend de la température, avec $c_K(T_K) = 0$, est inférieure au seuil de percolation. À la transition, la longueur de corrélation statique est égale à la distance moyenne entre particules clouées, mais les conséquences du clouage sur la relaxation vitreuse sont visibles à de très faibles fractions clouées : le temps de relaxation τ_α augmente exponentiellement avec c , comme on peut le voir sur la figure 1.15. À partir de ce résultat, il devient alors théoriquement possible d'obtenir un verre idéal en partant d'un liquide à l'équilibre, à une température supérieure à T_g , comme on peut le voir sur le diagramme de phase 1.16.

Nous n'avons pas connaissance de travaux sur le clouage aléatoire dans d'autres cadres théoriques que RFOT. Cependant, puisque que cette prédiction repose sur la croissance de la longueur de corrélation statique point-to-set à l'approche de la transition, il semble difficile de la reproduire dans le cadre des KCM, qui possèdent une thermodynamique très simple. Il reste cependant possible qu'elle soit compatible avec la théorie FLD. En attendant ces travaux, une réalisation expérimentale du clouage aléatoire reste un argument fort en faveur de RFOT.

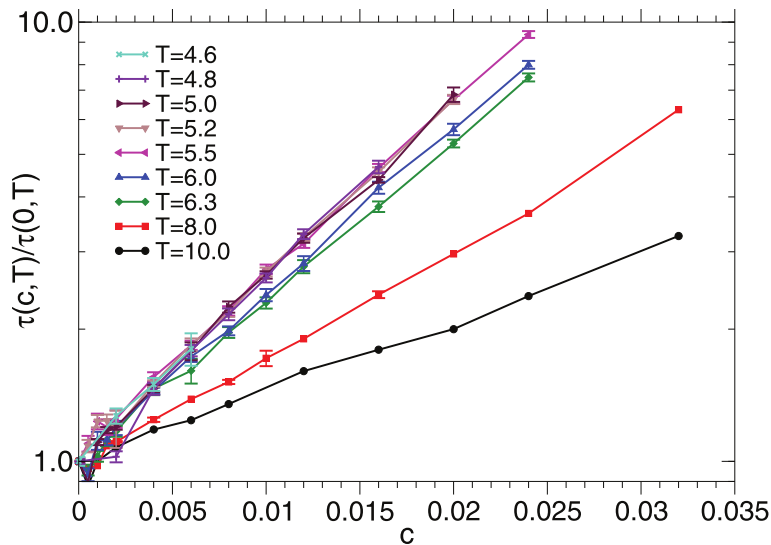


FIGURE 1.15 – Évolution exponentielle du temps de relaxation τ_α en fonction de la fraction clouée c , renormalisé par sa valeur à $c = 0$, à différentes températures. Dans cette simulation de dynamique moléculaire, $T_{\text{MCT}} = 5.2$. Tiré de [50].

Réalisations expérimentales

Le clouage aléatoire est complexe à réaliser expérimentalement, car il faut trouver un moyen de geler seulement certaines particules d'une matrice vitreuse sans toucher aux autres, et de mesurer en parallèle les conséquences sur la relaxation vitreuse, ici τ_α .

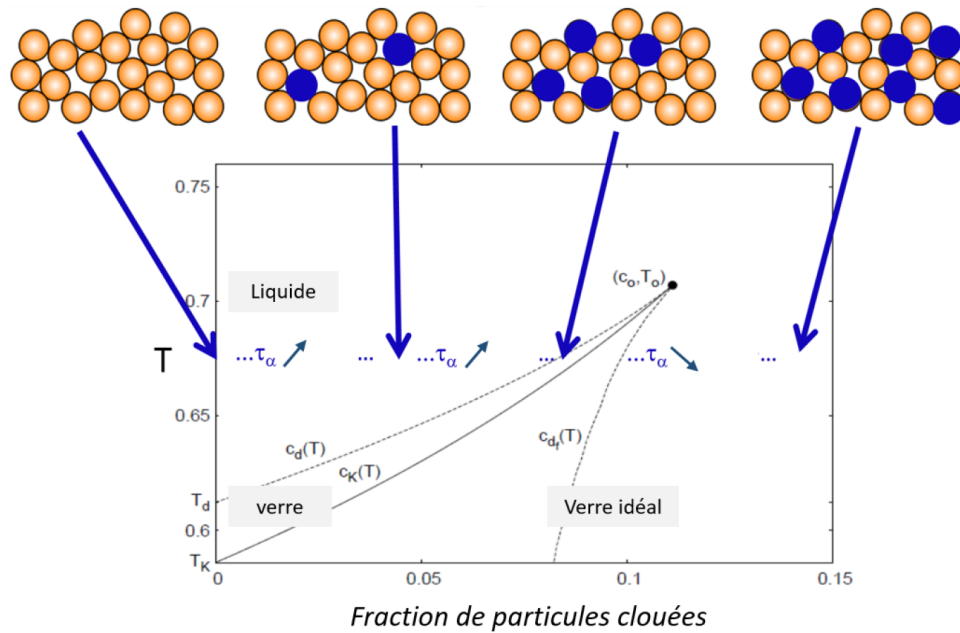


FIGURE 1.16 – Diagramme de phase d’un verre en fonction de la température et de la fraction c de particules clouées dans le cadre de la théorie RFOT. Les lignes pointillées correspondent à des transition dynamique et la ligne pleine $c_K(T)$ à la transition thermodynamique entre le liquide surfondu à haute température et bas clouage, et le verre idéal. Tiré de [5, 51].

Plusieurs types d’expériences seront probablement nécessaires pour conclure sur l’existence de cet effet. Pour l’instant, trois approches imparfaites ont été proposées, d’abord dans les colloïdes puis dans les verres structuraux.

Les premières réalisations expérimentales de clouage [52, 53] utilisent une suspension de colloïdes en quasi 2D cloués par des pièges optiques.

Elles ont permis de montrer qu’augmenter la fraction de colloïdes cloués fait diminuer l’entropie configurationnelle, comme on peut le voir sur la figure 1.17. De plus, cela fait passer le système d’un régime mobile à un régime plus lent (voir la figure 1.18). Cependant, la transition n’est pas aussi marquée que dans prédictions de RFOT, possiblement car celles-ci sont faites dans un verre structural en trois dimensions.

Une deuxième stratégie expérimentale consiste à mélanger dans une matrice vitreuse une petite concentration c de molécules beaucoup plus grosses. Ces molécules étant quasiment immobiles par rapport à la matrice, elle sont considérées comme partiellement clouées. Dans les deux systèmes proposés, du sorbitol dans une matrice de glycerol [3] et un long polymère dans une matrice de du dimère correspondant [4], un changement de dynamique a été mesuré en faisant varier c et interprété comme la croissance d’une longueur de corrélation statique. Cependant, cette approche présente plusieurs défauts :

- Pour faire varier la concentration c de molécules clouées, il faut forcément utiliser plusieurs échantillons avec différentes compositions. Cela peut influencer les interactions chimiques entre molécules. De précédentes tentatives de mesure la longueur de corrélation en confinant le verre dans des matériaux nanoporeux [54] ont échoués pour des raisons similaires, montrant qu’il faudrait prendre en compte ces effets pour interpréter les résultats.

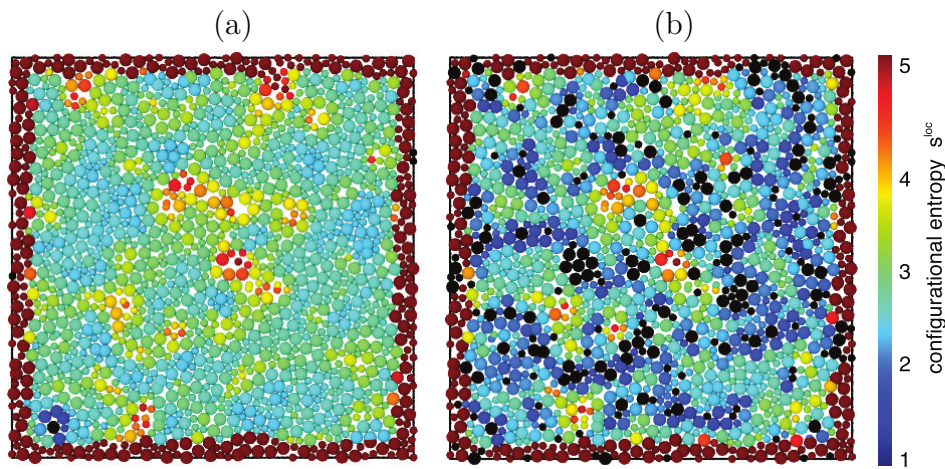


FIGURE 1.17 – Carte de l'entropie configurationnelle d'une suspension de colloïdes en quasi 2D mesurée en variant la fraction de colloïdes cloués (représentés en noir). Sur la figure (b), où 15% des colloïdes sont cloués, on voit apparaître des régions de faible entropie, alors que celles-ci sont absentes sur la figure (a), où le clouage est quasiment nul. Tiré de [53].

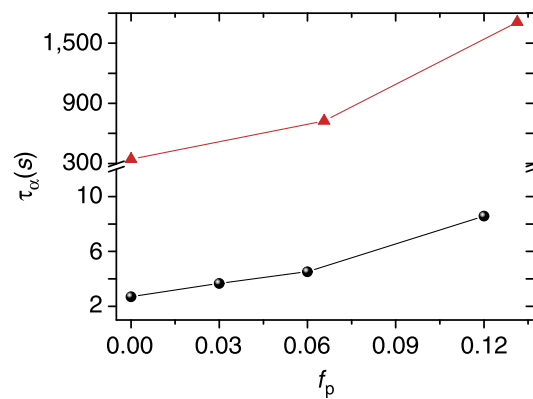


FIGURE 1.18 – Temps de relaxation structural en fonction de la fraction clouée pour deux densités de colloïdes (0.71 en noir, 0.74 en rouge). Le clouage ralentit la dynamique. Tiré de [52].

- Certaines concentrations étudiées approchent ou dépassent le seuil de percolation. Les résultats présentés ne tiennent pas compte du fait que la physique étudiée dans ces cas là n'est donc probablement pas celle du clouage aléatoire.
- Les résultats sont compatibles avec certaines théories KCM, qui n'ont, par définition, aucune de longueur de corrélation statique. Cela affaiblit l'affirmation que la physique observée est bien celle du clouage aléatoire.

La thèse de Paul Datin [5] ainsi que la mienne proposent une troisième implémentation d'un clouage aléatoire partiel, basée sur l'orientation de molécules photoactives diluées diluées dans une matrice vitreuse avec un suivi de la dynamique vitreuse par spectroscopie diélectrique. L'interprétation de nos résultats expérimentaux en terme de clouage aléatoire sera discutée dans le chapitre 4.

1.4 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique expérimentale de mesure de la susceptibilité diélectrique. Elle est très utilisée pour l'étude de la transition vitreuse car la susceptibilité diélectrique dépend du temps de relaxation structural τ_α du verre. On va l'utiliser pour mesurer l'effet d'une perturbation locale sur la dynamique vitreuse globale, et notamment sur τ_α .

1.4.1 Susceptibilité diélectrique linéaire

1.4.1.1 Principe

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique $E(t)$, il développe une polarisation $P(t)$ [55]. Cette polarisation peut être développée en série de $E(t)$. Cependant, dans la plupart des cas, $P(t)$ est dominé par la réponse linéaire du système, c'est-à-dire par le premier terme de l'expansion :

$$\frac{P(t)}{\epsilon_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t')E(t')dt' + \dots \quad (1.23)$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du vide, et où nous n'avons pas écrit explicitement les termes de réponse d'ordre supérieur en champ. La susceptibilité linéaire présente deux caractéristiques importantes [55] :

1. Le principe de causalité impose $\chi_1(x < 0) = 0$.
2. Comme χ_1 est réel dans le domaine temporel, sa transformée de Fourier vérifie $\bar{\chi}_1(\omega) = \chi_1(-\omega)$, où la barre indique le conjugué complexe.

Dans l'espace de Fourier, l'équation (1.23) est un simple produit, donc on obtient, en notation complexe :

$$P(\omega) = \epsilon_0 E(\chi'(\omega) - j\chi''(\omega)) \quad (1.24)$$

où nous avons introduit les parties réelle et imaginaire $\chi'_1(\omega)$ et $\chi''_1(\omega)$ de la susceptibilité χ_1 dans l'espace de Fourier.

La polarisation vient en partie de la polarisabilité des nuages électroniques des molécules, et en partie de l'orientation des dipôles électriques permanents des molécules avec le champ. La contribution électronique peut être considérée comme indépendante de la fréquence

dans la plage 1 mHz – 100 kHz (loin des fréquences optiques) utilisée pour la spectroscopie des verres. Au contraire, la contribution des dipôles est négligeable à très haute fréquence, car les molécules ne tournent pas assez vite pour suivre le champ. On peut donc séparer la susceptibilité en deux parties :

$$\chi_1(\omega) = \chi_{1, \mu}(\omega) + \chi_1(\infty) \quad (1.25)$$

1.4.1.2 Susceptibilité statique

La polarisation statique ($\omega = 0$) des dipôles s'écrit :

$$P_\mu(\omega = 0) = \phi\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu E_0}{k_B T}\right) \simeq \frac{\phi\mu^2 E_0}{3k_B T} \quad (1.26)$$

avec ϕ la concentration volumique, μ le dipôle électrique des molécules, et \mathcal{L} la fonction de Langevin. Dans nos conditions expérimentales, on verra que $\mu E_0/k_B T < 4 \cdot 10^{-3}$, donc \mathcal{L} peut être approximée par son développement au premier ordre. Dans ce cas, la susceptibilité statique due aux dipôles s'écrit :

$$\Delta\chi_1 = \frac{\phi\mu^2}{3k_B T \varepsilon_0} \quad (1.27)$$

avec ε_0 la constante diélectrique du vide.

1.4.1.3 Cas du gaz parfait

Dans un gaz parfait de dipôles, la susceptibilité diélectrique suit une loi de Debye [56] :

$$\chi_1 = \chi_1(\infty) + \frac{\Delta\chi_1}{1 + j\omega\tau} \quad (1.28)$$

avec τ un temps caractéristique de frottement visqueux. Si la viscosité est faible ($\omega\tau \ll 1$), les molécules ont le temps de s'aligner avec le champ oscillant avant qu'il ne change de sens, et il y a peu de dissipation d'énergie. Au contraire, si $\omega\tau \gg 1$, elles n'ont pas du tout le temps de s'aligner, et il y a aussi peu de dissipation. La partie dissipative χ_1'' de la susceptibilité présente donc un pic autour de $\omega\tau = 1$. Cette loi correspond à une relaxation en exponentielle simple dans le domaine temporel.

1.4.2 Spectroscopie des verres

1.4.2.1 Spectre large

On a vu à la section 1.2.3 que la dynamique d'un liquide surfondu proche de la transition vitreuse est localement corrélée et très hétérogène, avec une relaxation en exponentielle étirée dans le domaine temporel. C'est pourquoi le spectre diélectrique ne suit pas la loi de Debye, comme on peut le voir sur la figure 1.19. On y trouve deux pics en $f_\alpha = 1/2\pi\tau_\alpha$ et f_β correspondants aux relaxations α et β (voir la section 1.2.2). Le pic α de la relaxation structurale est asymétrique et plus large qu'une loi de Debye. Il se décale vers les hautes fréquences avec la température sans changer de forme, ce qu'on peut vérifier en traçant χ_1

en fonction de f/f_α . C'est ce qu'on appelle le principe de superposition temps-température [55].

Le pic β des vibrations aux temps courts est plus faible, et apparait dans certains liquides comme une aile visible à haute fréquence [55, 57], ce qui est le cas sur la figure 1.19. Sa dépendance en température est différente du pic α , donc la superposition des spectres n'est pas parfaite aux hautes fréquences.

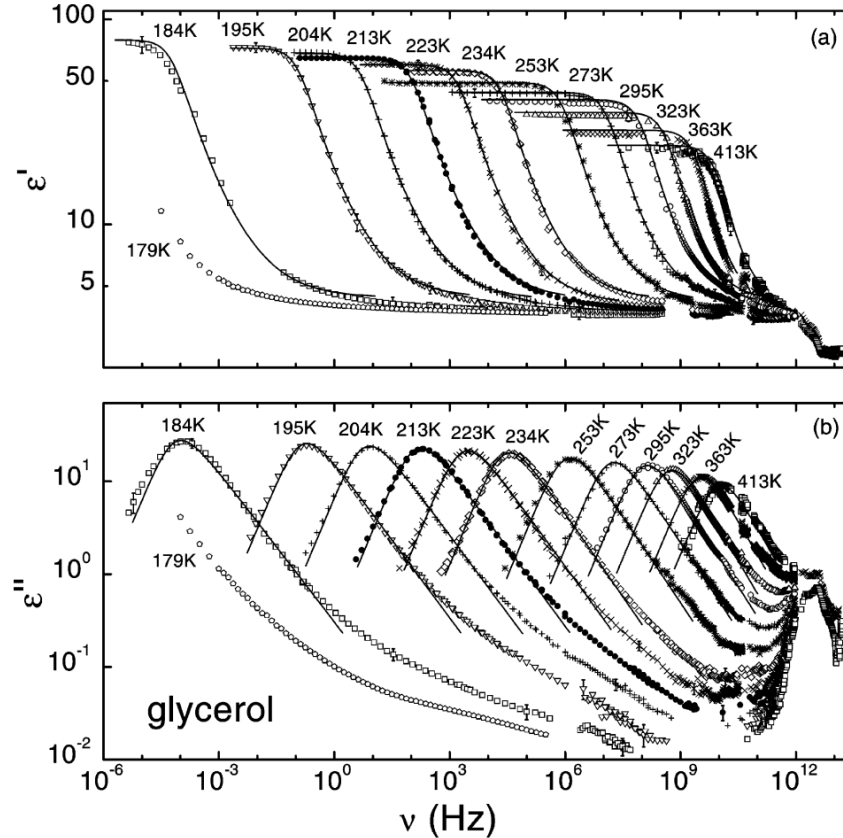


FIGURE 1.19 – Spectre diélectrique du glycérol à plusieurs températures autour de $T_g = 190$ K. La constante diélectrique ϵ est reliée à la susceptibilité par $\epsilon = \chi_1 + 1$. Le pic à 10^{12} Hz est le pic boson, dont nous ne nous occupons pas dans cette thèse. Tiré de [57].

1.4.2.2 Ajustement du pic α

Le pic α du spectre diélectrique d'un verre peut être ajusté par la loi empirique de Havriliak-Negami [58] :

$$\chi_1(\omega) - \chi_1(\infty) = \frac{\Delta\chi_1}{(1 + (j\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (1.29)$$

où $\alpha \leq 1$ et $\beta \leq 1$ sont des exposants régissant l'asymétrie et la largeur du spectre diélectrique (et donc la distribution des temps de relaxation). On peut noter que le cas $\alpha = \beta = 1$ correspond à une relaxation de Debye. Le temps τ_{HN} est proportionnel au temps de relaxation τ_α , avec un facteur de proportionnalité de l'ordre de 1 dont la valeur

[55] dépend de α et β :

$$\frac{\tau_{\text{HN}}}{\tau_\alpha} = \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2(\beta+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2(\beta+1)}\right)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1.30)$$

On peut mathématiquement décomposer cette loi de Havriliak-Negami en une distribution de contributions Debye, avec une distribution de temps de relaxation :

$$Q(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_{\text{HN}})^{\alpha\beta} \sin(\beta\phi)}{((\tau/\tau_{\text{HN}})^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_{\text{HN}})^\alpha \cos(\pi\alpha) + 1)^{\beta/2}}$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\sin(\pi\alpha)}{(\tau/\tau_{\text{HN}})^\alpha + \cos(\pi\alpha)}\right) \quad (1.31)$$

$$\int_0^\infty \frac{1}{1+j\omega\tau} \frac{Q(\ln \tau)}{\tau} d\tau = \frac{1}{(1+(j\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha)^\beta}.$$

Pour que cette décomposition aie un sens physique (voir la figure 1.6), il faut supposer que le verre est une collection de dipôles équivalents sans interactions avec des temps de relaxations différents. On examinera cette question dans le chapitre 3.

1.5 Un azo-verre comme sonde locale

Pour changer localement la dynamique vitreuse, on utilise dans cette thèse des molécules photoactives diluées dans la matrice vitreuse. On choisit un dérivé de l'azobenzène, une molécule aux propriétés optiques déjà bien documentées notamment dans l'étude des verres. On s'intéresse particulièrement à son bon couplage à la relaxation vitreuse et à sa capacité à s'orienter sous illumination, car on souhaite utiliser les chromophores orientés comme molécules clouées dans une matrice vitreuse.

1.5.1 L'azobenzène

L'azobenzène est une molécule organique avec deux cycles aromatiques de part et d'autre d'une liaison double entre deux atomes d'azote (voir la figure 1.20). Elle possède deux diastéréoisomères, selon la position des cycles aromatiques. S'ils sont du même côté de la double liaison, elle est sous forme *cis*, sinon c'est un *trans*. L'isomère *cis* est légèrement plus haut en énergie que le *trans*, de 0.51 eV, soit $20k_B T$ à température ambiante [59].

La molécule peut passer de manière réversible entre ces deux formes sous l'effet de l'agitation thermique ou de la lumière. A température ambiante et sans lumière, elle est presque exclusivement sous sa forme *trans*. En revanche, en absorbant un photon, elle peut passer dans l'un de ses états excités, et retomber dans un état différent en se désexcitant. Son spectre d'absorption et l'attribution des pics d'absorption à différentes transitions électroniques [60, 61] sont présentés sur la figure 1.21.

Comme il est possible de modifier les propriétés physiques et chimiques d'un matériau contenant de l'azobenzène par simple illumination, cela ouvre la porte à de nombreuses applications pratiques. On peut notamment faire des matériaux orientables (voir la section 1.5.2) ou déformables (voir la section 1.5.3.2) par la lumière. La photoisomérisation de l'azobenzène est utilisable dans de nombreux environnements, y compris dans une matrice vitreuse [62, 63], et la greffe de groupements chimiques permet encore plus de contrôle sur les propriétés de ce type de matériaux [61].

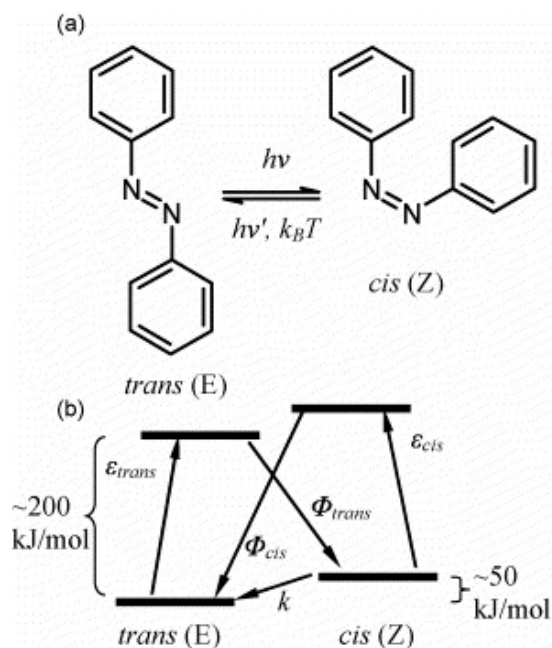


FIGURE 1.20 – a) Isomères trans et cis d’une molécule d’azobenzène. b) Modèle simplifié des niveaux d’énergie de l’azobenzène. À l’équilibre, les cis sont moins stables que les trans, et ils s’isomérisent spontanément en trans, même en l’absence de photons. Tiré de [59].

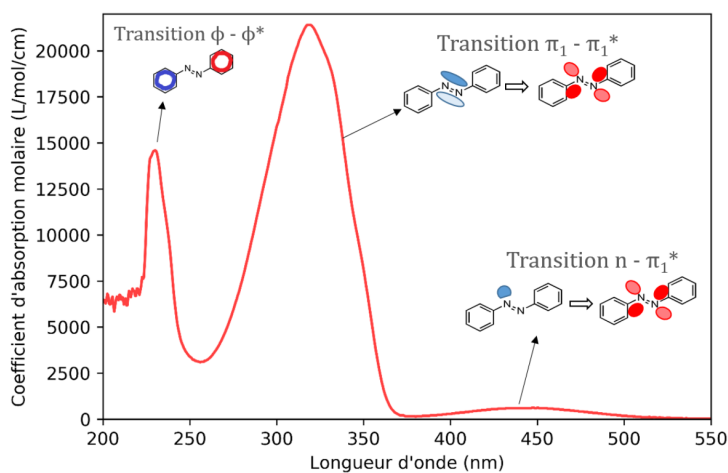


FIGURE 1.21 – Spectre d’absorption de l’azobenzène en solution dans du dichlorométhane. Les densités électroniques des états sont schématisées en bleu pour les états initiaux et en rouge pour les états finaux. Tiré de [5].

1.5.2 Orientation

L’azobenzène et ses dérivés sont capables de s’orienter sous l’effet d’une lumière polarisée [63–68]. Un matériau comportant un dérivé d’azobenzène peut donc exhiber une biréfringence sous illumination. On peut remonter au paramètre d’ordre d’orientation du matériau par la mesure de cette anisotropie de l’absorbance.

1.5.2.1 Mécanisme

Quand une molécule d'azobenzène absorbe un photon, elle se réoriente dans une direction aléatoire [59, 64]. Ce phénomène provient des interactions avec son environnement [69]. En effet, entourée de voisins, la molécule n'a pas toujours la place de changer de géométrie sans tourner. L'angle moyen de rotation dépend donc du dérivé d'azobenzène et de la matrice dans laquelle il est placé. Il a été estimé entre 20° et 60° dans des polymères [70]. À priori, les absorptions qui ne conduisent pas à une isomérisation peuvent aussi réorienter la molécule, mais cet effet est négligeable devant celui des isomérisations car la différence de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité d'un isomère est bien moindre que la différence entre un trans et un cis.

De plus, selon l'état de polarisation de la lumière, on peut partiellement orienter les chromophores. En effet, la probabilité d'absorber un photon de polarisation linéaire \vec{p} par une molécule de moment de transition optique \vec{m} est proportionnelle à $\cos^2 \theta \equiv (\vec{p} \cdot \vec{m})^2$ [71]. Les molécules orientées perpendiculairement à la polarisation du champ électrique incident ne peuvent pas absorber de photons. Une molécule d'azobenzène orientée ne peut donc plus tourner sous l'effet de la lumière, même si elle est toujours soumise à la diffusion thermique. En conséquence, après un grand nombre d'isomérisations, des molécules d'azobenzène illuminées seront statistiquement partiellement orientées dans le plan perpendiculaire à la polarisation. On déterminera dans le chapitre 4 si on peut considérer cette orientation comme du clouage.

1.5.2.2 Caractérisation

Une méthode répandue de caractérisation de l'orientation est la spectroscopie d'absorption polarisée sur des films fins [66]. En parallèle d'un faisceau pompe intense qui crée l'orientation, on utilise un faisceau sonde de faible intensité pour mesurer l'absorbance $A = -\log(I_t/I_0)$ du matériau, avec I_0 l'intensité incidente de la sonde et I_t l'intensité transmise à travers l'échantillon. L'absorbance sera plus forte si la polarisation de la sonde est parallèle à l'orientation des molécules, et plus faible si elle est perpendiculaire.

Une difficulté de cette approche est que les isomères cis ont un spectre d'absorption différent des trans, et que la population de cis modifie aussi l'absorbance [66]. Pour y remédier, on peut mesurer A à deux polarisations de sonde différentes, et une combinaison linéaire des deux permet de séparer la contribution de l'orientation de celle des cis (détails dans la section 2.1.3 et [72]).

1.5.3 Couplage avec la matrice vitreuse

Le bon couplage entre la dynamique vitreuse et celle des chromophores est essentielle pour utiliser l'orientation comme clouage aléatoire. L'observation expérimentale de leur relaxation hétérogène et de déformations opto-mécaniques permet de le montrer.

1.5.3.1 Relaxation hétérogène des chromophores

La relaxation spontanée des isomère cis vers l'état trans, et la diffusion rotationnelle dépendent de la matrice autour des molécules.

Dans une matrice vitreuse sous sa température de transition, un changement de géométrie dû à l'isomérisation d'une molécule d'azobenzène est ralenti par la rigidité de

son environnement, qui augmente fortement aux basses températures. C'est pourquoi le temps caractéristique associé au retour à l'équilibre de la fraction d'isomères cis dépend de la température. Cela a été observé pour des dérivés d'azobenzène [73, 74] mais aussi pour d'autres chromophores [75]. On peut noter que les isomérisations stimulées par les photons sont peu affectées par la dynamique vitreuse. En effet, une photo-isomérisation met en jeu une énergie $h\nu$ bien supérieure aux quelques $k_B T$ de la relaxation thermique de la matrice.

De plus, comme l'environnement vitreux autour des chromophores a une dynamique très hétérogène, il n'y plus un temps de relaxation unique mais une distribution large (voir la section 1.2.3). Au lieu de l'exponentielle simple observée dans les liquides à haute température, la relaxation aura une forme d'exponentielle étirée [63–68, 76–78] :

$$x(t) = x_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1.32)$$

où τ diminue lorsque la température augmente et l'étirement β tend vers 1 quand le verre fond (pour retrouver une exponentielle simple).

Le même phénomène a été observé pour l'orientation de différents chromophores [79, 80]. La dépendance en température de la diffusion rotationnelle est bien corrélée à celle du temps de relaxation vitreuse sous sa température de transition [63].

1.5.3.2 Déformation opto-mécanique

La photochimie de l'azobenzène est modifiée dans une matrice vitreuse mais elle peut aussi affecter la dynamique vitreuse. On peut notamment observer des déplacements de matière dans des films de polymères dopés avec des groupements photoactifs, et créer des motifs spécifiques en jouant sur le profil d'intensité. C'est ce qu'on appelle le surface relief grating (SRG), un phénomène découvert dans les années 80 [81] et très étudié dans les années 90 [82–88]. Par exemple, plusieurs dizaines de degrés en dessous de T_g , une figure d'interférence (réalisée avec deux faisceaux laser) peut imprimer une modulation de hauteur $\delta H \simeq 0.1 - 1 \mu\text{m}$ dans un film de polymère dopé à l'azobenzène, reproduisant avec précision l'espacement original des franges sur des surfaces macroscopiques. Bien plus tard [89, 90], des effets similaires du même ordre de grandeur ont été signalés dans les verres moléculaires contenant des groupes azobenzène. Le plus souvent, on observe que la matière s'accumule dans les zones sombres et qu'elle est absente dans les zones les plus éclairées.

De nombreux travaux ont tenté d'expliquer le mécanisme microscopique à l'origine du SRG [68, 91–95]. Certains modèles [91, 93] supposent que la viscosité du verre formé est fortement réduite par l'illumination. Ils traitent le système comme un liquide visqueux soumis à une force due soit à une pression supplémentaire provenant des isomères cis [91], soit à la force électromagnétique associée à la lumière [93]. D'autres modèles supposent au contraire que le verre est un solide fortement affecté par les cycles successifs d'isomérisation, en raison soit de la diffusion des chromophores induite par la lumière, ceux-ci entraînant avec eux la chaîne du polymère auquel ils sont attachés [92], soit de l'accumulation de contraintes élastiques produites par les isomérisations [68, 94]. Aujourd'hui, le mécanisme microscopique est encore controversé, au point que quelques simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées [95]. Elles méritent d'être poursuivies car, à l'heure actuelle, les simulations s'étendent sur 10 ns ce qui rend la comparaison avec les expériences loin d'être évidente.

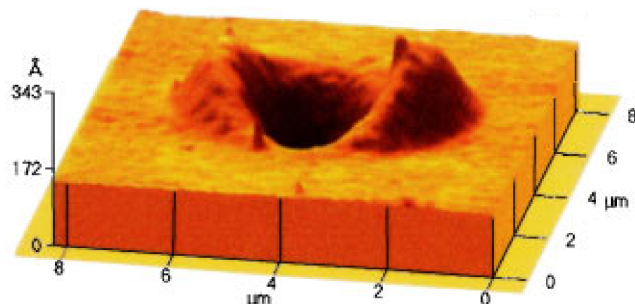


FIGURE 1.22 – Déformation de surface d'un film de polymères greffés à l'azobenzène très en dessous de T_g après 50 min d'illumination par un faisceau laser gaussien polarisé linéairement (544 nm, 238 mW). Tiré de [96].

Avec la relaxation en exponentielle étirée, cette photofluidisation de la matrice vitreuse dopée par de l'azobenzène qui conduit à des déformations du matériau permet de montrer que la dynamique des chromophores et celle de la matrice s'influencent fortement mutuellement. L'orientation sous illumination de l'azobenzène est donc bien une piste prometteuse pour faire du clouage aléatoire.

1.6 Résultats préliminaires de Paul Datin

Ma thèse fait suite à celle de Paul Datin [5]. Je reprends la même stratégie expérimentale, et une partie son dispositif, pour renforcer et étendre ses résultats préliminaires encourageants sur l'étude de la transition vitreuse par l'orientation de chromophores (section 1.5) avec des suivis optique et diélectrique simultanés (section 1.4).

1.6.1 Dispositif expérimental

Expérimentalement, l'étude du clouage aléatoire nécessite mesurer la dynamique globale de la matrice vitreuse en réponse à une perturbation locale (le clouage). On a donc besoin :

- d'un moyen d'affecter uniquement certaines molécules réparties dans le matériau
- d'un contrôle en temps réel de l'état de ces molécules affectées
- d'une mesure en parallèle de la dynamique vitreuse globale

Le système étudié est un verre organique choisi et synthétisé spécifiquement pour cette expérience. Le clouage est réalisé par des chromophores dérivés d'azobenzène (voir la section 1.5) diluées dans la matrice vitreuse. Ces chromophores s'isomérisent sous illumination et s'orientent sous l'effet d'une lumière polarisée. L'absorbance de l'échantillon mesurée en temps réel et son anisotropie nous renseignent sur la fraction d'isomères cis, et l'orientation des chromophores. Pour cela, on met en place un montage pompe-sonde avec des LEDs, et une mesure par des spectromètres UV-visible.

Par ailleurs, on utilise la spectroscopie diélectrique pour suivre la dynamique de la matrice vitreuse. Comme on l'a vu dans la section 1.4, on peut obtenir le temps de relaxation τ_α en repérant le maximum de la partie dissipative de la susceptibilité diélectrique, situé à la fréquence $f_\alpha = 1/2\pi\tau_\alpha$. La mise en parallèle avec l'optique apporte deux contraintes majeures : les électrodes doivent être transparentes, et les mesures doivent être rapides

(les temps caractéristiques optiques sont de l'ordre de 10 s). Dans un premier temps, on caractérise notre verre dopé sans perturbation (dans le noir), en mesurant des spectres diélectriques complets à différentes températures. Ensuite, par souci de rapidité, on ne suit que la réponse diélectrique à fréquence fixée, qu'on peut traduire en variation de τ_α grâce à la caractérisation à l'équilibre.

La thèse de Paul Datin [5] a prouvé que ce dispositif expérimental est adéquat pour produire et mesurer une perturbation locale (isomérisation et orientation de chromophores dérivés d'azobenzènes), en suivant en même temps la dynamique globale du verre. Ses résultats montrent également un couplage entre les deux. Cependant, ils comportent des limitations majeures, qui ne permettent pas de conclure :

- Les mesures nécessitent la présence constante de l'expérimentateur·trice car certaines étapes sont faites à la main (allumage/extinction de la pompe, début/fin des mesures optiques). L'exploration des différents paramètres (taux de dopage en chromophores, température, intensité...) est très limitée par le temps.
- L'état des chromophores (orientation x_{or} et fraction d'isomères cis x_{cis}) est inconnu pendant l'illumination (donc pendant qu'on agit dessus), à cause des pompes qui saturent les spectromètres. On n'y a accès qu'à partir de quelques secondes après l'extinction de la pompe.
- Comme le démarrage/arrêt de l'illumination et des mesures optiques est fait à la main, il est impossible de savoir précisément combien de temps s'est écoulé entre l'extinction de la pompe et le début de la mesure optique. Cela impacte le calcul de x_{or} et x_{cis} , obtenus en combinant des mesures à plusieurs polarisations (voir la section 2.1.3.2). On ne peut pas non plus savoir précisément quand la pompe est allumée sur les signaux diélectriques.
- Les valeurs absolues des absorbances sont inexactes. En effet, la calibration nécessaire à la transformation des signaux optiques bruts en intensité lumineuse n'est pas bien maîtrisée. De plus, le contrôle de l'intensité et de la polarisation manque de reproductibilité.

On discutera de la correction de ces problèmes dans le chapitre 2.

1.6.2 Accélération de la dynamique par photofluidisation

Bien qu'il n'ait pas pu obtenir de résultats quantitatifs sur le clouage, Paul Datin a montré qualitativement que la dynamique vitreuse est accélérée sous illumination. Il en a conclu que le ralentissement de la dynamique induit par clouage aléatoire, s'il existe, est faible par rapport à l'accélération due à ce qu'il nommait "l'effet des cis". Celui-ci, proportionnel à la fraction d'isomères cis, était attribué à un changement de volume entre les chromophores trans et cis, et relié au swap, un algorithme Monte-Carlo d'échange de particules de tailles différentes qui permet d'équilibrer très rapidement des verres simulés [97]. On va proposer ici une explication différente basée sur la photofluidisation.

Le mécanisme à l'origine des déformations opto-mécaniques décrites dans la section 1.5.3.2 a très récemment fait l'objet d'une modélisation dans le cadre de la théorie RFOT (voir la section 1.3.3.5) par Lubchenko et Wolynes [98]. Leur article se concentre sur des dérivés d'azobenzène dans une matrice vitreuse soumise à des impulsions lumineuses intenses, particulièrement à des températures très inférieures à T_g . Dans ce modèle, l'azobenzène crée une contrainte locale sous illumination, comme illustré sur la figure 1.23, car

son changement de géométrie entre ses formes cis et trans est gêné par son environnement vitreux figé. De ce fait, un chromophore qui s'isomériserait stockerait de l'énergie en attendant que la matrice localement déstabilisée par cette contrainte relaxe autour d'elle.

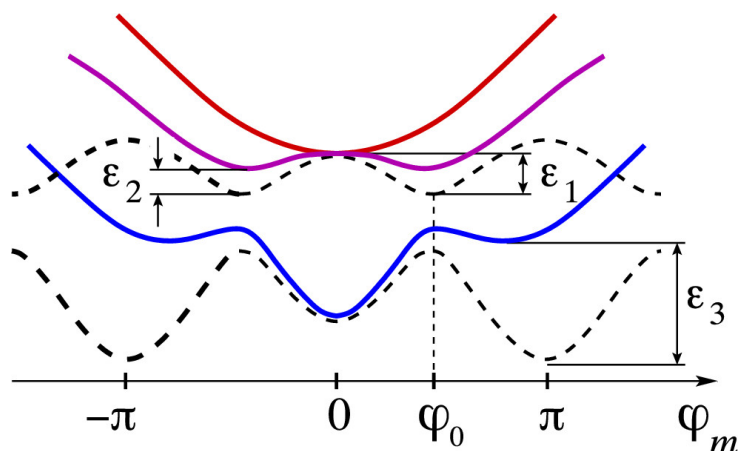


FIGURE 1.23 – Schéma du paysage d'énergie d'un dérivé d'azobenzène en fonction de l'orientation des groupements chimiques autour de la double liaison $N = N$. L'angle $\phi_m = 0$ (resp. $\phi_m = \pi$) correspond à l'isomère cis (resp. trans). Les lignes pointillées correspondent aux états fondamentaux/excités d'une molécule dans un liquide peu visqueux, tandis que les lignes pleines incluent un potentiel de confinement par une matrice vitreuse. Lors d'une photoisomérisation cis→trans, la molécule stocke une contrainte ϵ_3 le temps que la matrice relaxe. Tiré de [98].

Lors d'une impulsion lumineuse forte, les contraintes locales s'ajoutent, déstabilisant toute la matrice vitreuse, qui va alors relaxer plus rapidement. C'est ce qu'on appelle la photofluidisation. La figure 1.24 montre la distribution des barrières d'énergie dans un verre fragile dopé à l'azo à sa température de transition vitreuse. Plus la densité d'événements d'isomérisations $n_{\text{ph}}a^3$ est élevée, plus les barrières sont basses, et donc plus la relaxation du matériau est rapide. Cette accélération de la dynamique persiste pendant un certain temps après l'impulsion, le temps de dissiper toute la contrainte. Ce temps va notamment dépendre de la rigidité de la matrice (donc de la température et de la fragilité), et de la quantité d'isomérisations pendant l'impulsion. Comme le réarrangement structural provoqué par une isomérisation implique toute la glassite à laquelle appartient le chromophore, la photofluidisation est liée la longueur de corrélation statique ξ , selon la ref. [98].

La photofluidisation sera l'un des ingrédients principaux de la modélisation que l'on présentera dans le chapitre 3 pour comprendre les sauts diélectriques mesurés.

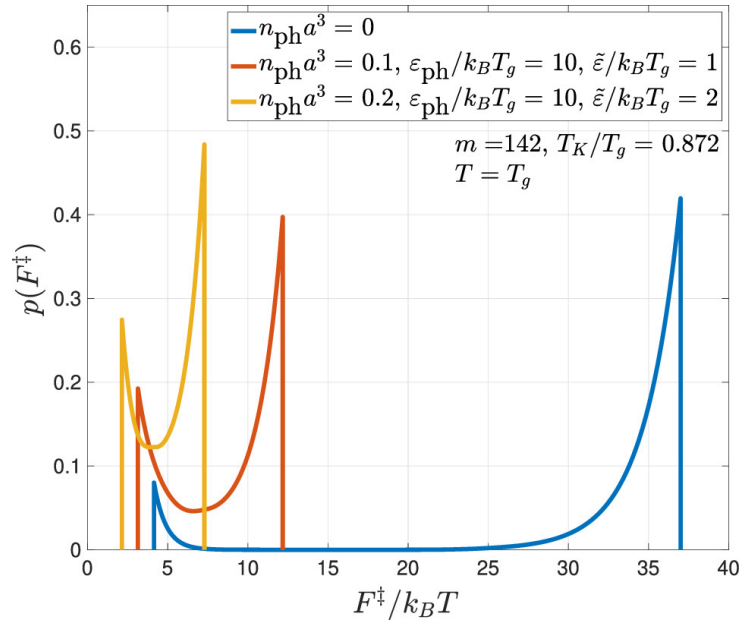


FIGURE 1.24 – Distribution des barrières d'énergie dans un verre fragile à sa température de transition vitreuse. Une fraction volumique $n_{\text{ph}}a^3$ d'événements photoactivés sont induits lors d'une brève impulsion lumineuse, chacun créant en moyenne un stress ε_{ph} . Le cas $n_{\text{ph}}a^3 = 0$ (courbe bleue) correspond à un verre à l'équilibre, dans son état d'origine. Les courbes où $n_{\text{ph}}a^3 > 0$ montrent la relaxation du même liquide après l'impulsion. Tiré de [98].

Conclusion

L'objectif de cette thèse est de discriminer entre différentes théories de la transition vitreuse. Actuellement, seule RFOT propose des prédictions expérimentalement testables. Ce travail se concentre sur l'une d'entre elles, le clouage aléatoire. Cette thèse s'articulera autour de trois problématiques :

1. Est-ce que notre stratégie expérimentale permet mesurer la dynamique globale de la matrice vitreuse en réponse à une perturbation locale (agitation/clouage), de manière plus précise que dans la thèse précédente? (chapitre 2)
2. Peut-on discriminer entre plusieurs lois de relaxation à l'échelle d'une hétérogénéité dynamique par une modélisation de la réponse diélectrique de la matrice vitreuse perturbée notamment par la photofluidisation? (chapitre 3)
3. En retirant l'effet de la photofluidisation, peut-on observer le ralentissement de la dynamique par le clouage aléatoire prédit par RFOT? (chapitre 4)

Couplage matrice vitreuse - agitation des chromophores

It's a machine that goes ding. Made it myself.

The 10th Doctor

Introduction

Nous cherchons à mettre en évidence expérimentalement l'effet prédit par RFOT du clouage aléatoire sur un verre structural. En reprenant la suite de Paul Datin [5] (voir la section 1.6), la stratégie expérimentale choisie est d'orienter par photoisomérisations des chromophores dérivés d'azobenzène dans une matrice vitreuse organique, avec un suivi optique et diélectrique en continu. L'orientation x_{or} des chromophores et la fraction x_{cis} en isomères cis sont déduits des mesures d'absorbance par un montage pompe-sonde. La dynamique vitreuse est suivie par spectroscopie diélectrique avec des électrodes transparentes.

Le but de ce chapitre sera de mesurer en même temps une variation de l'état des chromophores (x_{or} et x_{cis}) et la dynamique vitreuse (τ_{α}) sous illumination, de manière plus précise que dans la thèse de Paul Datin, et de montrer que l'agitation des quelques chromophores dilués dans la matrice influence la relaxation de celle-ci. Je décrirai d'abord le montage et le traitement de donnée hérités de Paul Datin, en précisant au fur et à mesure les améliorations que j'ai apportées pour en corriger les problèmes. Ensuite, je présenterai des preuves du couplage entre agitation locale des chromophores et dynamique globale du verre, en les comparant aux résultats préliminaires de Paul Datin. Une large partie de ce chapitre a fait l'objet d'une publication [72].

2.1 Dispositif expérimental

La figure 2.1 donne un aperçu du dispositif expérimental détaillé dans ce qui suit. Un verre organique dopé avec typiquement 1% de chromophores est déposé sur des électrodes interdigitées transparentes reliées à un Lockin, pour mesurer sa réponse diélectrique. Le

modification et le suivi des propriétés optiques est assuré par un montage pompe-sonde et des spectromètres UV-visible.

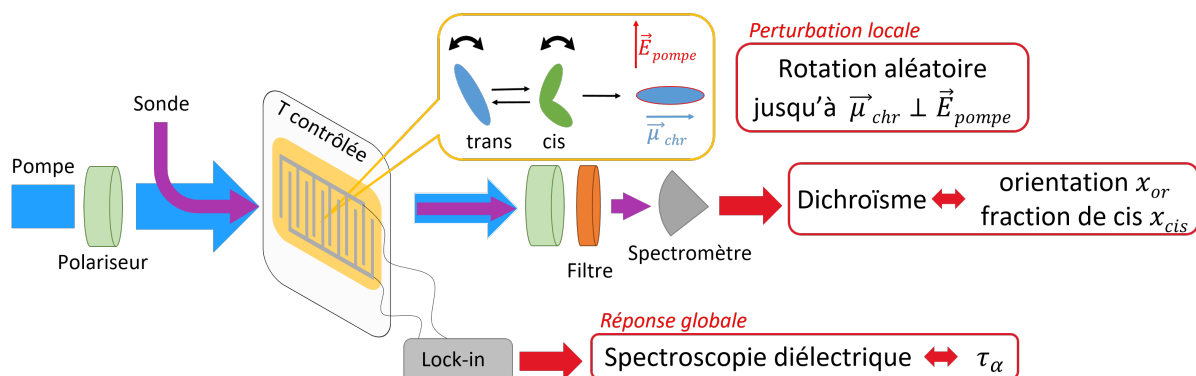


FIGURE 2.1 – Schéma du montage. Le verre dopé est déposé dans la zone jaune, sur deux électrodes transparentes interdigitées en ITO. Ceci permet d'enregistrer simultanément le spectre diélectrique et les propriétés d'absorption optique (en utilisant une LED de sonde à 405 nm), avant, pendant et après l'irradiation par la pompe (de longueur d'onde 365 nm et/ou 450 nm). Ces propriétés optiques dépendent des cycles d'isomérisation $trans \rightleftharpoons cis$ décrits dans l'encadré jaune.

2.1.1 Échantillon

2.1.1.1 Liquide vitrifiable et chromophores

L'azobenzène est connu pour ses propriétés optiques, notamment l'isomérisation photoinduite réversible $trans \rightleftharpoons cis$, qui crée un dichroïsme quand la lumière est polarisée (voir la section 1.5). Comme chromophore, on choisit donc la même molécule que celle qui forme notre matrice vitreuse, à laquelle on greffe un groupement azobenzène. On reprend la paire de molécules matrice/chromophore utilisée pendant la thèse de Paul Datin [5], choisie pour permettre des mesures optiques et diélectriques simultanées. La synthèse du 2-méthylamino-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine(matrice vitreuse) et du 2-méthylamino-4-mexylamino-6-aminoazobenzène-1,3,5-triazine (chromophore), présentés sur la figure 2.2, a été faite par Christophe Fajolles, et est détaillée dans l'annexe A.3. Leur géométrie et propriétés optiques et diélectriques ont été simulées par Jean-Pierre Dognon. La caractérisation par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) effectuée dans la thèse précédente [5] permet de vérifier que ce système présente une transition vitreuse autour de 365 K, en accord avec la littérature (367 K dans [99, 100]).

2.1.1.2 Peignes interdigités

Puisque notre objectif est de réaliser des mesures d'absorption UV-visible et de la spectroscopie diélectrique en simultanément, deux contraintes inhabituelles doivent être prises en compte lors de la fabrication de notre échantillon :

1. Ses électrodes doivent être transparentes, afin de laisser la lumière pénétrer dans l'échantillon.

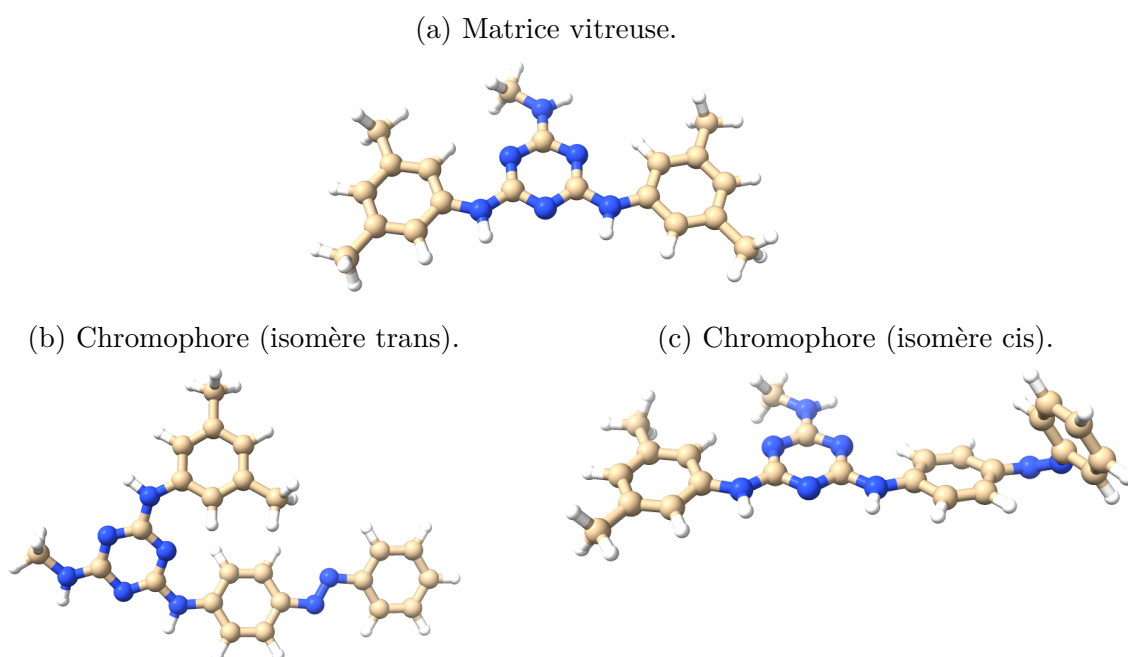


FIGURE 2.2 – Molécules utilisées comme matrice et chromophore (N : bleu, C : beige, H:blanc). Leur géométrie dans l'éthanol est simulée par Jean-Pierre Dognon. La molécule formant la matrice vitreuse est le 2-méthylamino-4,6-bis(méthylamino)-1,3,5-triazine. Pour les chromophores, on utilise le 2-méthylamino-4-méthylamino-6-aminoazobenzène-1,3,5-triazine. Ils sont identiques à la matrice vitreuse, à la greffe d'un groupe aminoazobenzène près. Cela leur confère une forte absorption optique dans la gamme spectrale 360 – 460 nm. L'absorption de la lumière est associée à une forte probabilité de transition entre l'isomère trans (b) et l'isomère cis (c), où les deux groupes benzène sont du même côté de la liaison $N = N$. Une petite fraction p_{chr} de molécules dopées est dispersée dans la matrice vitreuse.

2. On veut sonder la réponse diélectrique de toute la couche de verre dont les chromophores ont une absorbance non négligeable. On verra que cela impose un espacement entre les électrodes inférieur à 10 μm (voir la section 2.1.2), une condition difficile à remplir avec des plaques métalliques macroscopiques face à face (la poussière cause des courts-circuits [39]).

On a donc choisi d'utiliser des électrodes interdigitées, faite à partir un film d'ITO (oxyde d'indium-étain), un (semi-)métal transparent, déposé sur un substrat de verre appauvri en ions (Eagle XG). Elles ont été fabriquées en salle blanche par Houria Kezadri et François Ladieu. Les trois principales étapes sont les suivantes :

1. *Nettoyage et désépaississement.* Des films d'ITO de 80 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de verre de 9 cm^2 sont fabriqués à la demande par la société Solems. Ils sont nettoyés par agitation ultrasonique dans l'éthanol et l'acétone. Leur épaisseur est réduite à $\simeq 30$ nm par exposition au plasma d'argon pendant 4 min (pression = 35 μbar , débit = 30 sccm, puissance RF = 200 W).
2. *Photolithographie.* Une résine inversible AZ5214E est déposée à la tournette à 6 krpm, ce qui produit une couche de 1.2 μm d'épaisseur. Cette résine est utilisée car, contrairement aux résines positives standard, elle résiste à l'étape finale de gravure. Cependant,

comme c'est une résine négative, elle nécessite d'utiliser comme masque le négatif de la géométrie souhaitée pour les électrodes. Après la première irradiation UV, le masque est enlevé et toute la résine est illuminée (exposition dite "flood"). Cela inverse la résine : les zones protégées par le masque lors de la première irradiation UV deviennent solubles lorsque l'échantillon est plongé dans le révélateur AZ400K. Finalement, on obtient un motif en résine identique à celui qu'on souhaite donner aux électrodes en ITO.

3. *Gravure sèche.* Cette dernière étape vise à éliminer la couche d'ITO de 30 nm d'épaisseur dans toutes les régions où il n'y a pas de résine. La meilleure approche que nous avons trouvée est la gravure ionique réactive (RIE), en appliquant un plasma d'argon pendant 17 min (pression = 3 μ bar, débit = 20 sccm, puissance RF = 200 W). Le taux de réussite est de l'ordre de 20% – 30% : au moins un des six échantillons fabriqués sur chaque substrat de verre fonctionne correctement, sans court-circuit.

La figure 2.3 montre la géométrie des peignes, avec une photographie et une mesure profilométrique. Chacune des 876 dents d'ITO a une largeur $w_d = 4 \mu\text{m}$ et une longueur $L_d = 4 \text{ mm}$. La base de chacune des deux électrodes est une grande zone d'ITO (0.5 mm \times 11 mm). Dans la partie centrale de la base, large de 7 mm, une dent d'ITO est disposée tous les 16 μm . Une électrode contient donc $N_d = 438$ dents d'ITO alternées avec les 438 dents d'ITO de l'autre électrode, ce qui laisse une surface $S = 7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ où le verre dopé peut être déposé. Aux deux extrémités de cette base, une piste d'ITO de 2 mm de long a été tracée pour permettre la soudure à la pâte d'argent EPOTEK-H20E des fils connectant les électrodes au circuit électrique.

2.1.1.3 Assemblage et installation dans le montage

Le mélange liquide vitrifiable-chromophore, sous forme de poudre, est déposé à chaud sur les peignes (431 K), et fond en quelques minutes. On appuie doucement sur la poudre fondue une lame de verre transparente d'épaisseur $e_{\text{lame}} = 0.18 \text{ mm}$, et de surface plus grande que celle des électrodes. Cela permet d'étaler le verre dopé et d'en faire un film. On ne peut pas mesurer précisément l'épaisseur h du film, mais la valeur de son absorbance A_{iso} (définie dans la section 2.1.3) assure que h est de l'ordre de 3 – 10 μm .

Le substrat est fixé sur une grande plaque en laiton dont la température T est régulée à 20 mK près par un régulateur LakeShore LS331. Elle est percée d'un trou carré de côté $2R_{\square} = 15 \text{ mm}$ pour laisser la lumière passer à travers l'échantillon. La figure 2.4 montre la géométrie de l'échantillon installé sur la plaque.

2.1.2 Mesures diélectriques

2.1.2.1 Montage

Pour mesurer le spectre diélectrique de notre verre dopé, dont le principe a été introduit dans la section 1.4, on reprend le montage utilisé par Paul Datin, schématisé sur la figure 2.5. On connecte en série les électrodes de l'échantillon à une impédance de lecture z_r d'un côté, et à une source de tension délivrant $V_0 \cos(\omega t)$ ($V_0 = 3 V_{\text{rms}}$) de l'autre. On utilise un Lockin SR830, qui sert à la fois de source de tension et d'appareil de mesure. Celui-ci permet de séparer les parties en phase et hors phase de la tension V_r mesurée aux bornes

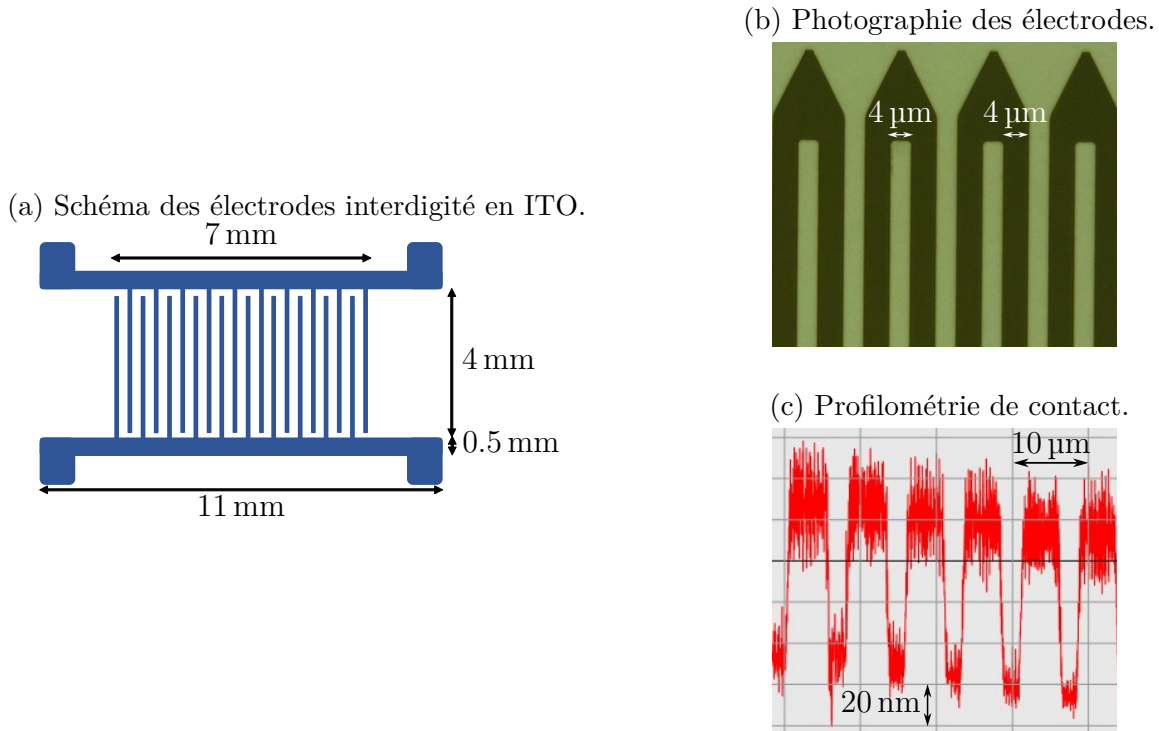


FIGURE 2.3 – Géométrie des électrodes transparentes interdigitées, avant dépôt du verre dopé. Chaque dent d'ITO de largeur $w_d = 4 \mu\text{m}$ (en vert sur la photographie), est séparée de ses voisines (appartenant à l'autre électrode) par des zones inter-dents également de largeur $\ell = 4 \mu\text{m}$ (en noir) où l'ITO a été entièrement enlevé par RIE (Reactive Ion Etching, gravure sèche). La profondeur du motif (75 nm) est plus grande que l'épaisseur de la couche d'ITO (30 nm), parce qu'une surgravure est nécessaire pour supprimer tout lien conducteur restant entre chacune des 876 dents d'ITO et leurs voisines. La mesure par profilométrie est déformée par la convolution par la pointe du profilomètre, ce qui donne systématiquement une largeur supérieure pour les dents d'ITO, et inférieure pour les parties gravées, aux $4 \mu\text{m}$ mesurée sur la photographie.

de z_r . En utilisant les règles des impédances complexes, on relie directement la tension mesurée V_r à l'impédance Z_m de l'échantillon :

$$\frac{V_r}{V_0} = \frac{z_r // Z_{\text{Lock}}}{Z_m + (z_r // Z_{\text{Lock}})} \quad \text{avec} \quad z_r // Z_{\text{Lock}} = \frac{z_r Z_{\text{Lock}}}{z_r + Z_{\text{Lock}}} \quad (2.1)$$

où Z_{Lock} représente l'impédance d'entrée du Lockin ($20 \text{ pF} // 10 \text{ M}\Omega$) mise en parallèle avec la capacité 100 pF du câble reliant l'échantillon au Lockin. L'impédance de lecture z_r est choisie entre $14 \text{ k}\Omega$ et $1104 \text{ k}\Omega$. Une valeur élevée maximise la sensibilité et on l'utilise pour les mesures à fréquence fixée (voir la section 2.4.1). Cependant, elle fait saturer le Lockin à hautes fréquences, c'est pourquoi on la diminue quand on fait varier la fréquence pour mesurer des spectres complets, où l'ordre de grandeur du signal change beaucoup (voir la section 2.2). On obtient l'expression de l'admittance $\mathcal{Y}_m = 1/Z_m$ en fonction de la tension mesurée :

$$\mathcal{Y}_m = \left(\frac{1}{z_r} + \frac{1}{Z_{\text{Lock}}} \right) \frac{V_r}{V_0 - V_r} \quad (2.2)$$

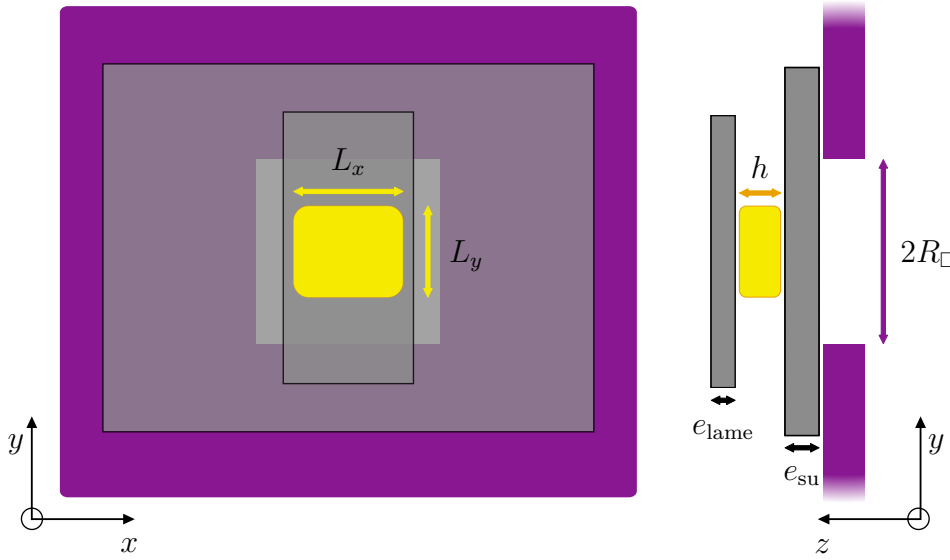


FIGURE 2.4 – Vues frontale et latérale de l'échantillon installé sur la plaque chauffante. Le faisceau pompe se propage le long de \vec{z} et traverse le film de verre dopé (en jaune) d'épaisseur h et de surface $L_x L_y \simeq 7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$. Il est déposé sur un substrat de verre d'une épaisseur de e_{su} , sur lequel deux électrodes interdigitées en ITO (non représentées) ont été préalablement microfabriquées (voir la section 2.1.1.2). Le substrat de verre est fermement fixé au thermostat, qu'on représente en bleu foncé si on le voit directement, en bleu médian s'il se trouve derrière le substrat de verre, et en bleu clair s'il est aussi derrière la lame de verre. Le thermostat est une plaque de laiton de 3 mm d'épaisseur dont la température T est régulée à 20 mK près. Un trou carré de $2R_{\square} = 15 \text{ mm}$ de côté est percé pour permettre au faisceau pompe d'éclairer l'échantillon. La lame de verre d'une épaisseur de $e_{\text{lame}} = 0.18 \text{ mm}$ sur le dessus du film de verre dopé vise à empêcher toute déformation optomécanique de se produire (voir la section 2.4.2.3).

Pour trouver la susceptibilité χ_m de l'échantillon à partir de \mathcal{Y}_m , on utilise deux expressions du courant \mathcal{I} traversant l'échantillon, l'une venant du formalisme des admittances complexes, l'autre de l'expression de la polarisation en fonction du champ électrique (1.24) :

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= V_m \mathcal{Y}_m = E_m \ell \mathcal{Y}_m \\ &= j\omega S P = j\omega S \epsilon_0 E_m \chi_m \end{aligned} \quad (2.3)$$

ou $V_m = V_0 - V_f$ est la tension aux bornes de l'échantillon, E_m est le champ électrique entre deux dents du peigne (séparées d'une distance ℓ), et S est une surface. Dans le cas d'électrodes planes, elle correspondrait à leur surface, mais ici, la géométrie de nos électrodes interdigitées rend son expression plus complexe (voir l'annexe A.2). On obtient donc :

$$\mathcal{Y}_m = j\omega \epsilon_0 \mathcal{L} \chi_m \quad (2.4)$$

ou le facteur de forme $\mathcal{L} = 1.51 \text{ m}$ dépend de la géométrie des électrodes. Dans le cas d'électrodes planes, $\mathcal{L} = S/\ell$ mais pas dans le cas de nos peignes, et son expression est calculé dans l'annexe A.2. L'échantillon peut se modéliser comme une résistance $1/G_m(\omega)$ et une capacitance $C_m(\omega)$ en parallèle :

$$\mathcal{Y}_m = G_m + jC_m \omega, \quad (2.5)$$

ce qui mène finalement à :

$$\begin{aligned} C_m &= \epsilon_0 \mathcal{L}\chi'_m \\ \frac{1}{G_m\omega} &= \epsilon_0 \mathcal{L}\chi''_m. \end{aligned} \quad (2.6)$$

L'épaisseur de verre dopé sondée par les électrodes est de l'ordre de l'espacement $\ell \simeq 4 \mu\text{m}$ entre 2 dents du peigne, malgré le fait que l'épaisseur de l'ITO $e_{\text{ITO}} \simeq 30 \text{ nm}$ soit beaucoup plus petite que ℓ (preuve dans l'annexe A.1). En pratique, le principal inconvénient des électrodes en ITO est leur résistance assez élevée : $Z_d \simeq 50 \text{ k}\Omega$. A haute fréquence, elle entre en compétition avec l'impédance de la matrice vitreuse ($\propto 1/(C_m\omega)$), qui diminue avec la fréquence. En conséquence, la surface des électrodes n'est plus équipotentielle, et les données brutes ne sont pas simplement reliées au spectre diélectrique du liquide vitrifiable. En pratique, nous verrons qu'une distorsion systématique de nos expériences apparaît lorsque la fréquence est supérieure à $\simeq 1 \text{ kHz}$.

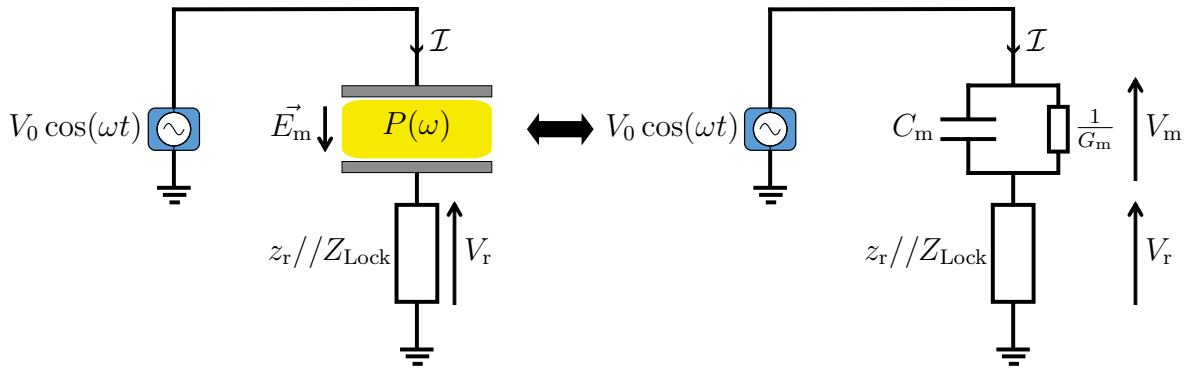


FIGURE 2.5 – Circuit électrique utilisé pour la spectroscopie diélectrique.

2.1.2.2 Des données brutes au spectre diélectrique

À partir de la susceptibilité de l'échantillon $\chi_m = \chi_v + \chi_{\text{su}}$, qui contient la réponse du verre dopé (indice "v"), mais aussi celle du substrat (indice "su"), on veut obtenir $\chi_v(\omega, T) - \chi_v(\infty, T)$, la réponse du verre dopé. Cependant, cette quantité est inférieure à la fois à $\chi_v(\infty, T)$ et $\chi_{\text{su}}(\omega, T)$. Heureusement, comme les températures expérimentales se situent autour de la transition vitreuse du verre dopé et sont bien en dessous de celle du substrat [101], $\chi_{\text{su}}(\omega, T)$ ne varie presque pas en température. Donc la dépendance en température de $\chi_m(\omega, T)$ est presque exclusivement due à celle de $\chi_v(\omega, T)$. À une température T_{ref} suffisamment en dessous de la température de transition du verre dopé, on peut donc faire l'approximation :

$$\chi_m(\omega, T_{\text{ref}}) \simeq \chi_v(\infty, T_{\text{ref}}) + \chi_{\text{su}}(\omega) \quad (2.7)$$

ce qui permet d'exprimer notre quantité d'intérêt comme :

$$\chi_v(\omega, T) - \chi_v(\infty, T) \simeq \chi_m(\omega, T) - \chi_m(\omega, T_{\text{ref}}). \quad (2.8)$$

On choisit la température de référence T_{ref} juste en dessous de la température minimale où la dynamique vitreuse est perceptible dans les spectres diélectriques. Dans la suite, on

prendra $T_{\text{ref}} = 350 \text{ K}$. L'équation (2.8) ne vaut que sur l'intervalle $]T_{\text{ref}}, T_{\text{max}}]$ sur lequel la dépendance en température de $\chi_v(\infty)$ et de $\chi_{\text{su}}(\omega)$ peut être négligée sans risque. Dans notre cas, nous estimons que $T_{\text{max}} > 402 \text{ K}$.

2.1.3 Mesure de l'absorbance et de son anisotropie

2.1.3.1 Montage

Pour orienter les chromophores et mesurer l'absorbance en même temps, on reprend et modifie le montage optique¹ utilisé par Paul Datin.

Le faisceau pompe, qui se propage dans la direction \vec{z} (voir la figure 2.6), est généré par une source LED. On peut choisir entre une LED à $\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$ (de puissance maximale $P_s = 58 \text{ mW/cm}^2$ sur l'échantillon) et une LED à 450 nm ($P_s = 65 \text{ mW/cm}^2$), ou bien combiner les deux. Le faisceau est collimaté via une optique accordable en un faisceau de surface de $\mathcal{S} \simeq 200 \text{ mm}^2$ beaucoup plus grande que la surface $S \simeq 28 \text{ mm}^2$ de notre film de verre dopé. Ce dernier se trouve dans le plan vertical (\vec{x}, \vec{y}) et définit l'origine $z = 0$. Avant d'atteindre l'échantillon, la pompe est polarisée le long de la direction horizontale \vec{x} . Le faisceau sonde, qui se propage également le long de \vec{z} , est généré par une source LED atténuée par une densité optique ($\lambda_{\text{sonde}} = 405 \text{ nm}$, $P_s = 5 \mu\text{W/cm}^2$) et il n'est pas polarisé en atteignant l'échantillon. Après l'échantillon, nous avons placé un polariseur dont l'axe fait un angle accordable Ψ_0 par rapport à la direction \vec{x} de la polarisation de la pompe. L'intensité $I(\Psi_0)$ du faisceau sonde transmis est collectée par une fibre optique collimatée, et mesurée par un spectromètre CCD (Flame S UV-VIS-ES, Ocean Optics). L'image de l'échantillon est soigneusement centrée sur la surface d'entrée du détecteur, afin de maximiser la fraction de photons collectés qui a effectivement traversé l'échantillon. Toutes les valeurs rapportées sont normalisées par l'intensité du faisceau incident I_0 , mesurée simultanément par un spectromètre de contrôle identique (voir la figure 2.6).

Une grande nouveauté par rapport à la thèse de Paul Datin est que la mesure de $I(\Psi_0)$ peut être effectuée même lorsque la LED de pompe irradie l'échantillon, grâce à des filtres optiques passe-bande et coupe-bande qui empêchent la pompe de saturer les spectromètres. Nous détaillons dans l'annexe B.1 comment nous effectuons la correction liée à la pompe et plus généralement comment nous transformons les données brutes des spectromètres en une mesure de l'absorbance A à tout instant. L'annexe présente aussi comment la calibration préalable nécessaire à ces corrections a été retravaillée pour obtenir des mesures plus exactes et reproductibles. La deuxième amélioration majeure est le développement par Cécile Wiertel-Gasquet d'un code Labview faisant l'interface non seulement avec le Lockin et la régulation thermique mais aussi avec les spectromètres, les LEDs et les polariseurs. Cela s'est accompagné du remplacement des alimentations des LEDs et des polariseurs, aux réglages imprécis et peu reproductibles, par du matériel pilotable par ordinateur. De plus, cela a aussi réglé les problèmes de recalage temporel entre signaux optiques et diélectriques.

2.1.3.2 Des données brutes aux propriétés optiques

Quand un chromophore absorbe un photon, cela provoque la transition entre son niveau fondamental et un niveau électronique excité. Chaque transition est caractérisée par son

1. Sauf mention contraire, tout le matériel a été acheté chez Thorlabs.

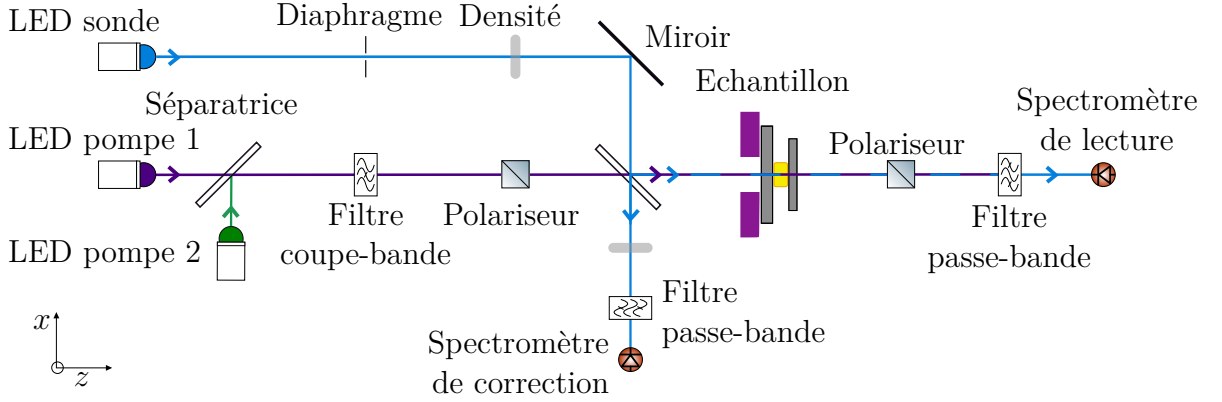


FIGURE 2.6 – Montage optique. Le faisceau pompe polarisé linéairement se propage selon \vec{z} , et un filtre coupe-bande retire en retire les longueurs d’ondes autour de $\lambda_{\text{sonde}} = 405 \text{ nm}$. Il est combiné au faisceau sonde non polarisé par une séparatrice. À la sortie de celle-ci, une partie du faisceau va vers un spectromètre de contrôle (pour la mesure de l’intensité I_0 du faisceau incident sur l’échantillon), et une autre vers l’échantillon. Après interaction avec le verre dopé, le faisceau passe par un deuxième polariseur faisant un angle Ψ_0 avec le premier, puis on coupe le faisceau pompe par un passe-bande centré sur λ_{sonde} , avant de faire une mesure avec un deuxième spectromètre.

moment optique \vec{m} , et la probabilité de couplage d’un chromophore avec un champ optique de polarisation \vec{p} varie comme $(\vec{p} \cdot \vec{m})^2$.

Comme le faisceau de pompe est polarisé selon \vec{x} , on s’attend à ce que la distribution angulaire des chromophores soit appauvrie le long de \vec{x} , et qu’elle soit enrichie dans tout le plan (\vec{y}, \vec{z}) (voir le chapitre 1). En d’autres termes, nous devrions mesurer une absorbance faible à $\Psi_0 = 0$ (“direction parallèle”) et une absorbance plus importante pour $\Psi_0 = \pi/2$ (“direction perpendiculaire”). On va voir maintenant que la mesure de cette anisotropie de l’absorbance entre directions parallèle et perpendiculaire est suffisante pour extraire des informations quantitatives sur la distribution des orientations, ainsi que sur la concentration volumique des isomères dans l’un ou l’autre état $\phi_i = \phi \times x_i$, où ϕ est la concentration volumique de chromophores et x_i est la fraction des chromophores dans l’état $i \in \{\text{cis}, \text{trans}\}$.

Considérons une couche d’échantillon d’épaisseur dz et de surface S à la profondeur z , soumise à l’intensité $I(z)$ de la sonde. Elle absorbe l’intensité $\Delta I(z) = I(z) - I(z + dz) = I(z)a(z)dz$, où $a(z)$ est le coefficient d’extinction linéaire. La première étape consiste à relier $\Delta I(z)$ et la probabilité d’absorption pour une molécule unique de moment dipolaire de transition \vec{m} . D’une manière générale, à tout instant t :

$$a(z)dz = \sum_i K_i \phi_i(t, z) dz \iint (\vec{m} \cdot \vec{p})^2 \times \mathcal{O}_i(\vec{m}, t, z) \mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{m} d\vec{p} \quad (2.9)$$

où les $dN \propto S dz$ molécules de la couche sont dans l’un ou l’autre des états $i \in \{\text{cis}, \text{trans}\}$, \mathcal{P} est la distribution de polarisation du faisceau sonde, $\mathcal{O}_i(t, z)$ les distributions d’orientation des $\phi_i S dz$ molécules dans l’état i , et K_i est proportionnel à l’absorption de la molécule dans l’état i .

On introduit l’absorbance A d’un échantillon d’épaisseur h définie comme $A = -\log_{10} I(z = h)/I(z = 0)$. En supposant que les fractions ϕ_i et les distributions d’orienta-

tion \mathcal{O}_i sont indépendantes de la profondeur z , nous devons évaluer la quantité :

$$A(t) = \frac{1}{\log 10} \sum_i K_i \phi_i(t, z) \iint (\vec{m} \cdot \vec{p})^2 \mathcal{O}_i(\vec{m}, t) \mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{m} d\vec{p}. \quad (2.10)$$

La principale différence avec le traitement de donnée de Paul Datin est qu'il utilise l'absorptance $a = 10^{-A}$ au lieu de l'absorbance dans la suite du traitement. Cela introduit des erreurs significatives sur x_{cis} et x_{or} . On montre dans l'annexe B.2.3 qu'il sous-estimait x_{cis} d'environ 20%, et x_{or} de 20 à 50%.

Comme les intégrales de l'équation (2.10) couvrent toutes les orientations possibles de polarisation et de moment dipolaire de transition sur la sphère unitaire, il est utile de développer toutes les fonctions vectorielles sur une base d'harmoniques sphériques $Y_l^m(\vec{r})$:

$$f(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle Y_l^m | f \rangle Y_l^m(\vec{r}) \quad (2.11)$$

$$\langle f | g \rangle = \int \bar{f}(\vec{k}) g(\vec{k}) d\vec{k} \quad (2.12)$$

où le terme entre bracket désigne l'intégrale sur la sphère de surface unitaire et \bar{f} est le conjugué de f .

En combinant l'existence d'un axe de symétrie autour de \vec{k}_0 défini par la polarisation du faisceau de pompe (qui ne produit que des projections Y_l^0), et le produit avec le produit scalaire au carré (qui ne sélectionne que les contributions $l = 2$), nous trouvons une expression simple (calcul détaillé dans l'annexe B.2) qui relie l'absorbance normalisée par celle d'un échantillon isotrope à une fonction caractéristique de la distribution des orientations $\mathcal{R}(t)$:

$$\frac{A(t)}{A_{\text{iso}}} = 1 + (r - 1) x_{\text{cis}}(t) + \frac{1}{2} \mathcal{G} \mathcal{R}(t) \quad (2.13)$$

où $r = K_{\text{cis}}/K_{\text{trans}}$ est le rapport des efficacités d'absorption dans les états cis et trans, x_{cis} (resp. $x_{\text{trans}} = 1 - x_{\text{cis}}$) est la fraction de molécules de chromophore dans l'état cis (resp. trans), et \mathcal{G} est une fonction caractéristique de la géométrie de polarisation de la sonde.

Les deux quantités \mathcal{G} et $\mathcal{R}(t)$ sont calculés en définissant le paramètre d'ordre d'une distribution d'orientation par rapport à l'axe privilégié du faisceau de la pompe :

$$S(\mathcal{F}) = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{1}{\sqrt{5}} \langle \mathcal{F} | Y_2^0 \rangle \quad (2.14)$$

Explicitement, \mathcal{G} est deux fois le paramètre d'ordre de la polarisation de la sonde défini par rapport à l'axe privilégié de la pompe :

$$\mathcal{G} = 2S(\mathcal{P}) \quad (2.15)$$

et \mathcal{R} est la fonction de réponse qui combine les paramètres d'ordre de la distribution des orientations des populations trans/cis, via leurs fractions :

$$\mathcal{R}(t) = 2 [x_{\text{trans}}(t) S(\mathcal{O}_{\text{trans}})(t) + r x_{\text{cis}}(t) S(\mathcal{O}_{\text{cis}})(t)] \quad (2.16)$$

Les informations quantitatives sur l'isomérisation et l'orientation sont extraites en combinant des paires de mesures d'absorbance A_1, A_2 mesurées pour deux directions

différentes Ψ_0 du polariseur d'analyse, après des conditions de pompage identiques. La seule restriction sur le choix de ces deux directions est qu'elles doivent conduire à des facteurs géométriques $\mathcal{G}_1 \neq \mathcal{G}_2$ différents (voir tableau B.1). À partir des équations (2.13), (2.15) et (2.16), on obtient la fraction d'isomères :

$$x_{\text{cis}}(t) = 1 - x_{\text{trans}}(t) = \frac{1}{1-r} \left(1 - \frac{\mathcal{G}_1 A_2(t) - \mathcal{G}_2 A_1(t)}{(\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2) A_{\text{iso}}} \right) \quad (2.17)$$

ainsi qu'une relation aux paramètres d'ordres :

$$S(\mathcal{O}_{\text{trans}})(t) + r \frac{x_{\text{cis}}(t)}{x_{\text{trans}}(t)} S(\mathcal{O}_{\text{cis}})(t) = \frac{1}{\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2} \frac{A_1(t) - A_2(t)}{A_{\text{iso}}} \quad (2.18)$$

Pour simplifier cette expression, on peut choisir entre deux hypothèses. Soit on peut négliger la contribution des cis au dichroïsme global et dans ce cas on obtient :

$$S(\mathcal{O}_{\text{trans}})(t) = \frac{1}{\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2} \frac{A_1(t) - A_2(t)}{A_{\text{iso}}}, \quad (2.19)$$

soit on suppose que les cis ont la même distribution d'orientation que les trans ($S(\mathcal{O}_{\text{trans}}) = S(\mathcal{O}_{\text{cis}}) = S(\mathcal{O})$), et on a :

$$S(\mathcal{O})(t) \left(1 + r \frac{x_{\text{cis}}(t)}{x_{\text{trans}}(t)} \right) = \frac{1}{\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2} \frac{A_1(t) - A_2(t)}{A_{\text{iso}}} \quad (2.20)$$

La première hypothèse est cohérente avec la littérature [67, 68, 102], qui avance que les isomères cis ne contribuent pas au paramètre d'ordre d'orientation car les isomères cis auraient un tenseur de polarisation isotrope, c'est-à-dire qu'ils se coupleraient au champ optique avec la même force quelle que soit leur disposition spatiale par rapport à la polarisation du champ optique. De plus, elle est à priori adaptée à nos conditions expérimentales où $r x_{\text{cis}} \ll x_{\text{trans}}$, avec $r \simeq 0.3$ (voir la figure 3.8 dans [5]).

Cependant, nous ne trouvons aucun signe d'une telle isotropie des isomères cis dans des simulations de chimie quantique ab initio faites par Jean-Pierre Dognon. De plus, on verra dans la section 2.3.2 que nos mesures plus précises (voir les améliorations décrites dans la section 2.1.3.1) nous montrent que $x_{\text{cis}} \simeq x_{\text{trans}}$ dans certaines conditions expérimentales. Dans la suite, nous utiliserons donc l'équation (2.20), et le paramètre d'ordre se rapportera donc à tous les chromophores (trans et cis).

Le paramètre d'ordre est lié à la qualité de l'orientation via la projection sur Y_2^0 (voir l'équation (2.14)). Dans notre configuration expérimentale où le faisceau de pompe est polarisé, nous attendons $S(\mathcal{O}) = -1/2$ dans le cas d'une orientation parfaite dans le plan équatorial, et $S(\mathcal{O}) = 0$ pour une distribution isotrope. En écartant la possibilité de distributions exotiques (*i.e.* très différentes d'une gaussienne), nous considérons que plus la valeur absolue de $S(\mathcal{O})$ est grande, meilleur est l'alignement. Pour des raisons pratiques, nous définirons la fraction effective x_{or} de molécules orientées par :

$$x_{\text{or}}(t) = |2S(\mathcal{O})(t)| \quad (2.21)$$

où l'alignement idéal par une pompe polarisée correspond bien à $x_{\text{or}} = 100\%$. Plus généralement, l'évolution temporelle de $S(\mathcal{O})(t)$ donne accès à la fonction de corrélation d'ordre 2, directement comparable aux prédictions théoriques [103] :

$$\frac{S(\mathcal{O})(t)}{S(\mathcal{O})(0)} = C_2^{(s)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle P_2(\vec{u}_n(t) \cdot \vec{u}_n(0)) \rangle \quad (2.22)$$

où $\vec{u}_n(t)$ est la direction de la n -ième molécule au temps t , P_2 est le second polynôme de Legendre, et $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne thermique.

2.2 Caractérisation diélectrique sans agitation

On va caractériser notre verre dopé sans agitation, et notamment extraire τ_α des spectres diélectriques. On verra dans la section 2.4 que ces spectres de référence, qui nécessitent plusieurs heures de mesure, sont essentiels pour le suivi de la dynamique vitreuse en temps réel. En effet, ils permettent de transformer des mesures diélectrique à une seule fréquence en variation de τ_α , et donc d'avoir une résolution temporelle équivalente à celle des mesures optiques (~ 1 s).

Tous les résultats présentés ici sont représentatifs des données enregistrées sur nos quatre échantillons ayant différentes fractions molaires de chromophore p_{chr} (0, 1, 2, et 4%). Sauf mention contraire, nous présenterons dans cette section des résultats obtenus avec notre échantillon à $p_{\text{chr}} = 1\%$.

2.2.1 Spectre diélectrique

On utilise la méthode expliquée dans la section 2.1.2.2 pour obtenir les spectres diélectriques du verre dopé sans agitation. La figure 2.7 montre la partie réelle $\epsilon_0 \mathcal{L}\chi'_v$ et la partie imaginaire $\epsilon_0 \mathcal{L}\chi''_v$ de ces spectres sur cinq décades en fréquence, et un intervalle de 39 K en température. On retrouve les caractéristiques attendues pour un liquide vitrifiable qu'on a exposé dans la section 1.4, notamment le fait que chaque spectre à T fixée présente une fréquence caractéristique f_α .

Nous montrerons dans la section 2.2.2 que $\chi_v(\omega, T)$ suit une loi d'Havriliak-Negami :

$$\chi_v(\omega) - \chi_v(\infty) = \frac{\Delta\chi_{1,v}}{[1 + (j\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha]^\beta}. \quad (1.29)$$

On rappelle que $\Delta\chi_1$ est la constante diélectrique du verre dopé, $\alpha < 1$ et $\beta < 1$ sont des exposants régissant l'asymétrie et la largeur du spectre diélectrique (et donc la distribution des temps de relaxation). Le temps τ_{HN} est proportionnel au temps de relaxation τ_α , avec un facteur de proportionnalité est de l'ordre de 1 dont la valeur [55] dépend de α et β . Ici, $\chi_v(\infty)$ est la susceptibilité diélectrique à très haute fréquence, liée à l'indice optique n par $\chi_v(\infty) = n^2 - 1$. On peut noter que le cas $\alpha = \beta = 1$ correspond à une relaxation de Debye.

Notons qu'aux températures les plus élevées, on peut également observer un fort signal supplémentaire aux ultra-basses fréquences où $\chi''_v(f/f_\alpha \ll 1) \sim 1/\omega$. Celui-ci est attribuable à la conductivité ionique due à la pollution chimique résiduelle [55].

2.2.2 Superposition des spectres

Maintenant que nous avons $\chi_v(\omega, T)$, nous allons en extraire τ_α en utilisant la propriété de superposition temps-température des verres [55]. Si celle-ci est bien respectée, on doit pouvoir trouver une fréquence caractéristique $f^*(T)$ telle qu'en traçant $\chi'_v(\omega, T)$ et $\chi''_v(\omega, T)$ en fonction de f/f^* , toutes les données suivent une même courbe universelle. Pour $380 \text{ K} \leq T \leq 402 \text{ K}$, cette fréquence caractéristique est directement lue sur les courbes de

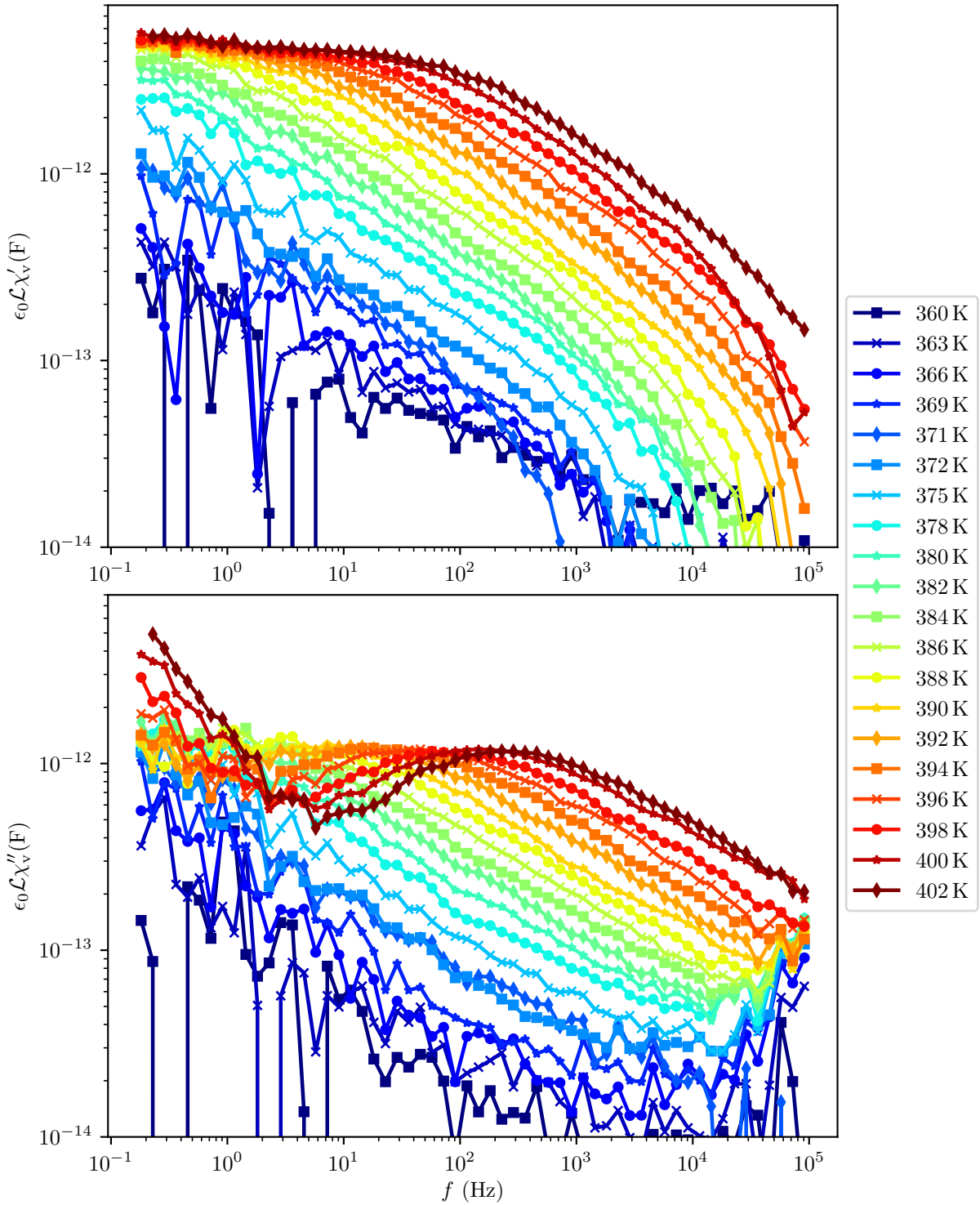


FIGURE 2.7 – Réponse diélectrique $\epsilon_0 \mathcal{L}\chi_v(\omega, T)$ du verre dopé à $p_{\text{chr}} = 1\%$ en fonction de la fréquence $f = \omega/(2\pi)$ pour $360 \text{ K} \leq T \leq 402 \text{ K}$, calculée en utilisant l'équation (2.8) avec $T_{\text{ref}} = 350 \text{ K}$. Les mesures de moins de 10 fF sont considérés comme non significatifs.

la figure 2.7 puisque le pic de χ_v'' est visible, alors qu'il sort de la fenêtre de mesure à plus basse température.

On voit sur la figure 2.8 qu'on peut effectivement faire cette superposition, y compris à basse température, et trouver une courbe universelle. On tient compte de la variation de $\Delta\chi_1$ en $1/T$ [57] en multipliant au préalable toutes les courbes à T_{\max}/T , avec $T_{\max} = 402$ K. La courbe maîtresse trouvée peut être décrite par une loi d'Havriliak-Negami (1.29), avec des paramètres α et β uniques, valables à toute T .

Compte tenu de notre précision expérimentale, on obtient $\alpha = 0,66 \pm 0,12$ et $\alpha\beta \simeq 0,42 \pm 0,03$. On a $\epsilon_0\mathcal{L}\Delta\chi_1 = 5.2 \pm 0.2$ pF, donc $\Delta\chi_{1,v} = 0,39 \pm 0.02$ avec $\mathcal{L} = 1.51$ m. Cette valeur est donnée au milieu de notre gamme de températures ($T = 380$ K) et l'écart de ± 0.02 correspond à la variation de $\Delta\chi_1$ entre 360 K et 402 K.

Nous verrons dans la section 2.2.3 que la fréquence caractéristique f^* est identique à f_α pour la grande majorité des températures rapportées ici. Cependant, à nos deux plus basses températures, on pourrait voir l'influence de f_β , une autre fréquence caractéristique associée aux premiers instants de la relaxation qu'on peut distinguer de f_α aux basses T [55, 57].

Précisons que, dans la figure 2.8, on n'utilise que les mesures dans l'intervalle de fréquences [2.8 Hz, 360 Hz]. Les basses fréquences sont retirées en raison de l'augmentation du bruit sur les mesures. Les hautes fréquences, elles, sont affectées par le caractère résistif inhabituel de nos électrodes ($Z_d \simeq 50$ k Ω) qui produit une distorsion des signaux diélectriques (voir la section 2.1.2).

2.2.3 Dépendance de τ_α en température

La superposition que nous venons de faire permet d'obtenir une fréquence caractéristique f^* . Vérifions ici si f^* peut ou non être confondu avec f_α , la fréquence de relaxation que l'on cherche, en regardant sa dépendance en température. En définissant T_g par $1/(2\pi f^*(T_g)) = 100$ s, nous trouvons $T_g \simeq 365.6 \pm 1$ K pour cet échantillon. Cela correspond à la température de 365 ± 3 K à laquelle la calorimétrie différentielle à balayage détecte la transition vitreuse de la matrice (à $p_{\text{chr}} = 0\%$) [5].

La figure 2.9 montre que, malgré une modeste variation de température de 10%, f^* augmente de 5 décades. En raison de cet intervalle de température modeste, la variation de $\ln f^*$ semble linéaire en fonction de T et de $1/T$. Cependant, si $f^*(T)$ suivait une loi d'Arrhenius $\exp(-E_A/T)/\tau_\mu$, on obtiendrait $E_A \simeq 45\,000$ K et $\tau_\mu \simeq 10^{-51}$ s. Cette valeur très petite de τ_μ (beaucoup plus petite que l'échelle de temps quantique fondamentale de Planck de 10^{-43} s) suggère que la loi d'Arrhenius n'est pas pertinente ici [104]. Comme on l'a vu dans la section 1.1.2, ceci n'est pas surprenant puisque, dans les liquides surfondus, f_α est suractivé et peut être ajusté par la loi empirique VFT :

$$f_\alpha(T) = \frac{1}{2\pi\tau_0} \exp\left(\frac{-DT_0}{T - T_0}\right) \quad (2.23)$$

où τ_0 , D , T_0 sont trois paramètres ajustables interdépendants. Comme le montre la ligne continue de la figure 2.9, la loi VFT rend assez bien compte de la dépendance en température de f^* . Comme τ_0 est une échelle de temps microscopique (liée au couplage des molécules aux phonons), elle doit physiquement se situer dans une plage de quelques fs à quelques ps. En fixant $\tau_0 = 1$ fs, on obtient $DT_0 = 3410 \pm 100$ K et $T_0 = 278 \pm 3$ K, tandis que pour $\tau_0 = 1$ ps, $DT_0 = 2098 \pm 150$ K et $T_0 = 301 \pm 6$ K.

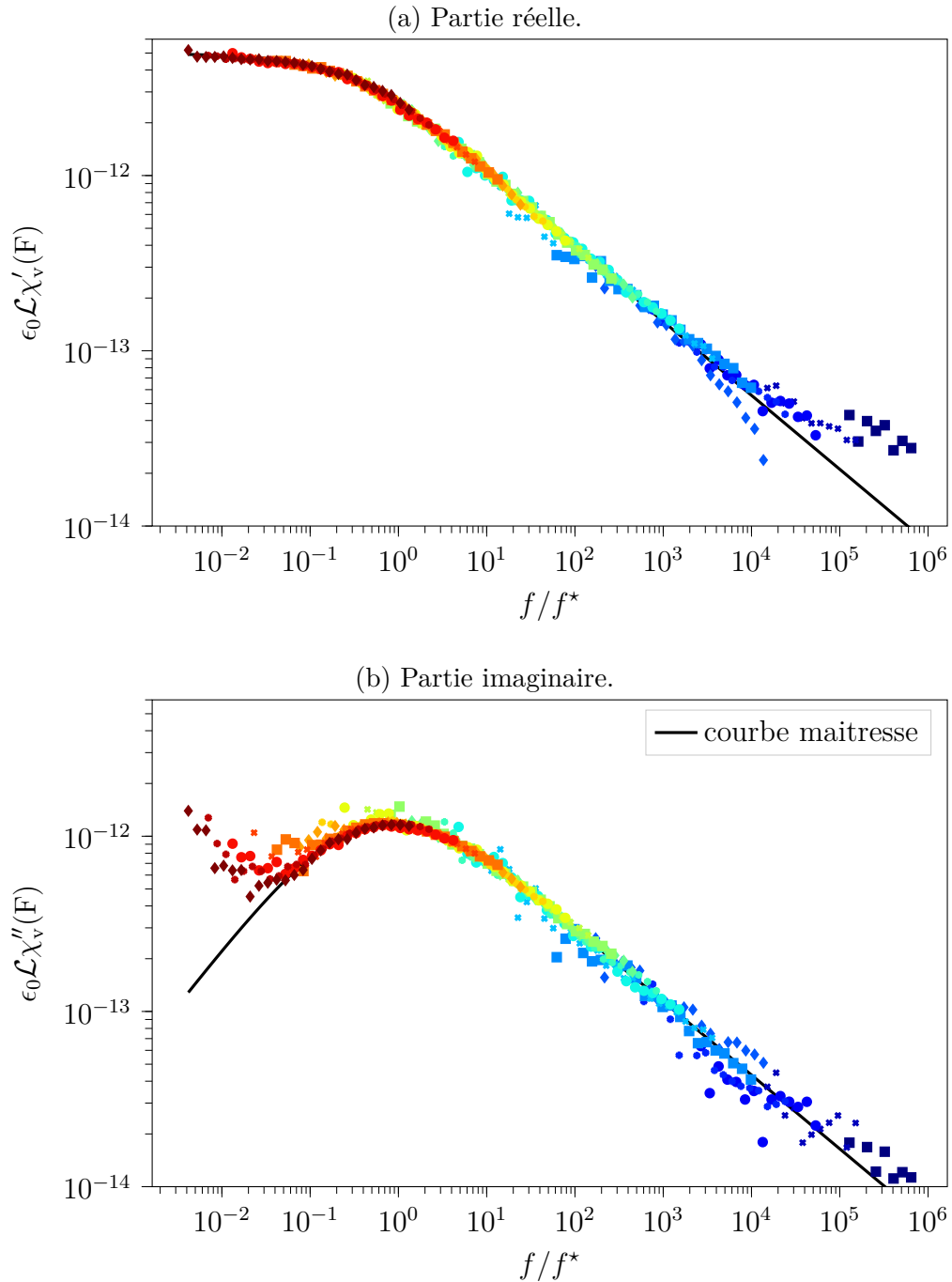


FIGURE 2.8 – Superposition des données diélectriques de la figure 2.7. Les symboles sont des points mesurés dans la plage [2.8 Hz, 360 Hz]. La fréquence caractéristique $f^*(T)$ utilisée pour obtenir la meilleure échelle possible est égale à f_α , sauf aux deux T les plus basses où f^* pourrait être à être influencée par la fréquence f_β dont la décroissance en température est plus lente que celle de f_α . Le rôle de f_β n'est important qu'aux premiers stades de la relaxation, c'est-à-dire pour $f \gg f_\alpha$. La ligne noire est un ajustement des données à l'aide de la loi empirique de Havriliak-Negami, donnée dans l'équation (1.29), avec $\epsilon_0 \mathcal{L} \Delta \chi_{1, \nu}(380 \text{ K}) = 5.2 \text{ pF}$, $\alpha = 0,66$ et $\alpha\beta = 0,42$.

Sur la figure 2.9 nous notons qu'il y a un écart systématique de l'ajustement VFT aux deux extrêmes de l'intervalle de température.

- Aux T les plus élevées, f^* est dans la gamme 300 – 1000 Hz, et c'est justement les fréquences à partir desquelles on peut attendre une distorsion des signaux diélectriques à cause de nos électrodes résistives.
- Aux T les plus basses, la gamme de fréquences 2.8 – 360 Hz des données normalisée correspond à $[10^3 f_\alpha, 10^5 f_\alpha]$, et donc à une zone du spectre où la relaxation β peut jouer un rôle important (voir la section 1.4.2). Comme sa fréquence de relaxation typique f_β diminue plus lentement que f_α avec la température [57], f^* , qui est ici intermédiaire entre f_α et f_β , diminue aussi plus lentement que la loi VFT.

D'autres lois pourraient être utilisées pour rendre compte de $f_\alpha(T)$, comme la loi parabolique [105]. Des théories opposées de la transition vitreuse plaident aussi bien en faveur de la loi VFT [8] que la loi parabolique [105], mais nos données n'apporte pas de nouvelles informations sur cette question.

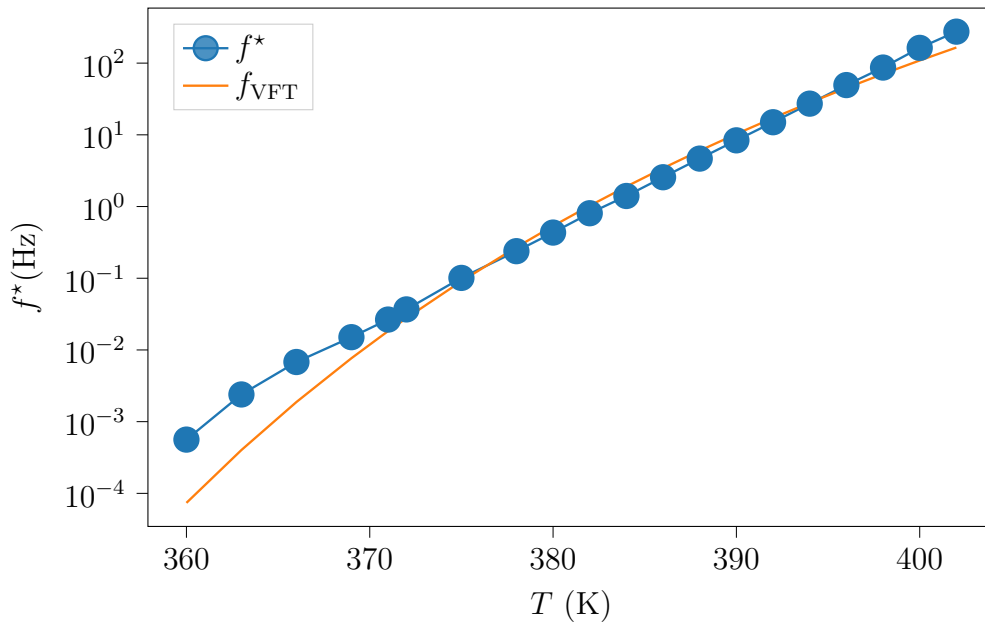


FIGURE 2.9 – Dépendance en température de la fréquence caractéristique $f^*(T)$ issue de la superposition des spectres diélectriques. Les points correspondent à des mesures, et la ligne continue à un ajustement par la loi VFT ($DT_0 = 2098$ K, $T_0 = 300.6$ K, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$ s).

2.3 Dichroïsme induit par la pompe

Nous allons montrer ici que l'illumination de l'échantillon par notre LED pompe à $\simeq 5$ mW/cm² est suffisante pour orienter les chromophores, et que la dynamique vitreuse affecte leur état. On mettra en évidence ces effets à partir de l'anisotropie de l'absorption induite par l'illumination, de la même manière que dans la thèse précédente. Ce dichroïsme est entièrement réversible et reproductible, ce qui garantit qu'on n'a pas de photoblanchiment des chromophores. Tous les phénomènes rapportés dans la suite de cette section sont dus aux chromophores, puisque nous avons vérifié qu'aucun d'entre eux n'est observé sur

un échantillon de référence à $p_{\text{chr}} = 0\%$. En effet, bien que cet échantillon de référence ait un comportement diélectrique similaire à celui qui a été présenté dans la section 2.2, il ne présente aucun des effets montrés dans les figures 2.10, 2.11 et 2.14, et qu'on va étudier ici.

2.3.1 Données d'absorption brutes

Les mesures d'absorption se déroulent comme suit :

1. À une température donnée T , nous partons d'un état initial bien équilibré dans le noir et enregistrons l'absorbance A_{iso} pendant 300s. Ici l'indice "iso" souligne que nous partons d'un état équilibré où les chromophores sont distribués de manière isotrope dans l'échantillon.
2. Ensuite, pendant 900s, nous allumons notre LED pompe à 365 nm et/ou 450 nm, à une intensité donnée, choisie dans l'intervalle $[0.5 \text{ mW/cm}^2, 6.5 \text{ mW/cm}^2]$.
3. Enfin, nous éteignons la pompe et enregistrons le signal optique pendant un temps t_{rec} où t_{rec} est choisi pour être à la fois plus grand que $5\tau_{\alpha}(T)$ et suffisamment long pour permettre à l'absorbance de retrouver sa valeur initiale A_{iso} . L'origine du temps est l'instant où la pompe est éteinte.

Nous faisons deux mesures successives, en changeant uniquement la position de l'analyseur placé devant le spectromètre de collecte entre directions parallèle et perpendiculaire (voir la figure 2.1). Nous avons vu (voir la section 2.1.3) que cela nous permettra ensuite d'en déduire x_{or} et x_{cis} , ce qui nous feront dans la section 2.3.2.

La figure 2.10 montre la dépendance temporelle de l'absorbance A , définie dans la section 2.1.3, mesurée en continu pour notre échantillon contenant $p_{\text{chr}} = 1\%$ de chromophores illuminé à $\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$, à $T = 370 \text{ K}$. Nous observons deux effets :

- Lors de l'allumage de la LED pompe, l'absorbance A commence à diminuer en dessous de sa valeur isotrope A_{iso} , et après $\approx 100 \text{ s}$ atteint sa valeur photostationnaire A_{ph} qui est typiquement 30% plus petite. Cela reflète le fait que la pompe produit des isomères cis, dont l'efficacité d'absorption est $1/r \simeq 3,3$ fois plus petite [5] que celle des isomères trans à la longueur d'onde de la sonde (402.5 nm).
- La valeur photostationnaire A_{ph} dépend de l'angle Ψ_0 (défini dans la section 2.1.3) entre l'axe du polariseur d'analyse et celui du faisceau pompe. Dans la direction parallèle $\Psi_0 = 0$, l'absorption est plus faible que dans la direction perpendiculaire $\Psi_0 = 90^\circ$. Cela provient de l'orientation des chromophores induite par la pompe (voir la section 1.5.2). Dans notre échantillon, les dipôles optiques des chromophores ont tendance à s'accumuler dans le plan (\vec{y}, \vec{z}) , perpendiculaires à la polarisation du faisceau de pompe dans la direction \vec{x} . D'où le comportement observé sur la figure 2.10 où $A(\Psi_0 = 0) < A(\Psi_0 = 90^\circ)$.

2.3.2 Dépendance temporelle de x_{cis} et x_{or}

A partir des données optiques de la figure 2.10, on déduit la fraction d'isomères cis $x_{\text{cis}}(t)$, ainsi que la valeur moyenne des chromophores orientés $x_{\text{or}}(t)$ en utilisant les équations (2.17), (2.20) et (2.21). Dans le régime photostationnaire, nous trouvons $x_{\text{cis, ph}} = 0.49$ (presque la moitié des chromophores sont des cis), et $x_{\text{or, ph}} = 0.10$.

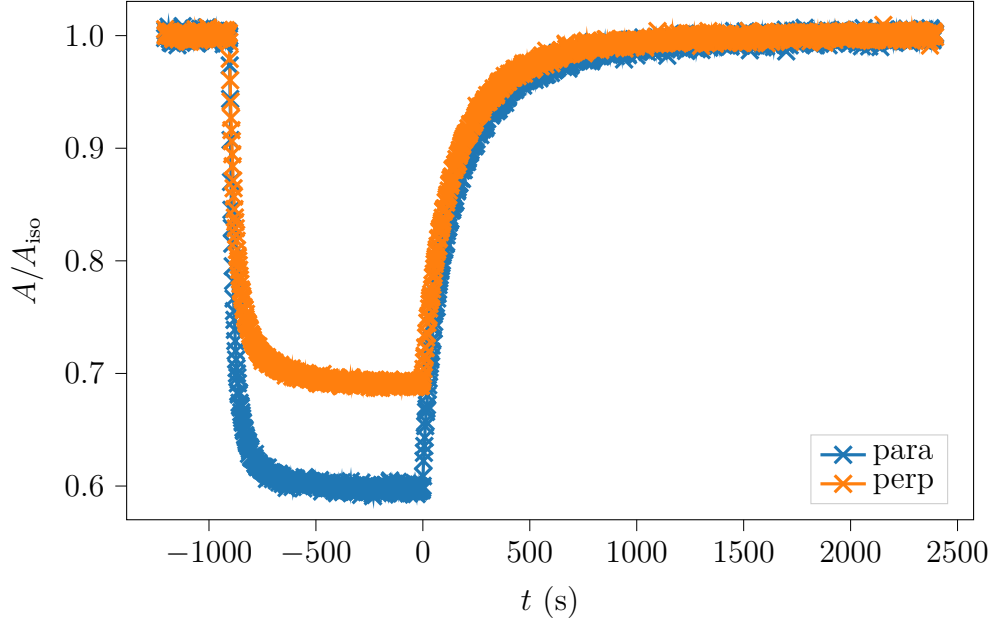


FIGURE 2.10 – Dichroïsme induit par la pompe à $T = 370$ K. L’absorbance de notre échantillon est mesurée en continu (à 402.5 nm). Pendant les premiers 300 s, nous mesurons dans l’obscurité sa valeur isotrope A_{iso} . Ensuite, nous irradiions l’échantillon pendant 900 s avec notre LED à 365 nm de puissance 5.8 mW/cm^2 . L’absorbance diminue de manière significative. Enfin, après avoir éteint la LED de pompage (à $t = 0$), nous laissons l’échantillon retrouver son état isotrope et à l’équilibre thermique.

La dépendance temporelle de $x_{\text{or}}(t)$ et $x_{\text{cis}}(t)$ est montrée sur la figure 2.11. On voit qu’à partir de l’extinction de la LED pompe, x_{cis} et x_{or} décroissent comme des exponentielles étirées :

$$x_i(t) = x_{i,\text{ph}} e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{\beta_i}} \quad (2.24)$$

où $i \in \{\text{cis}, \text{or}\}$ et $\beta_i \leq 1$. Ceci est en accord avec les études passées de la dynamique des chromophores dispersés dans des matrices vitreuses (voir la section 1.5.3). Une exponentielle étirée peut être décomposée comme une somme d’exponentielles simples avec une distribution des temps de relaxation τ_k . Cela révèle donc une hétérogénéité dans la dynamique des chromophore, soumis à des contraintes inhomogènes par la matrice vitreuse.

On peut noter que l’utilisation de l’équation (2.20) au lieu de l’équation (2.19) est bien justifiée car $x_{\text{cis}, \text{ph}} \simeq x_{\text{trans}, \text{ph}}$. On remarque tout de même qu’utiliser l’équation (2.19) donne une courbe très similaire (notée x_{or}^T dans la figure 2.11a), avec $x_{\text{or}, \text{ph}}^{\text{tr}} = 0.13$, mais ne se rapportant qu’à l’orientation des trans.

2.3.3 Effet de τ_α sur x_{cis} et x_{or}

Pour confirmer l’influence de la matrice vitreuse sur l’état des chromophores, regardons l’étirement β_{cis} du retour à l’équilibre de x_{cis} . Sur la figure 2.12, on peut voir que $\beta_{\text{cis}} < 1$, signe de l’hétérogénéité de la relaxation. De plus, sa valeur tend vers 1 à haute température, quand la matrice vitreuse fond.

On peut aussi regarder la dépendance de $x_{\text{or}, \text{ph}}$ avec la température. D’une part, on

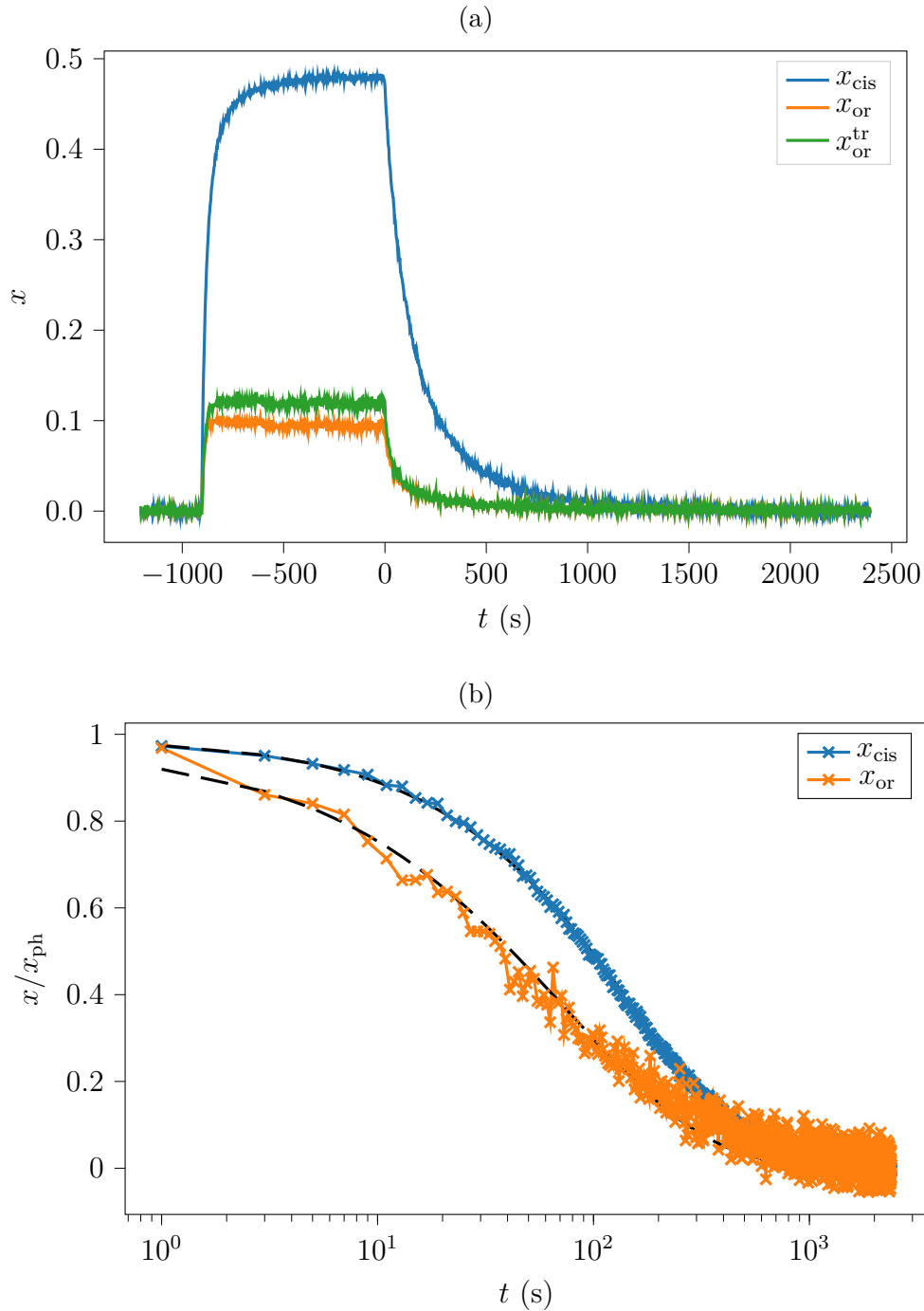


FIGURE 2.11 – Dépendance temporelle de x_{cis} et x_{or} à $T = 370$ K et $\lambda_{\text{pompe}} = 365$ nm, déduite de la figure 2.10 en utilisant les équations (2.17), (2.20) et (2.21). L'origine des temps correspond à l'extinction de la pompe. Un ajustement en exponentielle étirée (pointillés) est présenté en haut, avec une échelle de temps logarithmique. Pour la fraction x_{cis} d'isomères cis, l'ajustement donne $x_{\text{cis, ph}} = 0,49$, $\tau_{\text{cis}} = 140$ s, $\beta_{\text{cis}} = 0.82$. Pour la fraction effective x_{or} de chromophores orientés, nous obtenons $x_{\text{or, ph}} = 0.13$, $\tau_{\text{or}} = 42$ s, $\beta_{\text{or}} = 0.53$. La courbe $x_{\text{or}}^{\text{tr}}(t)$ correspond à l'utilisation de l'équation (2.19) au lieu de (2.20). Cela modifie légèrement l'amplitude de l'orientation sans changer les deux autres paramètres ajustables.

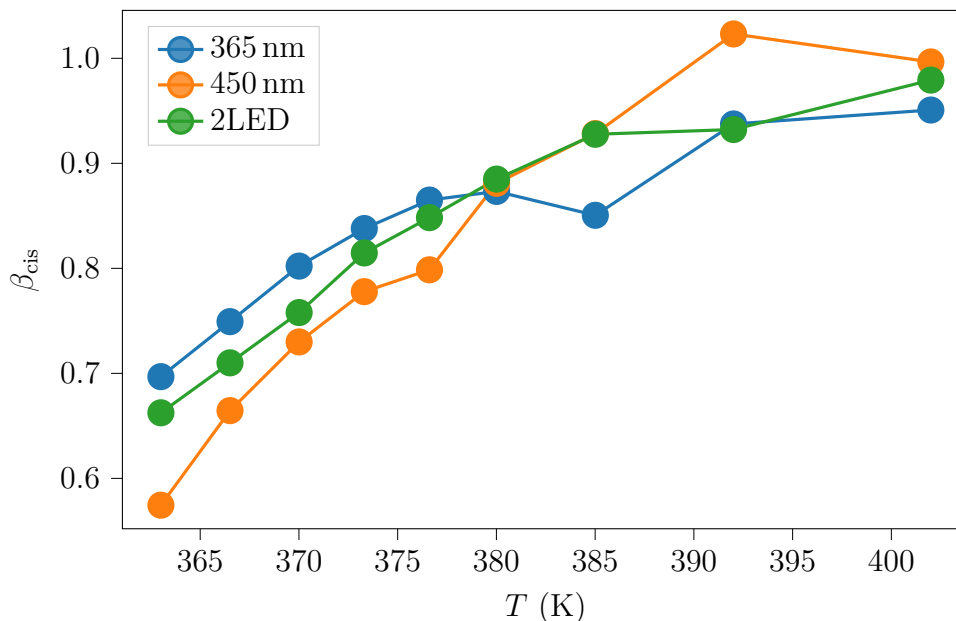


FIGURE 2.12 – Dépendance en température de β_{cis} pour différentes illuminations, à intensité maximale. Sa valeur est extraite par un ajustement en exponentielle étirée de $x_{cis}(t)$ avec l'équation (2.24). L'incertitude est comparable à la taille des points.

va voir que x_{cis} , et donc le taux d'isomérisation des chromophores, sont relativement constants en fonction de T . D'autre part, le temps de relaxation vitreuse diminue de manière super Arrhénienne avec T . On s'attend donc à ce que, à haute température, la relaxation de la matrice efface l'orientation des chromophores plus vite qu'elle ne se crée. C'est bien ce qu'on voit sur la figure 2.13, qui montre la dépendance en température des valeurs photostationnaires $x_{cis, ph}$ et $x_{or, ph}$. L'orientation résiduelle est attribuable aux imperfections de calibration, qui introduisent des erreurs systématiques difficiles à évaluer, mais d'autant plus importantes que x_{or} est petit. Le bruit temporel ne dépasse pas ± 0.003 sur x_{cis} et x_{or} . Cela représente un écart relatif de moins de 3% sur x_{cis} , mais cela peut atteindre 30% sur x_{or} .

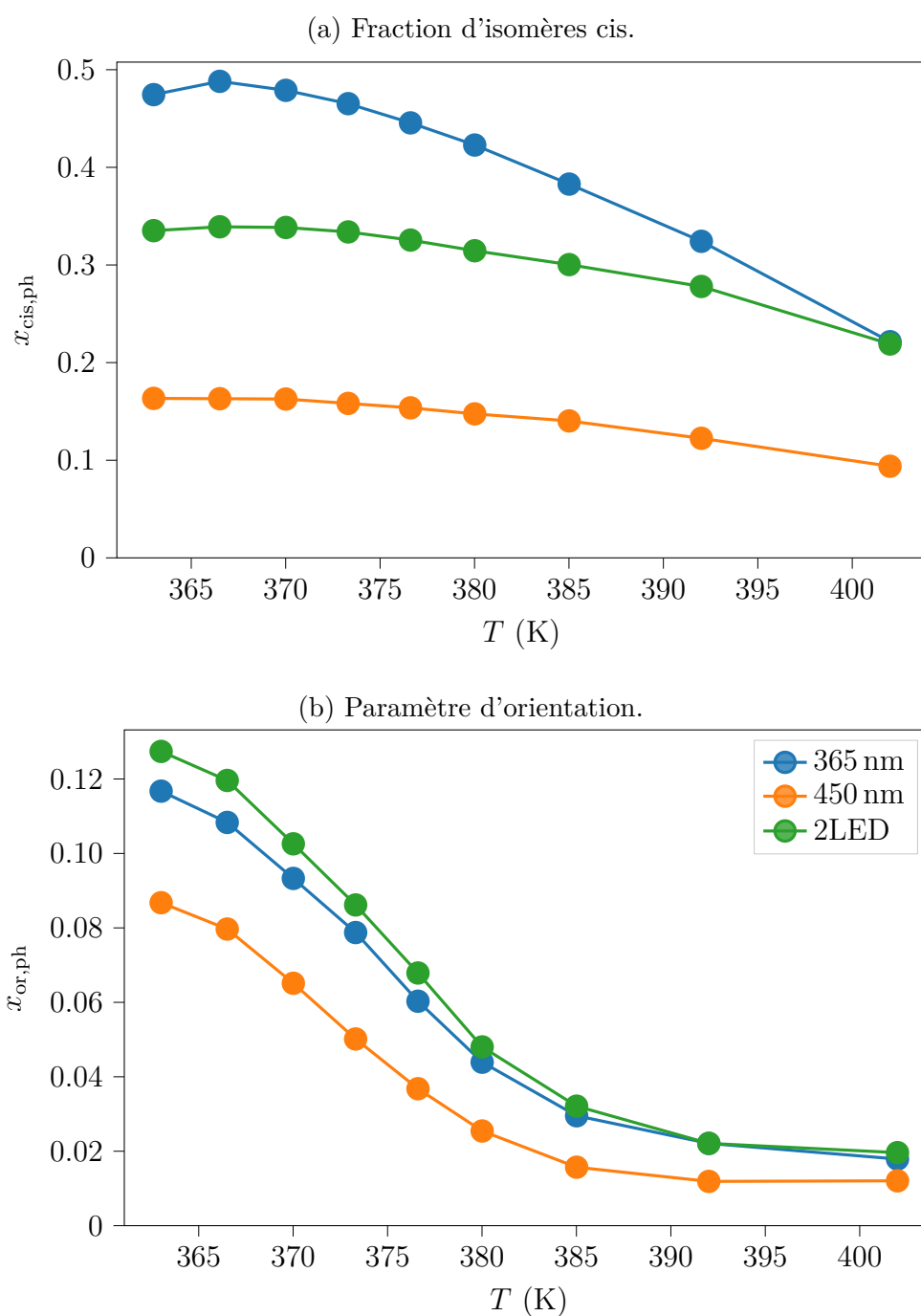


FIGURE 2.13 – Dépendance en température de $x_{cis, ph}$ et $x_{or, ph}$ pour différentes illuminations, à intensité maximale. Ces valeurs sont des moyennes temporelles sur une minute prise entre 90 s et 30 s avant extinction de la pompe. L'orientation devient quasiment nulle à haute température. Le bruit temporel sur les mesures est inférieur à la taille des points.

2.4 Accélération de la dynamique vitreuse

Nous avons établi que la matrice vitreuse affecte la dynamique des chromophores qui y sont dispersés (en mettant en évidence une relaxation en exponentielle étirée). Maintenant, prouvons que, réciproquement, les chromophores affectent la dynamique vitreuse. Après avoir mis en évidence une forte corrélation entre signaux optiques et diélectriques sous illumination, on montrera que celle-ci vient bien des isomérisations des chromophores (pas d'un chauffage pas la lumière, de variation de volume ou de déformation opto-mécaniques). Enfin, on prouvera que les sauts diélectriques s'expliquent partiellement par un changement de constante diélectrique, mais aussi par une accélération de la relaxation de la matrice vitreuse.

2.4.1 Couplage entre dichroïsme et réponse diélectrique

Montrons que que le signal diélectrique varie sous illumination, en parallèle de x_{cis} et x_{or} . On a préalablement vérifié que les sauts diélectriques observés sont liés aux chromophores puisque qu'on n'en mesure pas dans notre échantillon de référence à $p_{\text{chr}} = 0\%$. On examinera dans les sections suivantes les causes possibles de ces sauts.

La figure 2.14 montre que, à une température T et à une pulsation de mesure ω données, l'allumage de la LED pompe produit une variation de la réponse diélectrique χ_v . Notons, pour une variable B :

$$\delta [B] (t) = B_{\text{m,lum}}(t) - B_{\text{m,iso}} , \quad (2.25)$$

où l'indice "lum" signifie "après l'allumage de la LED de pompe", tandis que "iso" signifie "le système à l'équilibre, dans le noir et dans son état isotrope", comme dans la section 2.1.3. Notons aussi $\delta [B]_{\text{ph}}$ sa valeur photostationnaire, mesurée juste avant que la LED de la pompe ne soit éteinte à $t = 0$. Comme le montre la figure 2.14, les évolutions temporelles des sauts diélectriques $\delta [C]$ et $\delta [G/\omega]$ et de la fraction x_{cis} de cis sont corrélées. On retrouve, avec un meilleure résolution aux temps courts, des sauts similaires en forme et valeur à ceux de Paul Datin. Nous soulignons que ce résultat est obtenu sans aucun ajustement, car la figure 2.14 ne présente que des données brutes normalisées par leur valeur photostationnaire. On discutera du bruit des mesures dans l'annexe F.

2.4.2 Effets indésirables

A priori, les sauts diélectriques pourraient simplement s'expliquer par un échauffement ΔT de l'échantillon dû à l'absorption de la lumière de la pompe. On pourrait aussi suspecter un effet de la variation du volume des chromophores, ou encore des déformations opto-mécaniques, par un effet de "surface relief grating" (SRG), qui aurait un effet complexe sur $\mathcal{L}\Delta\chi_1$. Nous allons voir que ces trois effets sont négligeables dans notre expérience.

2.4.2.1 Chauffage par absorption de la lumière

Un échauffement ΔT de l'échantillon causé par l'absorption de la lumière provoquerait un décalage Δf_α de la fréquence de relaxation, et donc une variation $\Delta\chi$ de la susceptibilité diélectrique du verre dopé. On va montrer ici que cet effet est négligeable en proposant une modélisation très générale de l'échauffement de l'échantillon, que l'on comparera aux

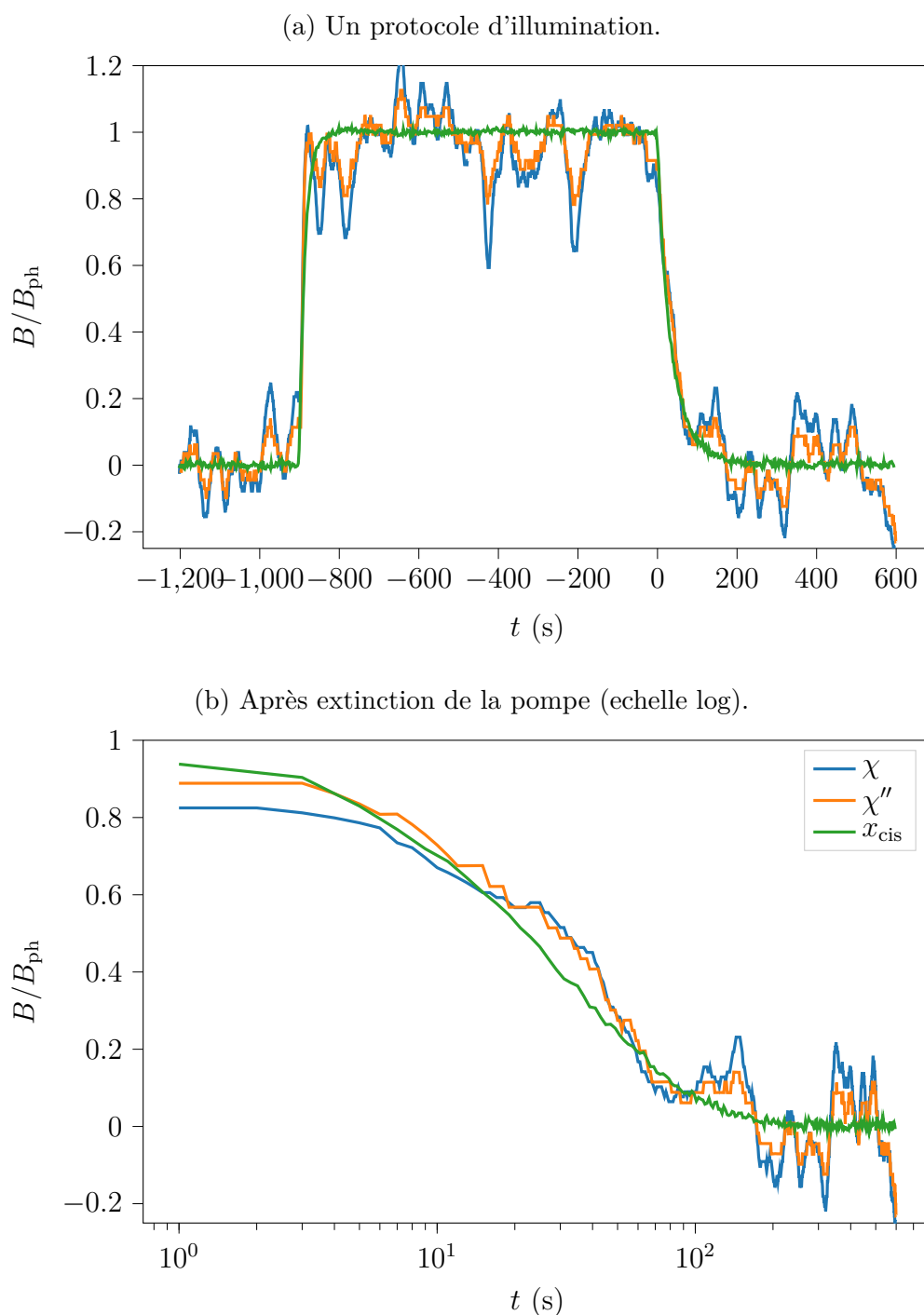


FIGURE 2.14 – Évolution temporelle à $T = 385$ K de la susceptibilité diélectrique à 3 Hz et de x_{cis} , normalisés par leur valeur photostationnaire (moyenne des dernières dizaines de secondes avant l'extinction de la pompe à $t = 0$). Le protocole d'illumination est identique à celui de la figure 2.10. Nous observons une très forte similarité de l'évolution temporelle du saut capacitif $\delta [C]$, du saut dispersif $\delta [G/\omega]$, et de la fraction x_{cis} de chromophores cis. Tout au long du protocole d'illumination, nous observons cette forte corrélation de la dépendance temporelle des trois quantités normalisées.

sauts présentés dans la figure 2.14. Un calcul plus détaillé incluant le rayonnement et la convection avec l'air environnant figure dans l'annexe C.

Modèle de diffusion thermique Considérons l'équation standard de propagation de la chaleur dans un milieu à d dimensions de diffusivité thermique D dans lequel on impose à l'intérieur du matériau un flux d'énergie volumique constant de densité ρ :

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \Delta T + \rho \quad (2.26)$$

$$\text{avec } \rho = \begin{cases} P_{\text{abs}}/(Sh) & \text{dans le matériau} \\ 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

Ici nous négligeons les termes de rayonnement et de convection avec l'air environnant pour pouvoir calculer $\Delta T(\vec{r}, t)$ analytiquement. Nous verrons que cette valeur est sur-estimée dans l'annexe C, où nous évaluons les termes de rayonnement et de convection. Dans l'optique de calculer une limite supérieure d'échauffement, nous pouvons aussi supposer que la puissance du faisceau de pompe est entièrement absorbée par l'échantillon. L'échauffement stationnaire qui en résulte est noté $\Delta T(\vec{r}, 0)$, où $t = 0$ est l'instant où nous éteignons la pompe. En utilisant la solution générale de l'équation de propagation de la chaleur [106], nous obtenons la dépendance en t de la relaxation de l'échauffement :

$$\Delta T(\vec{r}, t \geq 0) = \frac{1}{(\sqrt{\pi} L_t)^d} \int_{-R_b}^{R_b} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{u})^2}{L_t^2}} \Delta T_d(\vec{u}, 0) d^d \vec{u} \quad (2.27)$$

où $L_t = \sqrt{4Dt}$ est la longueur thermique diffusive caractéristique et où R_b désigne génériquement la position du thermostat tel que $\Delta T(|\vec{u}| \geq R_b, t) \equiv 0$ à tout instant t . L'indice d souligne ici que la géométrie très anisotrope de notre installation joue un rôle dans la relaxation de l'échauffement. En effet, comme l'illustre la figure 2.4, l'épaisseur e_{su} le long de z est beaucoup plus petite que la distance R_{\square} au thermostat. Par conséquent, les deux échelles de temps thermiques caractéristiques $t_{e_{\text{su}}} = e_{\text{su}}^2/(4D)$ et $t_{R_{\square}} = R_{\square}^2/(4D)$ sont bien séparées. Nous nous attendons donc à une diffusion de la chaleur en deux temps :

- Pour $0 \leq t \leq t_{e_{\text{su}}}$, la diffusion de la chaleur se produira essentiellement le long de l'axe z et sera effectivement à 1 dimension car $e_{\text{su}} < L_x, L_y$. Cela effacera la petite différence de température initiale $\Delta T_{d=1}(0, 0)$ (voir ci-dessous) entre le centre du film de verre dopé et les faces avant et arrière de l'échantillon.
- Pour $t_{e_{\text{su}}} \leq t \leq t_{R_{\square}}$, la diffusion de la chaleur se produira dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) et sera effectivement à 2 dimensions. Cela effacera la différence de température principale $\Delta T_{d=2}(0, 0)$ (voir ci-dessous) entre le centre du plan (\vec{x}, \vec{y}) et le thermostat (voir la figure 2.4).

En utilisant le théorème de Gauss, on obtient [107] :

$$\begin{aligned} \Delta T_{d=1}(0, 0) &= \frac{P_{\text{abs}} e_{\text{su}}}{2\kappa S} \\ \Delta T_{d=2}(0, 0) &= \frac{P_{\text{abs}}}{2\pi\kappa e_{\text{su}}} \left[\frac{1}{2} + \ln \frac{2R_{\square}}{\sqrt{S}} \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

où κ est la conductivité thermique du substrat de verre et les conditions aux limites pertinentes pour notre configuration ont été utilisées. Nous calculons numériquement l'intégrale donnant la dépendance t de l'échauffement au centre de l'échantillon ($\vec{r} = 0$ dans l'équation (2.27)), comme indiqué sur la figure 2.15. Cette dépendance temporelle suit bien les formules approximées dérivée dans l'annexe C :

$$\frac{\Delta T(0, t)}{\Delta T(0, 0)} = \tilde{w} \frac{e_{\text{su}}}{e_{\text{su}} + L_t} + (1 - \tilde{w}) \frac{(0.55R_{\square})^2}{(0.55R_{\square})^2 + L_t^2} \quad (2.29)$$

$$\text{avec } L_t = \sqrt{4Dt}, \quad \tilde{w} = \frac{\Delta T_{d=1}(0, 0)}{\Delta T(0, 0)}, \quad \Delta T(0, 0) = \Delta T_{d=1}(0, 0) + \Delta T_{d=2}(0, 0)$$

On note que ce modèle est plus complet que le calcul mené dans la thèse de Paul Datin. En effet, celui-ci utilisait une équation de la chaleur linéarisée qui ne pouvait pas rendre compte de la dépendance temporelle de l'échauffement. De plus, à cause d'une erreur dans l'application numérique, l'échauffement calculé au centre de l'échantillon est faux.

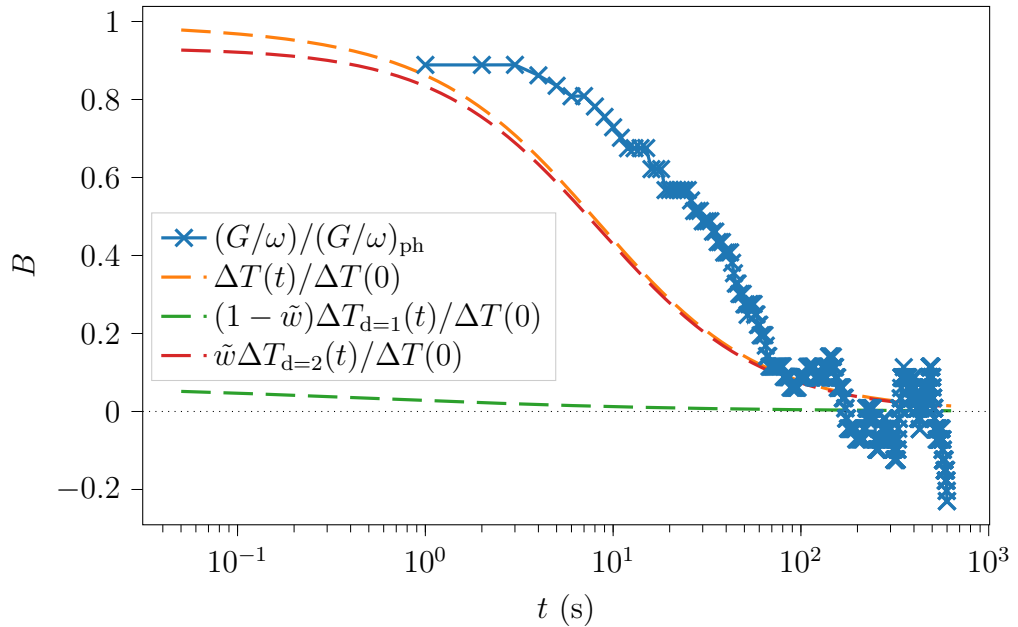


FIGURE 2.15 – Comparaison de la dépendance temporelle des données expérimentales de la figure 2.14 avec l'évolution temporelle des effets de chauffage (lignes pointillées), obtenue par un calcul numérique des équations (2.28) et (2.29). La prédiction correspondante de la dépendance en t de $\Delta T(0, t)/\Delta T(0, 0)$ n'est pas compatible avec le comportement expérimental de la figure 2.14, ce qui indique que le chauffage ne domine pas le comportement expérimental.

Comparaison aux mesures Commençons par estimer l'échauffement équivalent qui induirait des sauts tels que ceux de la figure 2.16. Comme la dépendance en température du signal diélectrique est dominée par celle du verre dopé (voir la section 2.1.2.2), nous pouvons relier l'échauffement ΔT au saut $\Delta\chi_v''/\chi_v''$ en utilisant les équations (1.29) et (2.23). Quand $f \geq 2f_{\alpha}$, on peut faire l'approximation $\chi_v'' \propto (f_{\alpha}/f)^{\alpha\beta}$, et nous obtenons la relation

simplifiée :

$$\Delta T = \frac{(T - T_0)^2}{DT_0} \frac{1}{\alpha\beta} \frac{\Delta\chi_v''}{\chi_v''} \quad (2.30)$$

On va utiliser cette équation sur les données de la figure 2.16, qui respectent bien la condition $f \geq 2f_\alpha$. En utilisant les valeurs obtenues précédemment pour $\{\alpha, \beta, T_0, \Delta\chi_1\}$, nous pouvons obtenir $\chi_v''(T)$ en utilisant la relation de Havriliak-Negami. Ensuite, avec les valeurs $\delta [G/\omega]_{\text{ph}}$ citées dans la section 2.4.1, nous obtenons $\Delta T \simeq 1.25 \pm 0.12$ K à $T_b = 385$ K, et un échauffement plus élevée de $\Delta T \simeq 2.19 \pm 0.25$ K à $T_a = 373.3$ K. On retient donc que cet échauffement est supérieur à 1 K, dépend fortement de T , et que le retour à l'équilibre thermique suit une exponentielle étirée dont le temps caractéristique dépend aussi fortement de T .

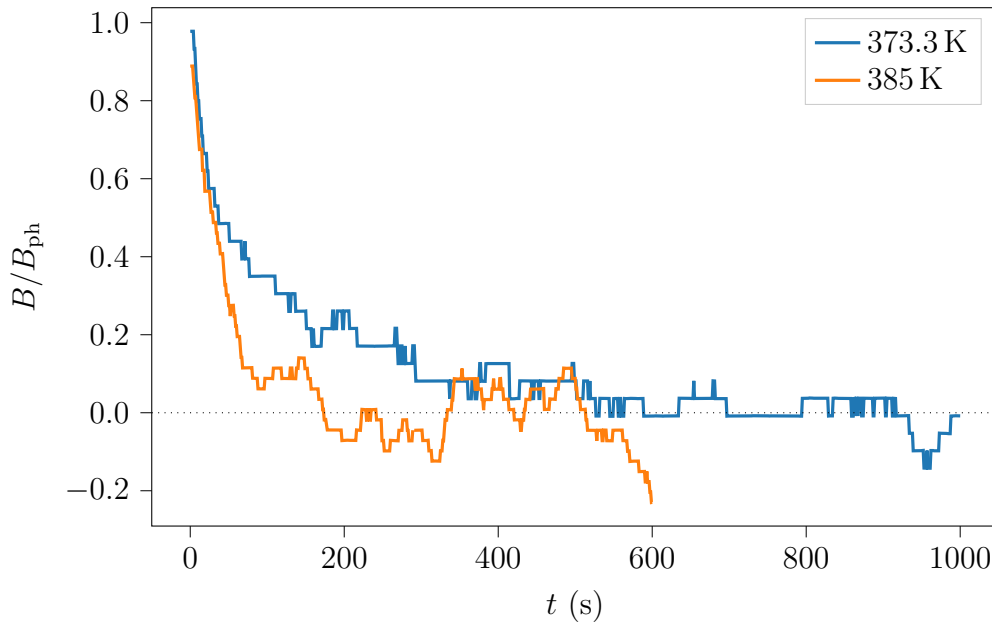


FIGURE 2.16 – Comparaison de la relaxation temporelle de $\delta [G/\omega]$ normalisée par sa valeur photostationnaire à deux températures $T_a = 373.3$ K et $T_b = 385$ K. On observe qu'elle est beaucoup plus lente à basse température.

Or, le modèle de diffusion thermique très général qu'on a présenté entre en contradiction avec toutes ces observations :

- Comme la diffusivité thermique du substrat change peu entre entre $T_a = 373.3$ K et $T_b = 385$ K [101], les deux échelles de temps caractéristiques $t_{\text{esu}} \approx 0.5$ s et $t_{R_\square/2} \approx 25$ s qui interviennent dans l'équation (2.29) devraient rester constantes à 0,6 % près. Or, sur la figure 2.16, on voit que le retour à l'équilibre thermique est clairement plus long à 373.3 K qu'à 385 K, d'un facteur au moins 2,5.
- L'équation (2.29) prédit une relaxation du chauffage en deux étapes. D'abord dans l'épaisseur du substrat, une petite fraction $\tilde{w} < 0.1$ de l'échauffement relaxe en $\sqrt{t_{\text{esu}}/t}$ sur un temps caractéristique t_{esu} . Puis, beaucoup plus tard (pour $t \geq t_{0,55R_\square}$), la relaxation thermique $\propto (1 - \tilde{w})t_{0,55R_\square}/t$ dans le plan de l'échantillon a lieu. Ce comportement est incompatible avec l'exponentielle étirée qu'on observe dans la figure 2.14.

- Comme κ varie peu entre T_a et T_b [101], et que $\Delta T(0, 0) \propto 1/\kappa$ (voir l'équation (2.28)), nous nous attendons à ce que $\Delta T(0, 0)$ reste constant à 0,7 % près entre T_a et T_b . Cependant, alors que nous ne varions la température que de 3%, nous voyons une forte augmentation de l'échauffement : $\Delta T(373.3 \text{ K})/\Delta T(385 \text{ K}) \simeq 1.75$.
- $\Delta T(0, 0)$ peut être estimée à l'aide de l'équation (2.28), avec $e_{\text{su}} = 1 \text{ mm}$, $S = 28 \text{ mm}^2$, $R_{\square} = 7.5 \text{ mm}$ et $P_{\text{abs}}/S = 58 \text{ W/m}^2$. Nous obtenons $\Delta T_{d=1}(0, 0) = 23 \text{ mK}$ et $\Delta T_{d=2}(0, 0) = 271 - 348 \text{ mK}$ (voir l'annexe C). L'équation (2.29) nous permet d'obtenir $w = 0.06 - 0.085$, ce qui montre que la relaxation rapide 1d représente une toute petite fraction de la relaxation totale. Comme on l'a vu juste au dessus, l'échauffement équivalent mesuré est supérieur à 1 K, de 3 à 6 fois plus grand que la limite supérieure prédite.

Tant que l'équation (2.26) est valide, les quatre arguments ci-dessus s'appliquent strictement. Cependant, l'équation (2.26) suppose que le rayonnement et la convection avec l'air environnant sont négligeables dans le transport de chaleur [106]. Nous évaluons ces termes dans l'annexe C et constatons qu'ils peuvent tout au plus diviser par deux la valeur de $\Delta T(0, 0)$. Cette réduction provient principalement du rayonnement qui est beaucoup plus important que la convection dans notre configuration, et vient renforcer le dernier argument (il manque maintenant un facteur 6 à 12). De plus, la prise en compte du rayonnement ne modifierait pas fortement la dépendance temporelle de ΔT . En effet, pour un transport de chaleur à 2 dimensions, la grande majorité de la puissance rayonnée provient du bord de l'échantillon ($R_{\square}/2 \leq \sqrt{x^2 + y^2} \leq R_{\square}$). Si le rayonnement domine la conduction sur les bords de l'échantillon, l'échauffement devient négligeable aux bords. Cela revient à régler le thermostat plus près du centre, c'est-à-dire à prendre une valeur effective de $R_{\square, \text{eff}} \approx R_{\square}/2$. La dépendance en t est donc toujours donnée par l'équation (2.29), en remplaçant juste R_{\square} par $R_{\square, \text{eff}}$. Cela accentue même la différence de temps caractéristiques entre le modèle et l'expérience. Enfin, les arguments sur la dépendance en température de l'échauffement et du temps caractéristique de retour à l'équilibre ne sont pas impactés car aucune modification de la convection et du rayonnement n'est attendue entre T_a et T_b .

En conclusion, quels que soient les détails du calcul, nous concluons que l'échauffement de l'échantillon par absorption de la lumière a un effet négligeable sur les mesures de sauts diélectriques présentées sur la figure 2.14.

2.4.2.2 Variation de volume

Les isomères cis et trans des chromophores ont des volumes différents. Il est donc possible que la dynamique du matériau change à cause de la fraction de cis créée par illumination qui fait varier le volume de l'échantillon. Pour obtenir l'échauffement *fictif* $\delta [T]_{\text{ph}}$ résultant d'une illumination, calculons d'abord la variation du volume V de l'échantillon liée à la création de cis :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta [V]_{\text{ph}}}{V} &= \frac{p_{\text{chr}} x_{\text{cis}} (V_{\text{cis}} - V_{\text{trans}})}{(1 - p_{\text{chr}}) V_{\text{M}} + p_{\text{chr}} V_{\text{trans}}} \\
 &= p_{\text{chr}} x_{\text{cis}} \frac{(v_{\text{cis}} - v_{\text{trans}})}{(1 + p_{\text{chr}} (v_{\text{trans}} - 1))} \\
 &\simeq p_{\text{chr}} x_{\text{cis}} (v_{\text{cis}} - v_{\text{trans}}),
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

avec V_i le volume d'un isomère i et $v_i = V_i/V_M$. Grâce à nos simulations de chimie quantique, on sait que, dans l'éthanol, $v_{\text{cis}} = 1.15$ et $v_{\text{trans}} = 1.14$, avec $v_{\text{cis}} - v_{\text{trans}} = 1.6\%$.

De plus, le coefficient de dilatation thermique $\kappa = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ des liquide surfondus et des verres suit la loi empirique [108] :

$$B = \kappa \frac{T_g}{m} = \text{cste}. \quad (2.32)$$

La constante des liquides surfondus vaut $B_l \simeq 1.6 \cdot 10^{-3}$ (et $B_g \simeq 7 \cdot 10^{-4}$ pour les verres). Si on combine les équations (2.31) et (2.32), la variation de température qui compense cette variation de volume s'écrit :

$$\delta [T]_{\text{ph}} \simeq -p_{\text{chr}} x_{\text{cis}} (v_{\text{cis}} - v_{\text{trans}}) \frac{T_g}{m B_l} \simeq -0.22 \text{ K} \quad \text{à } T = 373.3 \text{ K}, \quad (2.33)$$

où, pour $p_{\text{chr}} = 0.01$, $m = 79$, $T_g = 365.6 \text{ K}$ et $x_{\text{cis}}(373.3 \text{ K}) = 0.48$. Comme les cis sont légèrement moins compacts que les trans, créer des cis équivaut à un refroidissement fictif du matériau, et l'effet est 10 fois moindre que le chauffage de 2.19 K mesurés à $T = 373.3 \text{ K}$ (voir la section 2.4.2.1). En conclusion, l'effet de la variation de volume de l'échantillon est négligeable.

2.4.2.3 Déformation opto-mécanique

Comme on l'a vu dans la section 1.5.3.2, les films fins contenant des dérivés d'azobenzène peuvent se déformer sous l'effet de la lumière, ce qu'on appelle le surface relief grating. Malgré l'absence de consensus sur l'origine microscopique du SRG, il existe un accord sur certaines caractéristiques expérimentales générales sur ses conditions d'apparition :

1. Le film de verre doit avoir une surface libre.
2. Il faut être plusieurs dizaines de Kelvins en dessous de T_g : à $T = T_g - 10 \text{ K}$ la modulation de hauteur δH est réduite d'un facteur de ≈ 5 [89].
3. Une concentration molaire très élevée des groupes azobenzène (30% à 100%) est nécessaire.
4. Le faisceau pompe doit être suffisamment puissant, généralement supérieur à 50 mW/cm^2 .
5. Il faut une forte modulation spatiale de l'illumination, par exemple un motif d'interférence.

Cependant notre dispositif ne respecte aucune de ces cinq conditions :

1. Il n'y a pas de surface libre, ou alors très réduite, car l'échantillon est surmonté d'une lame de microscope (voir la section 2.1.1.3).
2. Nous sommes à $T \geq T_g$.
3. La concentration de chromophores est très faible, de l'ordre de 1%.
4. La pompe a une puissance inférieure à 6 mW/cm^2
5. L'illumination est spatialement quasi uniforme (car le coefficient de transmission de nos électrodes transparentes est $\simeq 0.8$).

En combinant les points 2 à 5 et en utilisant les ordres de grandeur de la littérature citée dans la section 1.5.3.2, on obtient une réduction de δH d'un facteur au moins 10^4 , soit $\delta H \simeq 0.1$ nm. C'est beaucoup trop petit pour contribuer de manière significative à nos mesures diélectriques, puisque cela produirait des changements inférieurs à 0.5 fF. Nous en concluons que nous ne pouvons pas observer de SRG dans notre configuration expérimentale.

2.4.3 Dynamique vitreuse sous illumination

Les sauts diélectriques de la figure 2.14 ne sont explicables ni par le chauffage par absorption de la lumière ni par la variation de volume des chromophores ni par la déformation opto-mécanique de l'échantillon. On va prouver ici que les isomérisations des chromophores, affectées par la matrice vitreuse (voir la section 2.3), l'influencent en retour. D'une part, la présence d'isomères cis augmente la constante diélectrique du verre dopé. D'autre part, l'agitation des chromophores accélère globalement la dynamique de la matrice vitreuse sous illumination.

2.4.3.1 Variation de la constante diélectrique

La susceptibilité diélectrique du verre dopé peut être affectée de plusieurs manières par les chromophores. Premièrement, on peut s'attendre à une augmentation $\delta[\Delta\chi_1]$ de la rigidité diélectrique statique du verre dopé, car les chromophores cis répondent différemment des trans.

On écrit $\Delta\chi_1$ en utilisant la relation standard [55] :

$$\Delta\chi_{1,v} = \sum_{j \in \{\text{trans}, \text{cis}, \text{M}\}} \left[\frac{[\mu_j^{\text{eff}}]^2 \phi_j g_{K,j}}{3\epsilon_0 k_B T} \right] \quad \text{avec} \quad \mu_j^{\text{eff}} = \mu_j^{\text{vac}} \left(\frac{2+n^2}{3} \right). \quad (2.34)$$

La somme contient trois termes, pour la matrice vitreuse de concentration volumique ϕ_M , les chromophores trans (ϕ_{trans}) et les chromophores cis (ϕ_{cis}). Ici, μ_j^{eff} provient de l'habillage du moment dipolaire du vide μ_j^{vac} de la molécule j - à ne pas confondre avec le dipôle de transition optique \vec{m} introduit dans la section 2.1.3.2 -, et $g_{K,j}$ est le facteur de Kirkwood qui évalue les corrélations statiques entre un dipôle typique de l'espèce j et ses voisins (voir le chapitre 1 de [55]).

En supposant que la densité de la matrice est 1.2 g/cm³, nous déduisons $\phi_M \simeq 2.08 \cdot 10^{27}$ m⁻³ en utilisant le fait que la masse molaire de la matrice est 348 g/mol. Pour les chromophores, de masse molaire 424 g/mol et dilués à une fraction moléculaire $p_{\text{chr}} = 1\%$, nous obtenons $\phi_{\text{chr}} \simeq 1.70 \cdot 10^{25}$ m⁻³. En utilisant des calculs de chimie quantique ab initio effectués par Jean-Pierre Dognon, nous estimons $\mu_M^{\text{vac}} \simeq 0.92$ Debyes. Les chromophores sont moins symétriques, et on s'attend donc à des valeurs plus grandes. Les calculs donnent $\mu_{\text{trans}}^{\text{vac}} \simeq 2.12$ Debyes et $\mu_{\text{cis}}^{\text{vac}} \simeq 4.73$ Debyes.

À l'équilibre (sans chromophore cis), le terme de la matrice est typiquement 20 fois plus grand que le terme trans dans l'équation (2.34). En outre, $\chi_v(\infty)$ est facilement obtenu en utilisant la valeur indépendante de ω de $C_m(T_{\text{ref}}) - C_{m,\text{ini}} = \epsilon_0 \mathcal{L}\chi_v(\infty) \simeq 21$ pF (déduites des spectres diélectriques dans la section 2.2). On obtient $\chi_v(\infty) \simeq 1.58$, et donc $n \simeq 1.6$ puisque $n = (1 + \chi_v(\infty))^{0.5}$. En utilisant cette valeur n dans l'équation (2.34), la valeur

mesurée $\Delta\chi_{1,v} \simeq 0.39 \pm 0.02$ donne :

$$g_{K,M} = 1.15 \pm 0.1 \quad \text{ou} \quad g_{K,M} (\mu_M^{\text{vac}})^2 \simeq 0.97 \pm 0.09 \text{ Debyes}^2 \quad (2.35)$$

où la dernière partie de l'équation (2.35) ne dépend pas de la valeur 0.92 Debyes tirée des simulations de chimie quantique ab initio. D'un point de vue physique, une valeur de g_K proche de 1 suggère que les corrélations dipôle-dipôle statiques sont faibles dans notre liquide surfondu.

Sous illumination ($x_{\text{cis}} > 0$), en supposant que les facteurs de Kirkwood de toutes les molécules sont identiques, on peut écrire la variation relative de $\Delta\chi_1$ comme :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\chi_1 - \Delta\chi_{1,\text{iso}}}{\Delta\chi_{1,\text{iso}}} &= p_{\text{chr}} x_{\text{cis}} \frac{\mu_{\text{cis}}^2 - \mu_{\text{trans}}^2}{(1 - p_{\text{chr}})\mu_M^2 + p_{\text{chr}}\mu_{\text{trans}}^2} \\ &\simeq 0.2x_{\text{cis}} \quad \text{pour} \quad p_{\text{chr}} = 1\% \end{aligned} \quad (2.36)$$

Si on suppose que les sauts viennent uniquement d'un changement de $\Delta\chi_1$, alors :

$$\frac{\delta[\chi_v]_{\text{ph}}}{\chi_{\text{iso}}} = \frac{\Delta\chi_1 - \Delta\chi_{1,\text{iso}}}{\Delta\chi_{1,\text{iso}}} \simeq 0.2x_{\text{cis}}. \quad (2.37)$$

On trace sur la figure 2.17 les sauts normalisés à différentes températures en fonction de x_{cis} . Pour obtenir χ_{iso} expérimentalement, on ne peut pas prendre simplement la réponse diélectrique dans le noir car elle inclue la réponse du substrat. On ne peut pas on plus utiliser la même référence à basse température que dans la section 2.2.1 car on change de résistance de mesure z_r entre les spectres diélectriques complets et les mesures de sauts. Cela peut causer un décalage systématique de l'admittance mesurée de l'ordre de 100 fF. On utilise donc une valeur calculée à partir de la loi de Havriliak-Negami et des paramètres d'ajustement issus de la superposition des spectres (voir la section 2.2.2). Il faut tout de même faire attention dans les cas où $f/f_\alpha \lesssim 1$ car la contribution des ions, visible sur la partie résistive uniquement (voir la figure 2.8), n'est pas prise en compte avec cette méthode. À $f = 3$ Hz, cela concerne les températures supérieures à 385 K. C'est pour cela que les deux premiers points sur $\chi''(x_{\text{cis}})$ ne tombent pas sur la droite.

On voit qu'à petit x_{cis} (haute température ici), la partie capacitive des sauts suit bien la droite correspondant à une pure variation de constante diélectrique, mais pas la partie résistive. Cela provient de la contribution des ions à χ'' qui n'est pas prise en compte dans l'ajustement en Havriliak-Negami qu'on a utilisé, et qui apparait pour $f/f_\alpha \lesssim 1$ (les deux premiers points ici). Ensuite, à grand x_{cis} (basse T), les deux parties des sauts ne suivent plus du tout la droite. On peut donc confirmer les résultats de Paul Datin : la variation de $\Delta\chi_1$ n'est pas le seul effet à l'origine des sauts, particulièrement à basse température.

2.4.3.2 Changement de dynamique

Outre $\Delta\chi_1$, les chromophores ont donc un autre effet sur la réponse diélectrique globale. Dans la relation de Havriliak-Negami (1.29), il faut également examiner les paramètres liés à la dynamique vitreuse : le temps caractéristique τ_{HN} , ainsi que les deux exposants α et β qui régissent l'asymétrie et la largeur du spectre diélectrique. On va utiliser une nouvelle méthode par rapport à la thèse précédente pour s'affranchir de l'effet de $\Delta\chi_1$. On

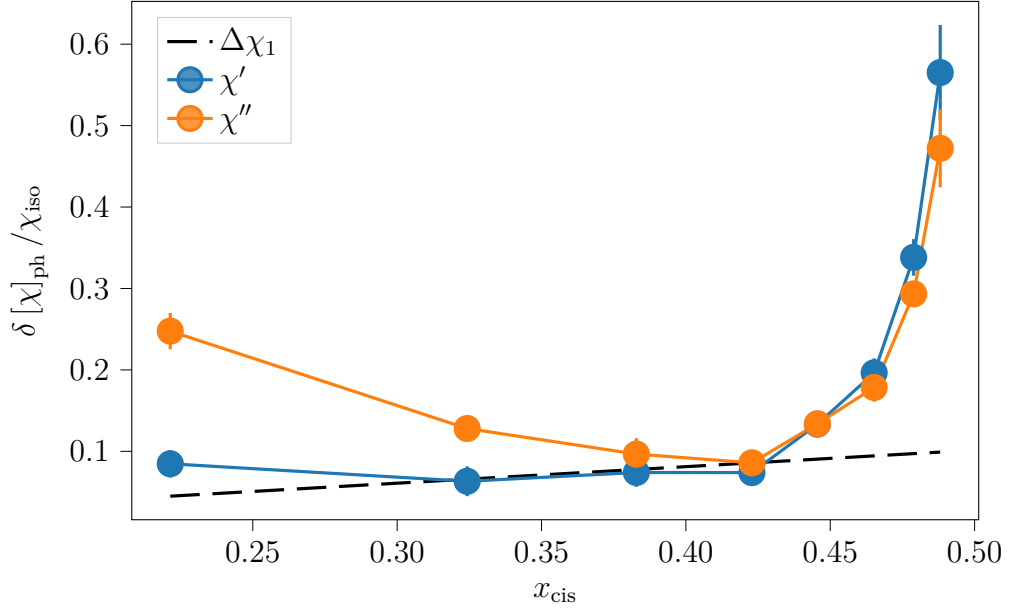


FIGURE 2.17 – Parties capacitive et résistive des sauts diélectriques normalisée par leur valeur iso en fonction de x_{cis} . Les mesures sont faites à $f = 3$ Hz avec $\lambda_{pompe} = 365$ nm pour différentes températures. Si la variation de $\Delta\chi_1$ était la seule cause des sauts, elles devraient suivre la droite en pointillée. Le point à 363 K n'est pas disponible sur cette série de mesures.

s'intéresse à la phase diélectrique θ_v définie par :

$$\begin{aligned} \theta_v &= \arctan\left(\frac{\chi_v''}{\chi_v' - \chi_v'(\infty)}\right) \\ &= \beta \arctan\left(\frac{(\omega\tau_{HN})^\alpha \sin(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau_{HN})^\alpha \cos(\pi\alpha/2)}\right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

On voit bien que $\Delta\chi_1$ n'apparaît plus dans la deuxième expression, issue de la formule de Havriliak-Negami (1.29). Comme il ne reste que τ_{HN} , α et β , on peut être sûr que si on voit varier θ_v sous illumination, alors la dynamique vitreuse est affectée. Pour obtenir θ_v , comme dans le paragraphe précédent, on utilise le χ_{iso} issu de la superposition des spectres, et on lui ajoute la valeur mesurée des sauts pour obtenir la réponse totale sous illumination. La figure 2.18 présente la phase diélectrique θ_v à $T = 363$ K et $f = 3$ Hz en temps réel. On voit que la différence $\delta[\theta_v]_{ph}$ entre la valeur photostationnaire de θ_v et sa valeur isotrope est non nulle, avec une valeur significative de $\delta[\theta_v]_{ph} = -3.2 \pm 1.9^\circ$. On donne ici l'incertitude comme l'écart-type temporel sur la phase avant illumination, mais il existe une autre composante beaucoup plus difficile à évaluer qui provient des imprécisions de l'étape de superposition, et notamment de la soustraction de la réponse du substrat et de la prise en compte de l'effet des ions sur χ'' .

Ce résultat est reproductible pour différentes températures et conditions d'illumination, comme le montre la figure 2.19. Il est en accord avec la thèse de Paul Datin, mais la méthode utilisée ici est plus directe car peut se faire à fréquence fixée, et n'a besoin que d'un seul ajustement de spectres par une loi de Havriliak-Negami, celui de la courbe maîtresse isotrope. Elle peut aussi être utilisée sur une plus large gamme de températures, même si

on verra juste après que sa sensibilité dépend de $\omega\tau_\alpha$ et que cela demande de changer la fréquence de mesure pour garder un bon rapport signal sur bruit à toute température.

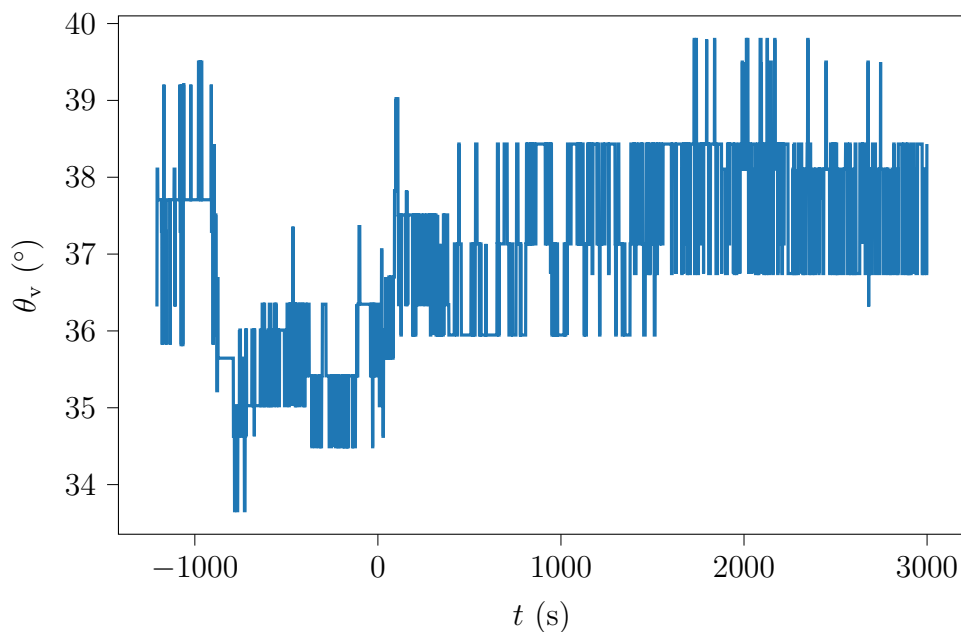


FIGURE 2.18 – Phase diélectrique $\theta_v(t)$ à $T = 363\text{ K}$, $f = 3\text{ Hz}$, déduite des mesures diélectriques en temps réel et des spectres complets à l'équilibre en utilisant l'équation (2.38) et la superposition de la section 2.2.2.

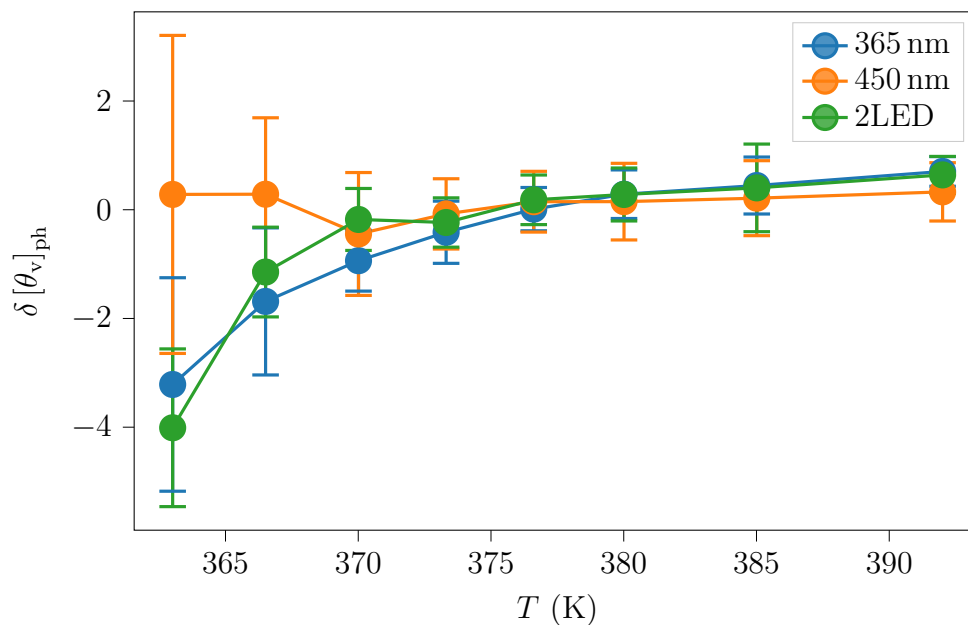


FIGURE 2.19 – Dépendance en température de la différence $\delta[\theta_v]_{\text{ph}}$ entre la valeur photostationnaire de θ_v et sa valeur isotrope pour différentes illuminations à $f = 3\text{ Hz}$.

2.4.3.3 Le temps de relaxation diminue sous illumination

Pour prouver que le temps de relaxation τ_α varie, on va vérifier que la variation de la phase n'est pas dû qu'à une variation de α et β . Comme, en échelle logarithmique, la pente à haute fréquence de χ' et χ'' vaut $-\alpha\beta$, on peut prouver que ce produit reste constant en comparant les spectres dans le noir et sous illumination. De la même manière que dans la thèse de Paul Datin, on reconstruit les spectres diélectriques sous illumination en additionnant les sauts aux spectres dans le noir à la même température. Cette étape est nécessaire pour ne pas illuminer trop longtemps l'échantillon. Ces spectres reconstruits, comme celui de la figure 2.20, permettent de confirmer que $\alpha\beta$ ne varie pas significativement sous illumination, et qu'on voit bien un effet de τ_α .

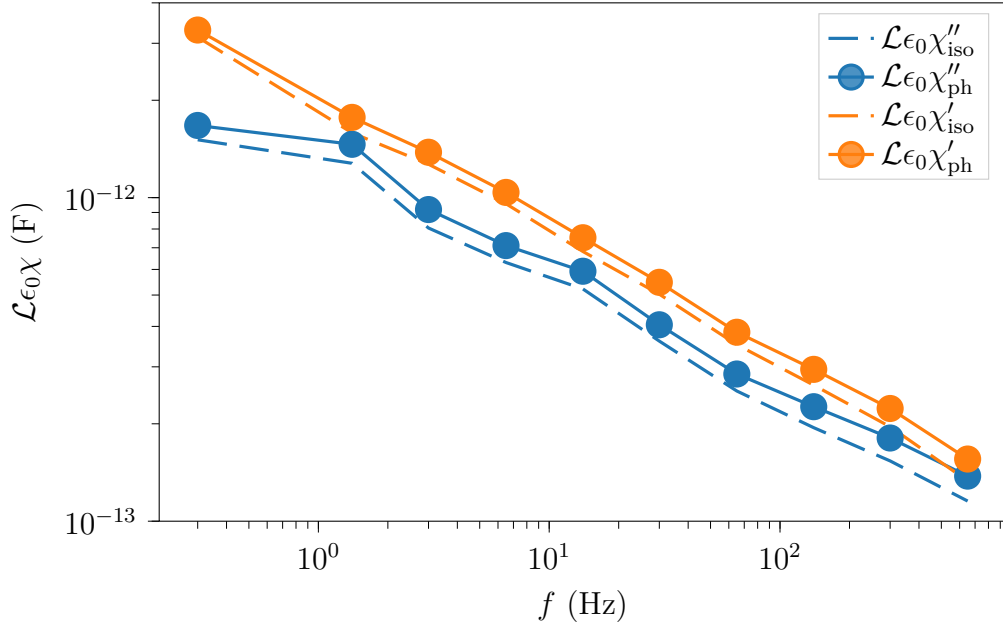


FIGURE 2.20 – Spectres diélectriques dans le noir et sous illumination ($\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$) à $T = 380 \text{ K}$. Sous illumination, le spectre est reconstruit à partir des sauts et du spectre dans le noir. Sur les spectres à toutes températures, la pente $-\alpha\beta$ à haute fréquence ne change pas.

Pour connaître le sens de variation de τ_α , calculons la dérivée de θ_v à α et β constants :

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_v}{d(\omega\tau_{\text{HN}})} &= \frac{\alpha\beta \sin(\pi\alpha/2) (\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha-1}}{1 + 2(\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha}} \\ &\sim_{\omega\tau_{\text{HN}} \gg 1} \frac{\alpha\beta \sin(\pi\alpha/2)}{(\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha+1}}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Comme celle-ci est toujours positive, et que $\delta[\theta_v]_{\text{ph}} < 0$, on a prouvé que τ_α diminue, donc la dynamique vitreuse est plus rapide sous illumination.

On peut noter que la sensibilité de θ_v aux variations de τ_{HN} diminue fortement quand $\omega\tau_{\text{HN}}$ augmente (donc quand on va vers les basses T à f fixée), et sa valeur devient d'autant plus sensible aux imprécisions inévitables dans la soustraction de la réponse du substrat. Les rares mesures donnant des valeurs positives de $\delta[\theta_v]_{\text{ph}}$ aux plus basses températures (notamment celle à 363 K , 450 nm) sont donc probablement faussées par ces imprécisions.

On peut donc conclure que les sauts diélectriques sont dûs à deux effets : une variation triviale de constante diélectrique lié à la population d'isomères cis, mais aussi une accélération de la dynamique de la matrice vitreuse sous illumination. Cette accélération, significative compte tenu qu'elle est due à seulement $p_{\text{chr}} = 1\%$ de chromophores, semble similaire à l'effet de photofluidisation prédit par Lubchenko et Wolynes [98]. Ils montrent dans le cadre de la théorie RFOT qu'une matrice vitreuse dopée avec des chromophores a une dynamique plus rapide pendant et après illumination, car les cycles $\text{trans} \rightleftharpoons \text{cis}$ affectent le paysage de l'énergie libre, notamment en abaissant les barrières d'activation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que notre dispositif expérimental permet d'orienter des chromophores dans une matrice vitreuse, et de mesurer en parallèle leur paramètre d'orientation x_{or} et la réponse diélectrique de la matrice. Les améliorations faites depuis la thèse de Paul Datin, notamment la possibilité de faire des mesures optiques pendant l'illumination, permettent des mesures plus précises, reproductibles et complètes. Notamment, on peut désormais accéder à l'état des chromophores (x_{or} et x_{cis}) pendant l'illumination, à comparer aux données diélectriques.

Cela nous a permis de mettre en évidence l'influence réciproque entre les chromophores et la matrice vitreuse. D'une part, en regardant le retour à l'équilibre de x_{or} et x_{cis} après illumination, et leur dépendance en température, nous avons vérifié que l'état des chromophores est affecté par la dynamique hétérogène de la matrice vitreuse. D'autre part, nous avons montré que l'agitation des chromophores modifie la réponse diélectrique globale du verre dopé. Pour l'expliquer, nous avons prouvé que :

1. L'effet de l'échauffement par absorption de la lumière, d'une variation de volume des chromophores ou d'une déformation optomécanique est négligeable.
2. La constante diélectrique varie à cause de la présence d'isomères cis (mais cet effet est insuffisant pour expliquer les sauts dans leur intégralité).
3. Le produit des exposants $\alpha\beta$ ne varie pas sous illumination.
4. Le temps de relaxation τ_{α} diminue sous illumination, en regardant les variations de la phase diélectrique et les spectres sous illumination.

On a donc affirmé qu'on observe dans notre dispositif expérimental une photofluidisation du verre par l'agitation de seulement $p_{\text{chr}} = 1\%$ de chromophores. On fera une étude plus quantitative de cet effet dans le chapitre suivant, où on cherchera à modéliser la relaxation à l'échelle d'une hétérogénéité dynamique. Enfin, on s'intéressera à la présence ou non de clouage aléatoire dans le chapitre 4.

Relaxation d'une hétérogénéité dynamique

Also, I very much wanted to build a model.

Spire, a well-meaning Nomai

Introduction

Le but de ce chapitre est de tester si notre stratégie expérimentale permet de discriminer entre plusieurs lois de relaxation locale (c'est-à-dire à l'échelle d'une hétérogénéité dynamique), notamment Debye et Havriliak-Negami. Pour cela, on va modéliser notre verre dopé comme une collection d'hétérogénéités dynamiques indépendantes, dont la relaxation suivra l'une ou l'autre des lois. On supposera que les chromophores affectent le temps de relaxation de chaque hétérogénéité en forçant des événements de relaxations et en changeant le paysage d'énergie libre. Le clouage aléatoire, dont l'effet est plus faible, ne sera pas pris en compte ici, mais dans le chapitre 4. On donnera par un calcul approché une expression analytique des sauts diélectriques dans un cas simplifié. Ensuite, on évaluera tous les paramètres nécessaires pour calculer la variation de τ_α . On se penchera plus particulièrement sur l'impact de la photofluidisation. Enfin, on étudiera comment la loi de relaxation locale change les sauts diélectriques, et on examinera si les conditions expérimentales qu'on a pu explorer dans le chapitre 2 permettent de détecter une différence entre le cas Debye hétérogène et Havriliak-Negami homogène.

3.1 Modélisation

3.1.1 Subdivision en hétérogénéités dynamiques

On découpe le matériau en hétérogénéités dynamiques supposées indépendantes, contenant N_{HD} molécules. Comme la fraction de chromophores p_{chr} est petite, on considère que chaque hétérogénéité dynamique contient soit zéro soit un seul chromophore. La fraction d'hétérogénéités contenant un chromophore est donc $x_{\text{HD}} = p_{\text{chr}}N_{\text{HD}}$. Il y a donc trois types d'hétérogénéités :

- une fraction $b_{\text{M}} = 1 - x_{\text{HD}}$ sans chromophore, qui ne réagissent pas à la lumière
- une fraction $b_{\text{trans}} = x_{\text{HD}}(1 - x_{\text{cis}})$ qui possèdent un chromophore trans

- une fraction $b_{\text{cis}} = x_{\text{HD}}x_{\text{cis}}$ qui possèdent un chromophore cis

La réponse diélectrique de tout le matériau est une somme de trois termes :

$$\chi = b_{\text{M}}\chi_{\text{M}} + b_{\text{trans}}\chi_{\text{trans}} + b_{\text{cis}}\chi_{\text{cis}} \quad (3.1)$$

ou χ_i est la réponse diélectrique de la collection d'hétérogénéités dynamiques de type $i \in [\text{M}, \text{trans}, \text{cis}]$. Ce découpage est schématisé sur la figure 3.1.

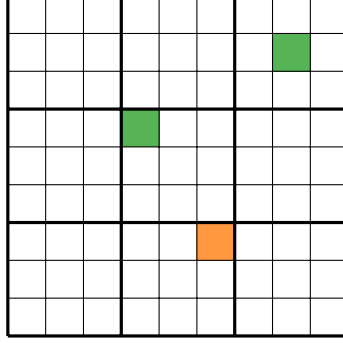


FIGURE 3.1 – Découpage schématisé en hétérogénéités dynamiques. Les cases blanches représentent la matrice vitreuse, les vertes les chromophores trans, et les oranges les cis. Ici il y a $N_{\text{HD}} = 9$ molécules par hétérogénéité, avec $p_{\text{chr}} = 1/27$ et $x_{\text{cis}} = 1/3$. La fraction d'hétérogénéités contenant un chromophore est $x_{\text{HD}} = p_{\text{chr}}N_{\text{HD}} = 1/3$.

3.1.1.1 Constante diélectrique

Dans une hétérogénéité dynamique, qui contient N_{HD} molécules, il y en a $N_{\text{HD}} - 1$ de verre non dopé (de constante diélectrique $\Delta\chi_1^{\text{M}}$), et une molécule $i \in \{\text{M}, \text{trans}, \text{cis}\}$ (de constante diélectrique $\Delta\chi_1^i$). A partir de l'équation (2.34), on peut donc écrire la constante diélectrique d'une hétérogénéité contenant une molécule i :

$$\begin{aligned} \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i &= \frac{[\mu_{\text{M}}^{\text{eff}}]^2 \phi_{\text{M}} g_{\text{K}, \text{M}}}{3\epsilon_0 k_{\text{B}} T} + \frac{[\mu_i^{\text{eff}}]^2 \phi_i g_{\text{K}, i}}{3\epsilon_0 k_{\text{B}} T} \\ &\simeq \frac{(N_{\text{HD}} - 1)\Delta\chi_1^{\text{M}} + \Delta\chi_1^i}{N_{\text{HD}}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

avec ϕ_i la fraction volumique de l'espèce i dans l'hétérogénéité :

$$\phi_i = \frac{1}{V_{\text{M}} N_{\text{HD}} - 1 + V_i/V_{\text{M}}} \simeq \frac{1}{V_{\text{M}} N_{\text{HD}}}, \quad (3.3)$$

où les différences entre les volumes V_i des différentes molécules peuvent être négligés. Comme dans l'équation (3.1), la constante diélectrique totale du verre dopé est une somme :

$$\Delta\chi_1 = (1 - x_{\text{HD}})\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{M}} + x_{\text{HD}}(1 - x_{\text{cis}})\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}} + x_{\text{HD}}x_{\text{cis}}\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}}. \quad (3.4)$$

Dans l'état isotrope, il n'y a pas de cis, donc elle vaut :

$$\Delta\chi_{1, \text{iso}} = (1 - x_{\text{HD}})\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{M}} + x_{\text{HD}}\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}. \quad (3.5)$$

On va supposer dans la suite que les facteurs de Kirkwood $g_{\text{K}, i}$ sont tous égaux.

3.1.1.2 Loi de relaxation locale

La réponse globale du matériau mesurée dans la section 2.2.2 est une moyenne d'ensemble sur des réponses locales de chaque hétérogénéité dynamique :

$$\begin{aligned}\chi_v &= \frac{\Delta\chi_{1,v}}{(1 + (j\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha)^\beta} = \Delta\chi_{1,v} \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}}) \\ &= \int_0^\infty \chi_{\text{HD}}(\tau) \frac{Q(\ln \tau)}{\tau} d\tau,\end{aligned}\quad (3.6)$$

où $\chi_{\text{HD}}(\tau)$ est la réponse diélectrique d'une hétérogénéité ayant un temps de relaxation τ , et $Q(\ln \tau)$ est la distribution des τ dans le matériau. On va tester ici deux scénarii distincts, deux paires $(\chi_{\text{HD}}, Q(\ln \tau))$.

Pour χ_{HD} , on va utiliser soit une loi de Debye :

$$\chi_{\text{HD}}^{\text{D}} = \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}}{1 + j\omega\tau}, \quad (3.7)$$

soit une loi de Havriliak-Negami :

$$\chi_{\text{HD}}^{\text{HN}} = \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}}{(1 + (j\omega\tau)^{\alpha_{\text{HD}}})^{\beta_{\text{HD}}}}. \quad (3.8)$$

Avec pour contrainte de retrouver la réponse globale, la distribution de τ dans le cas Debye est fixée (voir la section 1.4.2.2) :

$$\begin{aligned}Q(\ln \tau) &= \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_{\text{HN}})^{\alpha\beta} \sin(\beta\phi)}{((\tau/\tau_{\text{HN}})^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_{\text{HN}})^\alpha \cos(\pi\alpha) + 1)^{\beta/2}} \\ \phi &= \arctan\left(\frac{\sin(\pi\alpha)}{(\tau/\tau_{\text{HN}})^\alpha + \cos(\pi\alpha)}\right) \\ \int_0^\infty \frac{1}{1 + j\omega\tau} \frac{Q(\ln \tau)}{\tau} d\tau &= \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}}),\end{aligned}\quad (3.9)$$

où τ_{HN} , α et β sont les paramètres mesurés dans la section 2.2.2.

Pour le cas Havriliak-Negami, on a plus de paramètres libres, donc plus de choix. On va se restreindre à un cas très simple, parfaitement homogène, où $\alpha_{\text{HD}} = \alpha$ et $\beta_{\text{HD}} = \beta$ sont identiques à ceux de la réponse globale, et tous les temps de relaxation valent τ_{HN} . Ce cas n'est pas très plausible car il suppose une homogénéité des temps de relaxation des hétérogénéités dynamiques, mais il permet de tester une réponse locale plus complexe que Debye. La véritable réponse locale est vraisemblablement intermédiaire entre ce cas complexe mais homogène et la loi de Debye simple et très hétérogène.

En toute généralité, $\chi_{\text{HD}}/\Delta\chi_{1,\text{HD}}$ peut dépendre du type d'hétérogénéité dynamique considéré (matrice, avec un trans, ou avec un cis). Cependant, on peut vérifier expérimentalement que la forme des spectres diélectriques à l'équilibre ne change pas avec la fraction de chromophores p_{chr} (voir la figure 3.2). On peut donc considérer que :

$$\frac{\chi_{\text{M, iso}}}{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{M}}} = \frac{\chi_{\text{trans, iso}}}{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{trans}}} = \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}}), \quad (3.10)$$

où $\chi_{\text{M, iso}}$ et $\chi_{\text{trans, iso}}$ correspondent à la réponse locale χ_{HD} à l'équilibre d'une hétérogénéité de type matrice ou trans respectivement. En outre, bien qu'on ne puisse pas directement

le vérifier, il semble raisonnable de faire la même hypothèse pour la réponse $\chi_{\text{cis, iso}}$ des cis. Ainsi, on suppose qu'à l'équilibre, quelle que soit la loi de relaxation choisie, les trois $\chi_{i, \text{iso}}$ suivent une loi de Havriliak-Negami identique à la réponse globale mesurée :

$$\frac{\chi_{\text{M, iso}}}{\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{M}}} = \frac{\chi_{\text{trans, iso}}}{\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}} = \frac{\chi_{\text{cis, iso}}}{\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}}} = \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}}). \quad (3.11)$$

En revanche, sous illumination, χ_{trans} et χ_{cis} vont varier, ce qu'on va expliquer maintenant.

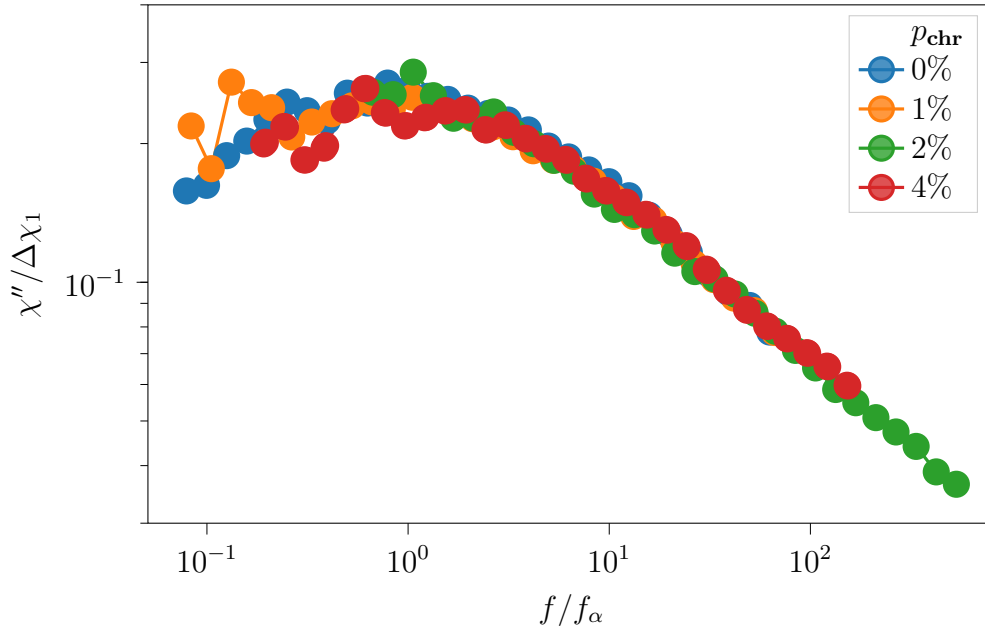


FIGURE 3.2 – Spectre diélectrique renormalisé $\chi''_{\text{iso}}/\Delta\chi_{1, \text{iso}}$ en fonction de f/f_α dans l'état isotrope pour différentes concentrations de chromophores (tous trans ici). Seules les données à 390 K sont tracées, mais des différences de thermalisation entre échantillons induisent un décalage apparent de T_g non monotone avec p_{chr} , donc les f_α ne sont pas égaux (entre 0.5 Hz et 8 Hz).

3.1.2 Temps de relaxation sous illumination

Chaque hétérogénéité possédant un chromophore va voir son temps de relaxation varier sous illumination. On propose deux mécanismes complémentaires : un forçage par les isomérisations, et la photofluidisation. Le clouage aléatoire, dont l'effet est plus faible, sera introduit et discuté en détail dans le chapitre 4. Après avoir proposé une expression du temps de relaxation sous illumination, et évalué l'intensité du forçage et de la photofluidisation dans notre expérience, on examinera comment cela change la distribution des temps de relaxation dans le cas Debye.

3.1.2.1 Forçage par les isomérisations

En parallèle de la relaxation structurale associée au temps τ , on ajoute une deuxième voie de relaxation qui provient du flux d'isomérisation des chromophores. L'énergie interne d'une hétérogénéité dynamique est de l'ordre de $k_B T/2$ pour chacun de ses ~ 100 degrés

de liberté (voir la section 3.2.3.1), soit ~ 1.5 eV en tout à T_g . Donc on peut supposer que chaque isomérisation, qui implique une énergie $h\nu \sim 3$ eV, force la relaxation de toute l'hétérogénéité dynamique à laquelle le chromophore appartient.

La probabilité d'absorber un photon est proportionnelle au carré du produit scalaire entre son moment optique et le champ \vec{E} du faisceau lumineux entrant (voir la section 2.1.3.2). C'est pourquoi le temps caractéristique τ_{isom} entre deux isomérisations stimulées va dépendre de la puissance surfacique P incidente et de l'angle $\theta \in [0, \pi]$ entre le moment du chromophore et la polarisation de la lumière :

$$\tau_{\text{isom}, i} = \frac{\Pi_i}{P \cos^2(\theta)}, \quad (3.12)$$

où le facteur Π_i est proportionnel à l'efficacité d'absorption d'un photon par un chromophore et à son rendement quantique d'isomérisation. Il dépend de la longueur d'onde et l'isomère $i \in \{\text{trans}, \text{cis}\}$, et on verra dans la section 3.2.2.2 comment estimer les valeurs de Π_{trans} et Π_{cis} . Ce processus est indépendant des isomérisations spontanées, de temps caractéristique $\tau_{\text{spont}, i}$, et de la relaxation structurale. Ainsi, une hétérogénéité ayant un temps de relaxation structurale τ dans le noir, aura sous illumination un temps de relaxation $\tau_{\text{eff}, i}$ tel que :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}, i}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{isom}, i}} + \frac{1}{\tau_{\text{spont}, i}}. \quad (3.13)$$

On note que, puisque l'isomère stable dans le noir est le trans, $1/\tau_{\text{spont}, \text{trans}} = 0$. Pour comparer les trois processus, on introduit les facteurs sans dimension $\gamma_i = P\tau_{\text{HN}}/\Pi_i$ et $\epsilon_i = \tau_{\text{HN}}/\tau_{\text{spont}, i}$. Alors l'équation (3.13) devient :

$$\tau_{\text{eff}, i} = \frac{\tau}{1 + (\gamma_i \cos^2(\theta) + \epsilon_i) \frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}}. \quad (3.14)$$

Puisque $\tau_{\text{eff}, i}$ dépend de θ , on doit se donner une distribution $\mathcal{P}(\theta)$ d'orientation des chromophores qui respecte le paramètre d'orientation x_{or} mesuré (voir l'équation (2.14)). On choisit une distribution gaussienne de $\cos^2 \theta$ autour de 0 ($\theta = \pi/2$ équivaut à l'orientation parfaite) :

$$1 = \int_0^\pi \mathcal{P}(\theta) \sin \theta d\theta$$

$$\mathcal{P}(\theta) = \frac{e^{-v^2 \cos^2 \theta}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(v)/v}, \quad (3.15)$$

où la valeur du paramètre v est trouvé numériquement à partir de celle de $x_{\text{or}} = | < 3 \cos^2 \theta - 1 > | :$

$$x_{\text{or}} = 1 - 3 \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(v) - v e^{-v^2}}{\sqrt{\pi} v^2 \operatorname{erf}(v)}. \quad (3.16)$$

Comme dans la section 2.1.3.2, on suppose que les cis et les trans ont la même distribution d'orientation.

3.1.2.2 Photofluidisation

En se basant sur les prédictions de Lubchenko et Wolynes exposées dans la section 1.6.2, on suppose que notre verre se fluidifie sous illumination. À cause des isomérisations des

chromophores, la hauteur des barrières d'énergie est abaissée, y compris après arrêt de l'illumination, jusqu'à ce que le matériau dissipe toute la contrainte accumulée. Par souci de simplicité, on ne tient pas compte de la déformation de la distribution des barrières visible sur la figure 1.24, et on suppose ici que cet effet est uniforme sur toute la distribution initiale des temps de relaxation τ . Donc le temps de relaxation effectif d'une hétérogénéité contenant un chromophore i s'écrit maintenant :

$$\tau_{\text{eff}, i} = \frac{\tau}{\mathcal{K}_\varphi + (\gamma_i \cos^2(\theta) + \epsilon_i) \frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}}, \quad (3.17)$$

avec $\mathcal{K}_\varphi \geq 1$ un paramètre contrôlant l'ampleur de l'effet de photofluidisation, qui vaut 1 avant d'allumer la pompe et revient à 1 longtemps après illumination. Comme cet effet provient de l'accumulation de contraintes par de nombreuses isomérisations, on peut supposer que l'état dans lequel un chromophore se trouve à l'instant où on évalue \mathcal{K}_φ ne joue pas sur sa valeur. On prend donc \mathcal{K}_φ identique pour les cis et les trans. On va prouver dans la section 3.3 qu'on a besoin de $\mathcal{K}_\varphi > 1$ pour rendre compte de l'expérience, et que sa valeur change avec la puissance lumineuse et la température.

3.1.3 Sauts diélectriques

Toutes les briques du modèle que l'on a introduites nous permettent d'écrire l'expression complète du saut diélectrique. La susceptibilité diélectrique χ_i de l'ensemble des hétérogénéités de type i s'écrit :

$$\chi_i^{\text{HN}} = \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i \int_0^\pi \left(1 + \left(j\omega \frac{\tau}{\mathcal{K}_\varphi + (\gamma_i \cos^2(\theta) + \epsilon_i) \frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}} \right)^\alpha \right)^{-\beta} \mathcal{P}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.18)$$

dans le cas Havriliak-Negami, et :

$$\chi_i^{\text{D}} = \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i \int_0^\pi \int_0^\infty \left(1 + j\omega \frac{\tau}{\mathcal{K}_\varphi + (\gamma_i \cos^2(\theta) + \epsilon_i) \frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}} \right)^{-1} \mathcal{P}(\theta) \sin \theta \frac{Q(\ln \tau)}{\tau} d\tau d\theta \quad (3.19)$$

dans le cas Debye, où on utilise les équations (3.2) et (3.15) pour obtenir $\Delta\chi_{1, \text{HD}}^i$ et $\mathcal{P}(\theta)$. Comme on l'a vu dans la section 3.1.1.2, le spectre diélectrique d'une hétérogénéité à l'équilibre ne dépend pas de son type (voir l'équation (3.10)) :

$$\chi_{i, \text{iso}} = \chi_{\text{iso}} \frac{\Delta\chi_{1, \text{HD}}^i}{\Delta\chi_{1, \text{iso}}}. \quad (3.20)$$

En partant de l'équation (3.1), le saut diélectrique total $\delta[\chi_i] = \chi_i - \chi_{i, \text{iso}}$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \delta[\chi] &= \delta[b_{\text{M}}\chi_{\text{M}}] + \delta[b_{\text{trans}}\chi_{\text{trans}}] + \delta[b_{\text{cis}}\chi_{\text{cis}}] \\ &= x_{\text{HD}} ((1 - x_{\text{cis}})\chi_{\text{trans}} - \chi_{\text{trans}, \text{iso}} + x_{\text{cis}}\chi_{\text{cis}}) \end{aligned} \quad (3.21)$$

car $\delta[b_{\text{M}}\chi_{\text{M}}] = 0$ (la matrice est insensible à la lumière), $b_{\text{cis}, \text{iso}} = 0$, $\delta[b_{\text{cis}}] = x_{\text{HD}}x_{\text{cis}}$ et $\delta[b_{\text{trans}}] = x_{\text{HD}}(1 - x_{\text{cis}})$.

Définissons les sauts normalisés par leur valeur à l'équilibre :

$$\delta'_i = \frac{\delta[\chi'_i]}{\chi'_{i, \text{iso}}}, \quad \delta''_i = \frac{\delta[\chi''_i]}{\chi''_{i, \text{iso}}}, \quad (3.22)$$

d'où :

$$\frac{\chi'_i}{\chi'_{\text{iso}}} = \frac{\chi'_i}{\chi'_{i, \text{iso}}} \frac{\chi'_{i, \text{iso}}}{\chi'_{\text{iso}}} = (\delta'_i + 1) \frac{\Delta \chi'_{1, \text{HD}}}{\Delta \chi_{1, \text{iso}}}. \quad (3.23)$$

En combinant cette expression à l'équation (3.21), on obtient le saut normalisé total δ , dont la partie réelle vaut :

$$\delta' = \frac{\delta[\chi']}{\chi'_{\text{iso}}} = \frac{x_{\text{HD}}}{\Delta \chi_{1, \text{iso}}} \left(\Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}} (1 - x_{\text{cis}}) \delta'_{\text{trans}} + \Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}} x_{\text{cis}} \delta'_{\text{cis}} + x_{\text{cis}} (\Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}} - \Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}) \right). \quad (3.24)$$

On remarque que le dernier terme, qui ne dépend pas de la fréquence, est l'effet de la variation de constante diélectrique seule dont on a discuté dans la section 2.4.3.1. Si on note :

$$\delta_{\Delta \chi_1} = x_{\text{HD}} x_{\text{cis}} \frac{\Delta}{\Delta \chi_{1, \text{iso}}} \quad (3.25)$$

avec $\Delta = \Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}} - \Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}$, alors on peut se concentrer sur la partie du saut qui ne correspond pas à l'effet des cis en utilisant la quantité :

$$\frac{\delta'(\omega) - \delta_{\Delta \chi_1}}{\delta_{\Delta \chi_1}} = \frac{1 - x_{\text{cis}}}{x_{\text{cis}}} \frac{\Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}}{\Delta} \delta'_{\text{trans}}(\omega) + \frac{\Delta \chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}}}{\Delta} \delta'_{\text{cis}}(\omega). \quad (3.26)$$

Dans la suite, on utilisera la quantité $\frac{\delta - \delta_{\Delta \chi_1}}{\delta_{\Delta \chi_1}}$ pour comparer le modèle aux expériences, car elle a une expression simple dans le cas simplifié que l'on va présenter ensuite et permet de supprimer l'effet trivial de la variation de la constante diélectrique.

3.1.4 Expression approchée des sauts

Pour comprendre comment, dans ce modèle, les sauts diélectriques varient avec les paramètres expérimentaux, on va commencer par étudier un cas simplifié, qui permet de faire une partie des calculs de manière analytique. La distribution de τ dans le cas Debye est trop complexe pour un calcul analytique (voir la section 3.1.1.2), donc on va se limiter ici au cas Havriliak-Negami homogène, où tous les τ valent τ_{HN} . D'après l'équation (3.17), le temps de relaxation effectif d'une hétérogénéité contenant l'isomère i est :

$$\tau_{\text{eff}, i} = \frac{\tau_{\text{HN}}}{\gamma_i \cos^2 \theta + \hat{\mathcal{K}}_i}, \quad (3.27)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{K}}_i &= \mathcal{K}_\varphi + \epsilon_i \\ \hat{\mathcal{K}}_{\text{trans}} &= \mathcal{K}_\varphi. \end{aligned} \quad (3.28)$$

De plus, juste pour ce calcul approché, on va prendre une distribution \mathcal{P}^{p} d'orientation plus simple qu'une gaussienne, où les chromophores sont répartis entre une population isotrope et une population parfaitement orientée :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{\text{p}} &= \frac{1 - x_{\text{or}}}{2} + x_{\text{or}} \delta(\theta - \pi/2) \\ 1 &= \int_0^\pi \mathcal{P}^{\text{p}}(\theta) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (3.29)$$

À partir de ces hypothèses, on cherche à construire une quantité simple et indépendante de la variation de la constante diélectrique statique (calculée dans l'équation (3.25)), pour se concentrer sur les autres causes des sauts diélectriques.

3.1.4.1 Hétérogénéités dynamiques du même type

Concentrons nous d'abord sur la réponse χ_i des hétérogénéités contenant un même isomère i (trans ou cis). D'après les équations (3.18) et (3.29), son expression dans le cas Havriliak-Negami homogène s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\chi_i}{\Delta\chi_{1, \text{HD}}^i} &= \int_0^\pi \text{HN}(\omega\tau_{\text{eff}, i}) P^P(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= x_{\text{or}} \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{j\omega\tau_{\text{HN}}}{\hat{\mathcal{K}}_i}\right)^\alpha\right)^\beta} + (1 - x_{\text{or}}) \int_0^1 \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{j\omega\tau_{\text{HN}}}{\gamma_i u^2 + \hat{\mathcal{K}}_i}\right)^\alpha\right)^\beta} du \\ &= x_{\text{or}} \text{HN}\left(\frac{\omega\tau_{\text{HN}}}{\hat{\mathcal{K}}_i}\right) + (1 - x_{\text{or}}) \int_0^1 \text{HN}\left(\frac{\omega\tau_{\text{HN}}}{\gamma_i u^2 + \hat{\mathcal{K}}_i}\right) du \end{aligned} \quad (3.30)$$

avec un changement de variable $u = \cos \theta$. Si on se place dans le régime $\omega\tau_{\text{eff}, i} \gg 1$, la loi d'Havriliak-Negami se simplifie en :

$$\begin{aligned} (1 + (j\omega\tau_{\text{eff}, i})^\alpha)^{-\beta} &\simeq (\omega\tau_{\text{eff}, i})^{-\alpha\beta} e^{-j\alpha\beta\pi/2} \\ &\simeq \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}})(\gamma_i u^2 + \hat{\mathcal{K}}_i)^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

où on utilise l'équation (3.27) pour passer à la deuxième ligne. En reprenant l'équation (3.30) avec $\chi_{i, \text{iso}} = \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}})$, le saut diélectrique $\delta[\chi_i] = \chi_i - \chi_{i, \text{iso}}$, défini dans l'équation (2.25), s'écrit alors :

$$\delta[\chi_i] \simeq \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i (\omega\tau_{\text{HN}})^{-\alpha\beta} e^{-j\alpha\beta\pi/2} \left[(1 - x_{\text{or}}) \frac{\hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta}}{\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}} \int_0^{\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}} \left(\frac{1}{1+u^2}\right)^{-\alpha\beta} du' + (x_{\text{or}}\hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta} - 1) \right], \quad (3.32)$$

avec un changement de variable $u' = u\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}$. Comme $\chi_{i, \text{iso}} \simeq \Delta\chi_{1, \text{HD}}^i (\omega\tau_{\text{HN}})^{-\alpha\beta} e^{-j\alpha\beta\pi/2}$, les δ_i définis dans l'équation (3.22) sont des quantités indépendantes de la fréquence. A partir de l'équation (3.32), on a donc :

$$\delta'_i = \delta''_i \simeq (1 - x_{\text{or}}) \frac{\hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta}}{\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}} \int_0^{\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}} (1+u^2)^{\alpha\beta} du + x_{\text{or}}\hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta} - 1. \quad (3.33)$$

Si $\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i \ll 1$, on peut utiliser le développement limité :

$$\sqrt{\frac{\hat{\mathcal{K}}_i}{\gamma_i}} \int_0^{\sqrt{\gamma_i/\hat{\mathcal{K}}_i}} (1+u^2)^{\alpha\beta} du \simeq 1 + \frac{\alpha\beta\gamma_i}{3\hat{\mathcal{K}}_i}. \quad (3.34)$$

En combinant les équations (3.33) et (3.34), l'expression de δ'_i et δ''_i se simplifie encore en :

$$\delta'_i = \delta''_i \simeq \hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta} \left(1 - \frac{1}{\hat{\mathcal{K}}_i^{\alpha\beta}} + \frac{1 - x_{\text{or}}}{3} \frac{\alpha\beta\gamma_i}{\hat{\mathcal{K}}_i} \right), \quad (3.35)$$

ce qui nous permet de calculer le saut diélectrique total $\delta[\chi]$ par combinaison des δ_i dans l'équation (3.24).

3.1.4.2 Effet de la photofluidisation

On aura besoin de l'impact séparé de la photofluidisation et du forçage par les isomérisation sur les sauts pour déterminer si, expérimentalement, on observe bien de la photofluidisation (voir la section 3.3). Pour cela, supposons d'abord qu'il n'y en a pas ($\mathcal{K}_\varphi = 1$, $\hat{\mathcal{K}} = 1 + \epsilon$). Si, de plus, $\epsilon = \tau_{\text{HN}}/\tau_{\text{spont}} \ll 1$, l'équation (3.35) pour les cis devient :

$$\begin{aligned} \delta'_{\text{cis}} &\simeq (1 + \epsilon)^{\alpha\beta} - 1 + (1 + \epsilon)^{\alpha\beta-1} \frac{1 - x_{\text{or}}}{3} \alpha\beta\gamma_{\text{cis}} \\ &\simeq \frac{\Pi_{\text{trans}}}{\Pi_{\text{cis}}} \frac{1 - x_{\text{or}}}{3} \alpha\beta\gamma_{\text{trans}} (1 + (\alpha\beta - 1)\epsilon) + \alpha\beta\epsilon \\ &\simeq \frac{\Pi_{\text{trans}}}{\Pi_{\text{cis}}} \delta'_{\text{trans}} (1 + (\alpha\beta - 1)\epsilon) + \alpha\beta\epsilon. \end{aligned} \quad (3.36)$$

où on a utilisé $\Pi_{\text{trans}}\gamma_{\text{trans}} = \Pi_{\text{cis}}\gamma_{\text{cis}}$ puis l'équation (3.35) dans le cas trans ($\epsilon_{\text{trans}} = 0$). L'équation (3.26) dans le cas $\mathcal{K}_\varphi = 1$ devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\delta' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}} &\simeq \frac{1 - x_{\text{or}}}{3} \alpha\beta\gamma_{\text{trans}} \left(\frac{1 - x_{\text{cis}}}{x_{\text{cis}}} \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{trans}}}{\Delta} + \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{cis}}}{\Delta} \frac{\Pi_{\text{trans}}}{\Pi_{\text{cis}}} (1 + (\alpha\beta - 1)\epsilon) \right) \\ &\quad + \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{cis}}}{\Delta} \alpha\beta \frac{\tau_{\text{HN}}}{\tau_{\text{spont}}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

On verra dans la section 3.3 que $\mathcal{K}_\varphi = 1$ correspond bien aux hautes températures, où la condition $\epsilon \ll 1$ est aussi respectée (voir la section 3.2.2.1).

Au contraire, avec uniquement de la photofluidisation ($\gamma = 0$, $\epsilon = 0$), l'équation (3.35) pour les trans et les cis devient :

$$\delta'_i = \delta''_i = \mathcal{K}_\varphi^{\alpha\beta} - 1. \quad (3.38)$$

Donc l'équation (3.26) s'écrit :

$$\frac{\delta' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}} \simeq (\mathcal{K}_\varphi^{\alpha\beta} - 1) \left(1 + \frac{1}{x_{\text{cis}}} \frac{\Delta\chi_{1,\text{HD}}^{\text{trans}}}{\Delta} \right). \quad (3.39)$$

Ce cas correspond bien aux faibles puissances, où $\gamma \propto P$ est petit.

3.1.5 Validité de l'approximation

Cherchons les conditions expérimentales qui permettent d'utiliser l'expression approchée (3.35). Pour cela, il faut respecter deux conditions :

$$\begin{aligned} \omega\tau_{\text{eff}} &\gg 1 \\ \gamma &\ll \hat{\mathcal{K}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

On remarque que les équations (3.31) et (3.34) sont valides à 5% près si on relaxe les conditions en :

$$\begin{aligned} \omega\tau_{\text{eff}} &\gtrsim 25 \\ 2\hat{\mathcal{K}} &\geq \gamma. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Pour garantir la première condition, il suffit donc de :

$$\frac{f}{f_\alpha} > 14\hat{\mathcal{K}}_i \left(1 + \frac{\gamma_i}{\hat{\mathcal{K}}_i} \right), \quad (3.42)$$

où on a repris l'équation (3.27) pour $i \in [\text{trans}, \text{cis}]$. Le passage de τ_{HN} à f_α , qui transforme le facteur 25 en facteur 14 entre les équations (3.41) et (3.42), se fait grâce à l'équation (1.30) avec $\alpha = 0.66$ et $\beta = 0.64$. Si on impose aussi la deuxième condition, c'est-à-dire $1 + \gamma/\mathcal{K}_\varphi \leq 3$ (pour les trans et les cis), il suffit donc de :

$$\frac{f}{f_\alpha} > 42\hat{\mathcal{K}}. \quad (3.43)$$

Si on impose $\mathcal{K}_\varphi = 1$, cette condition est respectée pour $f \gtrsim 0.3 \text{ Hz}$ à 363 K et $f \gtrsim 100 \text{ Hz}$ à 385 K. En revanche, la condition $2\hat{\mathcal{K}} \geq \gamma_i$ n'est plus valide à puissance maximale pour $T < 369 \text{ K}$, car $\gamma \propto \tau_{\text{HN}}$ augmente très vite quand T baisse. On s'attend donc à ce que l'équation (3.35) soit valide seulement au dessus de cette température. On verra cependant que ce cas correspond bien aux hautes températures, mais que $\mathcal{K}_\varphi > 1$ à basse température. À 363 K, $\hat{\mathcal{K}} \simeq \mathcal{K}_\varphi + 2$ est de l'ordre de 20 à puissance maximale, donc $2\mathcal{K}_\varphi \geq \gamma$ est bien respectée et l'équation (3.35) fonctionne pour $f \gtrsim 2 \text{ Hz}$.

3.2 Paramètres connus

3.2.1 Récapitulatif des paramètres

Commençons par lister tout ce dont le modèle a besoin pour prédire la valeurs des sauts diélectriques. Les paramètres expérimentaux dont on contrôle la valeur sont :

- la fraction de chromophores p_{chr}
- la température T
- le type d'illumination : $\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$ ou 450 nm ou les 2
- la puissance lumineuse P de la pompe
- la fréquence de mesure f

Au niveau diélectrique, on connaît déjà les constantes diélectriques $\Delta\chi_1^i$, $i \in \{\text{M}, \text{trans}, \text{cis}\}$ de la matrice vitreuse et des chromophores trans et cis (voir la section 2.4.3.1). On a aussi obtenu à la section 2.2 le spectre diélectrique du verre dopé à l'équilibre à différentes températures, et les paramètres d'ajustement par Havriliak-Negami : α , β , $\tau_{\text{HN}}(T)$. Côté optique, les quantités nécessaires sont :

- la fraction x_{cis} d'isomères cis
- le paramètre d'orientation x_{or} des chromophores
- le temps caractéristique τ_{spont} d'isomérisation spontanée des cis
- les facteurs de couplage Π_{trans} et Π_{cis} des trans et des cis à la lumière

On connaît déjà les deux premiers (voir la section 2.3), et on va voir dans la section 3.2.2 comment obtenir les autres.

Enfin, il reste des inconnues liées à la dynamique vitreuse :

- le nombre typique N_{HD} de molécules par hétérogénéité dynamique
- le facteur \mathcal{K}_φ de photofluidisation
- la loi de relaxation locale et la distribution de τ associée (ici Debye hétérogène ou Havriliak-Negami homogène)

On verra dans la section 3.2.3 qu'on peut estimer l'ordre de grandeur de N_{HD} , et que connaître sa valeur exacte n'est pas critique. En revanche, pour connaître la relaxation locale (le but de ce chapitre), on a besoin de \mathcal{K}_φ et on n'a pas d'argument a priori pour fixer sa valeur. C'est pourquoi on étudiera d'abord dans la section 3.3 l'impact de la photofluidisation sur les sauts avant de conclure dans la section 3.4 sur la loi de relaxation locale.

3.2.2 Taux d'isomérisation des chromophores

Pour faire des prédictions quantitatives de sauts diélectriques, on a besoin de calculer γ et ϵ . Ici, on va donc déterminer les valeurs expérimentales de τ_{spont} et Π en utilisant les équations (3.12) et (3.13).

3.2.2.1 Isomérisation spontanée des cis

Le temps caractéristique d'isomérisation spontanée des cis intervient dans l'équation (3.14) et sera aussi utile pour calculer Π , comme on le verra juste après. On utilise le temps moyen de retour à l'équilibre des cis après illumination. Il peut être obtenu avec la méthode décrite dans la section 2.3.2 par un ajustement de $x_{\text{cis}}(t)$ en exponentielle étirée, et vaut :

$$\tau_{\text{spont}} = \int_0^\infty e^{-\left(\frac{t}{\tau_{\text{cis}}}\right)^{\beta_{\text{cis}}}} dt = \frac{\tau_{\text{cis}}}{\beta_{\text{cis}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{cis}}}\right) \quad (3.44)$$

avec τ_{cis} et β_{cis} les paramètres de l'exponentielle étirée.

On présente ici τ_{spont} en fonction de la température (figure 3.3) et de la puissance de la pompe (figure 3.4) pour différents types d'illumination. On peut voir que τ_{spont} ne dépend pas du type d'illumination, et très peu de la puissance. Cependant, il décroît de plus d'un facteur 15 entre 363 K et 402 K.

L'incertitude sur τ_{spont} n'est pas représentée sur les figures 3.3 et 3.4 car elle est en partie due à une erreur systématique (et difficile à évaluer) liée à la calibration et au recalage en temps entre les données à différentes polarisations. Elle est d'autant plus importante que x_{cis} est faible, donc à petite puissance et/ou pour l'illumination à 450 nm.

En comparant les figures 2.9 et 3.3, on peut aussi vérifier dans quelles conditions $\epsilon = \tau_{\text{HN}}/\tau_{\text{spont}} \ll 1$ et l'équation (3.37) est valide : $\epsilon < 0.1$ pour $T > 370$ K.

3.2.2.2 Couplage des chromophores à la lumière

La valeur du facteur Π intervenant dans l'expression du taux d'isomérisation (voir l'équation (3.13)) dépend de l'efficacité d'absorption d'un photon par un chromophore et de son rendement quantique d'isomérisation. Pour calculer Π , on va utiliser le fait que la moyenne angulaire $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\theta} = 1/3$ quand le matériau est isotrope, ce qui simplifie l'expression de $\tau_{\text{isom}, i}$ (voir l'équation (3.12)). Dans ce cas, la variation du nombre

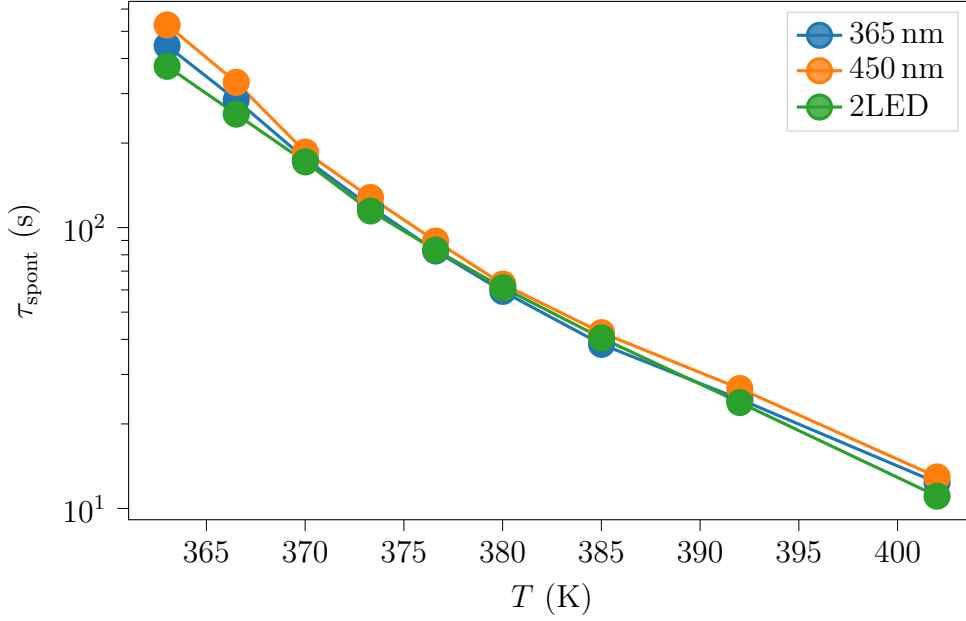


FIGURE 3.3 – Dépendance de τ_{spont} en température à intensité maximale et $p_{\text{chr}} = 1\%$. Π ne dépend pas du type d'illumination préalable.

d'isomères cis entre les instants t et $t + \Delta t$ est indépendant de l'angle θ des chromophores par rapport à la polarisation de la pompe peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta x_{\text{cis}} &= x_{\text{trans}} \left\langle \frac{\Delta t}{\tau_{\text{isom, trans}}} \right\rangle_{\theta} - x_{\text{cis}} \left\langle \Delta t \left(\frac{1}{\tau_{\text{isom, cis}}} + \frac{1}{\tau_{\text{spont}}} \right) \right\rangle_{\theta} \\ &= (1 - x_{\text{cis}}) \Delta t \frac{P}{3\Pi_{\text{trans}}} - x_{\text{cis}} \Delta t \left(\frac{P}{3\Pi_{\text{cis}}} + \frac{\beta_{\text{cis}}}{\tau_{\text{cis}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{cis}}}\right)} \right) \end{aligned} \quad (3.45)$$

En régime photostationnaire, l'équation devient donc :

$$\begin{aligned} x_{\text{cis}} &= x_{\infty} \frac{P\tau_{\text{spont}}}{P\tau_{\text{spont}} + \Pi^*} \\ \text{avec } x_{\infty} &= \frac{\Pi_{\text{cis}}}{\Pi_{\text{trans}} + \Pi_{\text{cis}}}, \Pi^* = 3x_{\infty}\Pi_{\text{trans}} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Comme on l'a vu dans la section 2.3.3, à haute température, la relaxation de la matrice vitreuse est suffisamment rapide pour effacer l'orientation des chromophores. La plus haute température à laquelle on dispose de $x_{\text{cis}}(P)$ est $T = 380$ K. Pour pouvoir déterminer Π , vérifions d'abord qu'on peut négliger l'orientation du verre dopé à cette température. Si on soustrait $x_{\text{or}}(402 \text{ K})$ qui n'est dû qu'à des erreurs systématiques (voir la section 2.3.3), alors à 380 K, $x_{\text{or}}(P_{\text{max}}) < 0.02 \ll x_{\text{cis}}(P_{\text{max}}) \simeq 0.5$. De plus, $x_{\text{cis}}(P)$ est très bien ajusté par l'expression (3.46), comme on peut le voir sur la figure 3.5. On peut donc bien ajuster x_{cis} avec l'équation (3.46) pour obtenir les paramètres Π_{trans} et Π_{cis} , dont les valeurs pour les deux sens d'isomérisation et les deux longueurs d'onde de pompe sont présentées dans le tableau D.3.

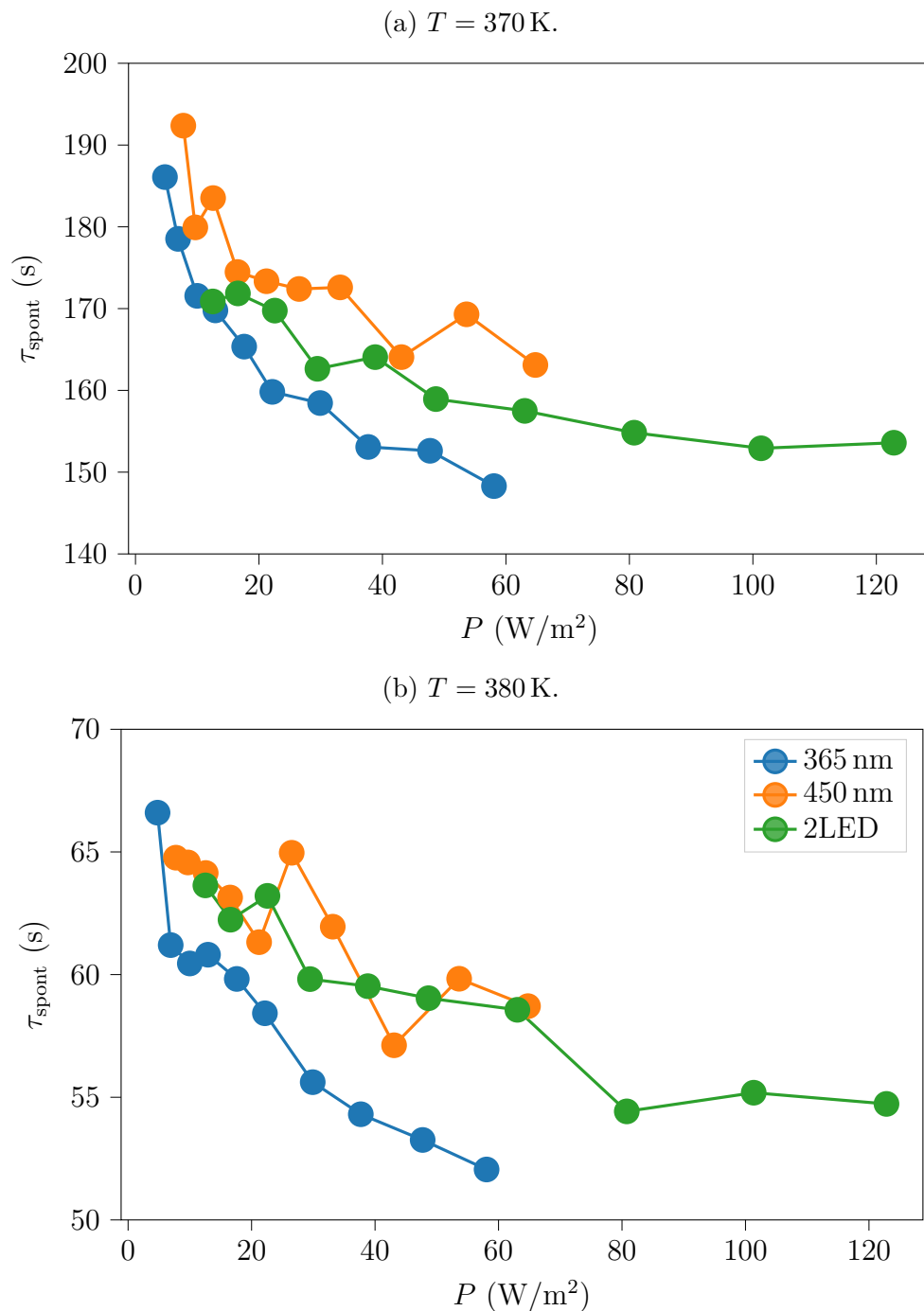


FIGURE 3.4 – Dépendance de τ_{spont} avec la puissance surfacique incidente à $p_{\text{chr}} = 1\%$. L'incertitude augmente quand on crée peu d'isomères cis, donc à petite puissance, et pour l'illumination à 450 nm.

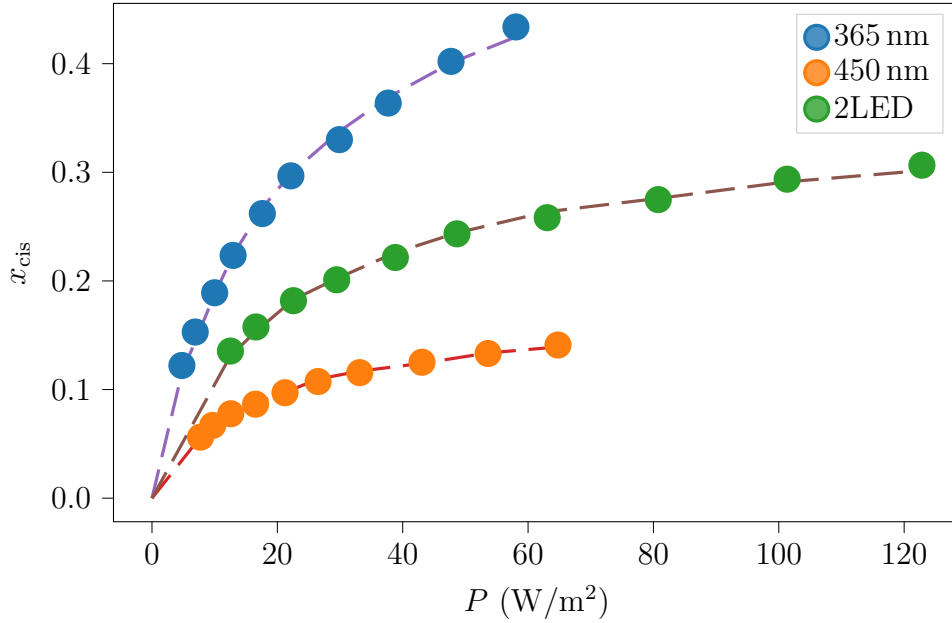


FIGURE 3.5 – Ajustement (lignes pointillés) de $x_{\text{cis}}(P)$ (symboles) à $T = 380$ K pour plusieurs types d'illumination et $p_{\text{chr}} = 1\%$, grâce à l'équation (3.46). Les valeurs de Π_{trans} et Π_{cis} qu'on en déduit sont présentées dans le tableau D.3.

3.2.3 Nombre de molécules par hétérogénéité

3.2.3.1 Estimation

L'expression des sauts dépend du nombre N_{HD} de molécules dans une hétérogénéité via les constantes diélectriques des hétérogénéités avec des chromophores cis ou trans (voir l'équation (3.2)). La théorie RFOT prédit que, près de T_g , dans un verre fait de billes sphériques, une hétérogénéité dynamique contient une quantité de billes qui varie très lentement avec T , de l'ordre de 100 à 200 billes [46, 109]. Nos molécules ont une forme complexe, avec plus de degrés de liberté que des sphères, donc on ne peut pas utiliser ce résultat directement.

La notion de beads, qui sont des sphères équivalentes dont le nombre n_b est choisi pour retrouver les propriétés thermodynamiques du système lors de la fusion de sa phase cristalline, a été introduite par Stevenson et Wolynes [110]. Eux-mêmes se basent sur les travaux de Wang et Angell [111], qui ont établi, sur 44 liquides vitrifiables distincts, une corrélation empirique entre la fragilité d'un verre et des grandeurs thermodynamiques, comme le saut de chaleur spécifique autour de T_g et l'enthalpie de fusion ΔH_m . Stevenson et Wolynes utilisent RFOT pour rendre compte a posteriori de cette corrélation, en tenant compte des différences géométriques entre toutes ces molécules en ajustant le nombre n_b de beads par molécules. Ils proposent comme expression de n_b [110] :

$$n_b = \frac{\Delta H_m}{T_m S_{\text{LJ}}}, \quad (3.47)$$

où T_m est la température de fusion et $S_{\text{LJ}} = 1.68k_B$ par bille est l'entropie de fusion pour une molécule sphérique dans un liquide de Lennard-Jones. Cette formule reproduit quantitativement les résultats de Wang et Angell à 8% près.

En ce qui concerne notre matrice vitreuse, son enthalpie de fusion n'est pas connue, car elle a été choisie entre autres pour la grande stabilité de sa phase surfondue (et donc sa grande difficulté à cristalliser) [100]. En extrapolant à partir d'autres grandes molécules avec des cycles carbonés présentés dans [110], comme le glibenclamide ou le maltitol, on peut estimer que $n_b \sim 9$. Ainsi, il semble raisonnable de supposer qu'il y a $N_{\text{HD}} \sim [100 - 200]/n_b \sim 10 - 20$ molécules par hétérogénéité dynamique dans notre matrice vitreuse autour de T_g .

3.2.3.2 Dépendance des sauts en N_{HD}

Évaluons maintenant l'impact d'une imprécision sur la valeur de N_{HD} . On peut montrer à partir des équations (3.2) et (3.26) que $\frac{\delta' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}}$ et $\frac{\delta'' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}}$ sont des fonctions linéaires de N_{HD} :

$$\begin{aligned} \frac{\delta' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}} &= \frac{\Delta\chi_1^{\text{trans}} - \Delta\chi_1^{\text{M}}}{\Delta\chi_1^{\text{cis}} - \Delta\chi_1^{\text{trans}}} \frac{1 - x_{\text{cis}}}{x_{\text{cis}}} \delta'_{\text{trans}} + \frac{\Delta\chi_1^{\text{cis}} - \Delta\chi_1^{\text{M}}}{\Delta\chi_1^{\text{cis}} - \Delta\chi_1^{\text{trans}}} \delta'_{\text{cis}} \\ &+ N_{\text{HD}} \frac{\Delta\chi_1^{\text{M}}}{\Delta\chi_1^{\text{cis}} - \Delta\chi_1^{\text{trans}}} \left(\frac{1 - x_{\text{cis}}}{x_{\text{cis}}} \delta'_{\text{trans}} + \delta'_{\text{cis}} \right), \end{aligned} \quad (3.48)$$

où on rappelle que seuls δ' , δ'_{trans} et δ'_{cis} dépendent de ω . Plus les constantes diélectriques des chromophores sont grandes, plus la dépendance en N_{HD} est faible par rapport au terme constant. Si on suppose que $\delta_{\text{cis}} \simeq \delta_{\text{trans}}$ et qu'on reprend les valeurs de $\Delta\chi_1^i$ de la section 2.4.3.1, cette quantité varie de 25 – 50% entre $N_{\text{HD}} = 10$ et $N_{\text{HD}} = 20$ (selon la valeur de x_{cis}). On retrouve cette linéarité et une variation d'environ 30% sur la figure 3.6, qui illustre cette dépendance à conditions expérimentales fixées pour $\mathcal{K}_\varphi = 1$ et $\mathcal{K}_\varphi = 4$. On remarque que le choix de la valeur de \mathcal{K}_φ est beaucoup plus critique que celle de N_{HD} . Dans la suite, on fixera donc $N_{\text{HD}} = 10$, et on se concentrera sur l'effet de la photofluidisation.

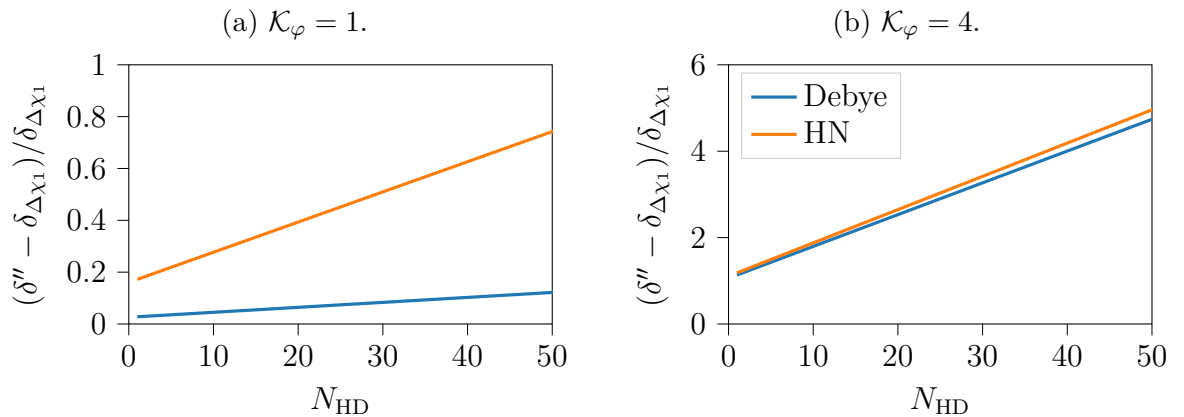


FIGURE 3.6 – Dépendance de $\frac{\delta'' - \delta_{\Delta\chi_1}}{\delta_{\Delta\chi_1}}$ avec N_{HD} à $T = 370$ K, $f = 3$ Hz, puissance maximale, $\lambda_{\text{pompe}} = 365$ nm, $p_{\text{chr}} = 1\%$.

3.3 Impact de la photofluidisation sur les sauts

Prouvons que la photofluidisation est un phénomène central dans l'apparition des sauts diélectriques, et qu'il est nécessaire d'en tenir compte dans notre modélisation de relaxation locale. Après avoir estimé sa valeur à partir de sa modélisation dans le cadre de RFOT, on comparera les sauts mesurés au calcul avec et sans photofluidisation, en faisant varier la température et la puissance. On va voir que cet effet est important à basse température et haute puissance.

3.3.1 Estimation

En principe, la contrainte induite par la photofluidisation, et donc \mathcal{K}_φ , peut être déterminée par calorimétrie [98] sur un verre illuminé. Cette expérience n'a pas pu être faite pendant la thèse, donc \mathcal{K}_φ est une inconnue.

Pour en avoir une estimation, on va utiliser les résultats de la Ref.[98] discutés dans la section 1.6.2, ce qui demande de connaître la concentration d'unités photoactivées dans l'ensemble des hétérogénéités dynamiques contenant un chromophore. Celle-ci est notée $n_{\text{ph}}a^3$ dans [98]. On a estimé dans la section 3.2.3 que chaque molécule de la matrice compte pour $n_b = 9$ billes (unités de conversion vers une modélisation par des sphères effectives). Comme les chromophores possèdent un groupement azobenzène supplémentaire, on va faire l'hypothèse qu'ils contiennent 10 billes au lieu de 9.

De plus, au moins tous les chromophores cis se sont isomérisés pendant l'illumination, ainsi qu'une partie des trans. Cela veut dire qu'une proportion supérieure à x_{cis} , qui vaut typiquement 0.5 (voir la figure 2.13), participent à la photofluidisation. On va donc faire l'hypothèse que tous les chromophores participent. On obtient donc $n_{\text{ph}}a^3 = 1/(N_{\text{HD}}n_b + 1) \simeq 1\%$, une valeur au moins dix fois inférieure à la plus petite concentration étudiée dans l'article.

En se basant sur les figures 7 et 8 de [98] (notre figure 1.24), $\mathcal{K}_\varphi \sim e^{20}$ pour $n_{\text{ph}}a^3 = 0.1$. Si on estime grossièrement que le décalage des barrières d'énergies est proportionnel à $n_{\text{ph}}a^3$, on obtient \mathcal{K}_φ de l'ordre de 10. On cherchera donc \mathcal{K}_φ dans la gamme [1, 100].

3.3.2 Dépendance en température

Montrons que sans photofluidisation, on ne rend pas compte des mesures à toute température. La figure 3.7 montre la dépendance en température de δ' à puissance de pompe maximale, calculée à partir de l'équation (3.24). Le modèle sans photofluidisation reproduit bien les mesures à haute température, où les sauts sont majoritairement dus à la variation de $\Delta\chi_1$, indépendante de N_{HD} et de \mathcal{K}_φ . En effet, dans ce régime, $\Pi/P \sim 10\text{ s} \gg \tau_{\text{HN}}$ et $\tau_{\text{spont}} \gg \tau_{\text{HN}}$ donc $\tau_{\text{eff}} \sim \tau_{\text{HN}}$ (voir la section 3.2.2 et l'annexe D). En revanche, à basse température, il y a une forte différence entre le modèle et les données. La dépendance en fréquence du rapport des sauts $\frac{\delta[\chi'']}{\delta[\chi']}$ tracée sur la figure 3.8 confirme bien le très bon accord avec les données à haute T , qui devient bien moins bon à basse T .

On note que l'approximation issue des équations (3.26) et (3.35) correspond bien au cas Havriliak-Negami, avec un léger écart aux plus basses températures qui ne respectent pas le critère $\gamma/\mathcal{K}_\varphi \ll 1$ (voir la section 3.1.5). Cela montre aussi que le choix de distribution d'orientation (gaussienne ou partition) n'a pas beaucoup d'effet sur le résultat. On remarque aussi que les sauts du cas Debye sont encore plus faibles. On y reviendra dans la section 3.4.

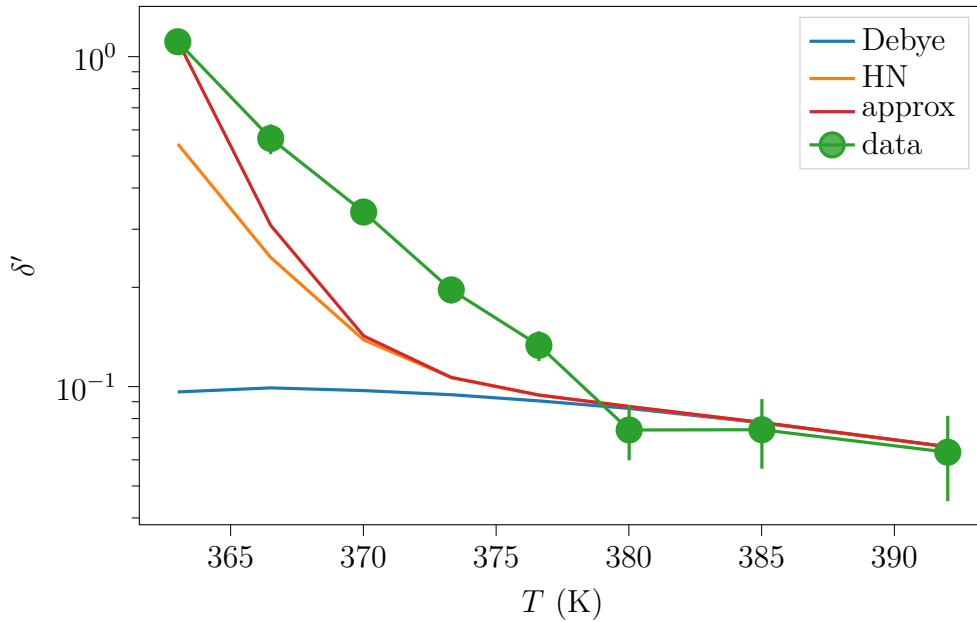


FIGURE 3.7 – Dépendance de δ' avec la température à puissance maximale, $\lambda_{\text{pompe}} = 365$ nm et $p_{\text{chr}} = 1\%$. Les résultats numériques sont calculées à partir de l'équation (3.24) avec $\mathcal{K}_\varphi = 1$ et $N_{\text{HD}} = 10$.

3.3.3 Dépendance en puissance

Si on regarde maintenant sur la figure 3.9 la dépendance de $\frac{\delta' - \delta_{\Delta x 1}}{\delta_{\Delta x 1}}$ avec la puissance incidente à 370 K, on voit que les sauts calculés à $T = 370$ K avec $\mathcal{K}_\varphi = 1$ sont bien trop faibles, quel que soit le choix de relaxation locale, pour rendre compte des mesures. Il manque un facteur 6 à puissance maximale, et plus à basse puissance. Cela semble correspondre au comportement de l'équation (3.35), où l'effet de \mathcal{K}_φ est d'autant plus fort que $\gamma = P\tau_{\text{HN}}/\Pi$ est faible. Si on choisit $\mathcal{K}_\varphi = 4$ pour correspondre aux mesures à basse puissance (figure 3.9b), l'accord est bien meilleur mais les sauts calculés sont trop faibles à haute puissance, ce qui indique que \mathcal{K}_φ doit un peu augmenter avec la puissance.

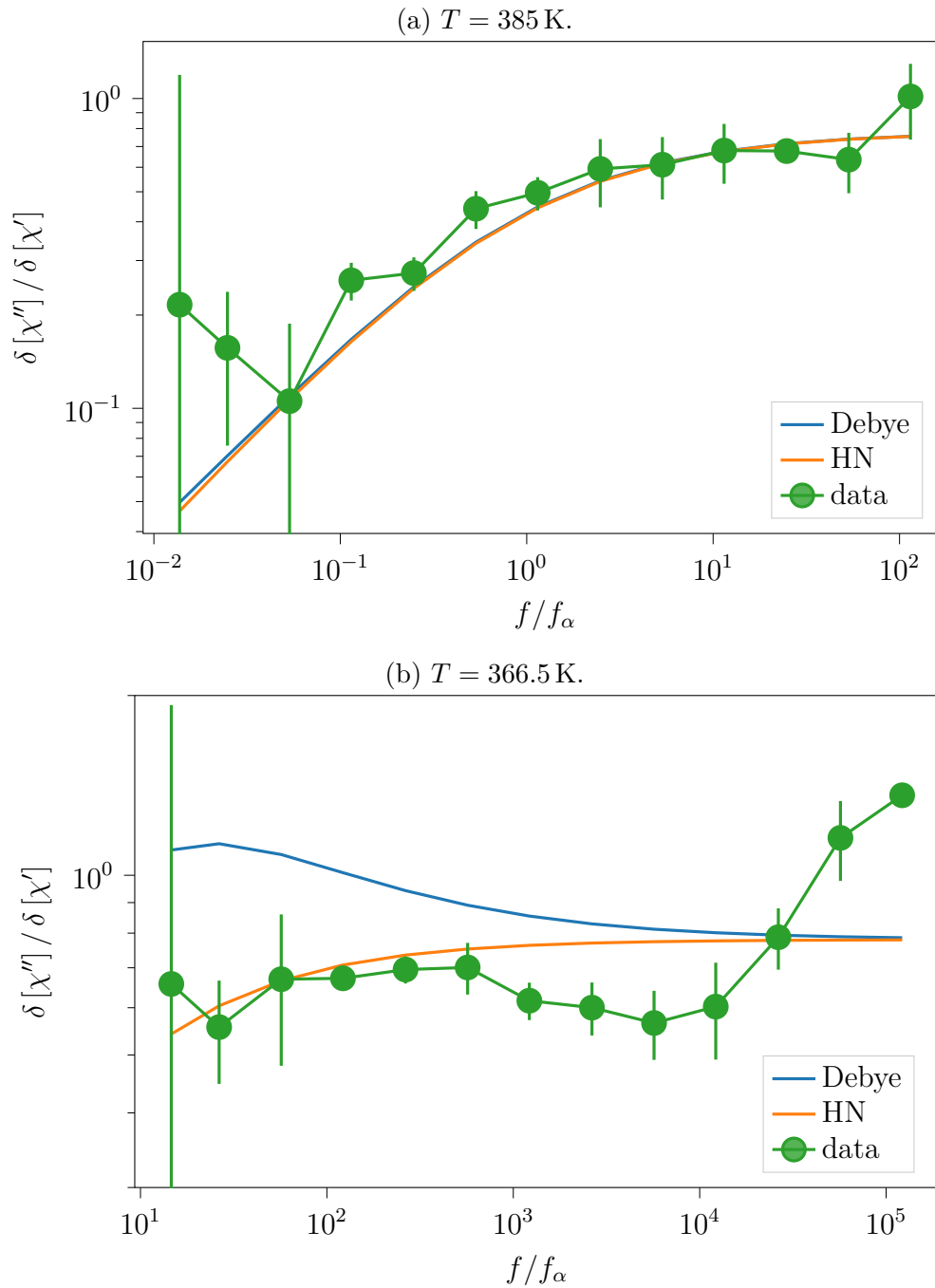


FIGURE 3.8 – Dépendance de $\delta[\chi'']/\delta[\chi']$ en f/f_α à $\lambda_{\text{pompe}} = 365$ nm et $p_{\text{chr}} = 1\%$. Les résultats numériques sont calculées à partir de l'équation (3.24) avec $\mathcal{K}_\varphi = 1$ et $N_{\text{HD}} = 10$.

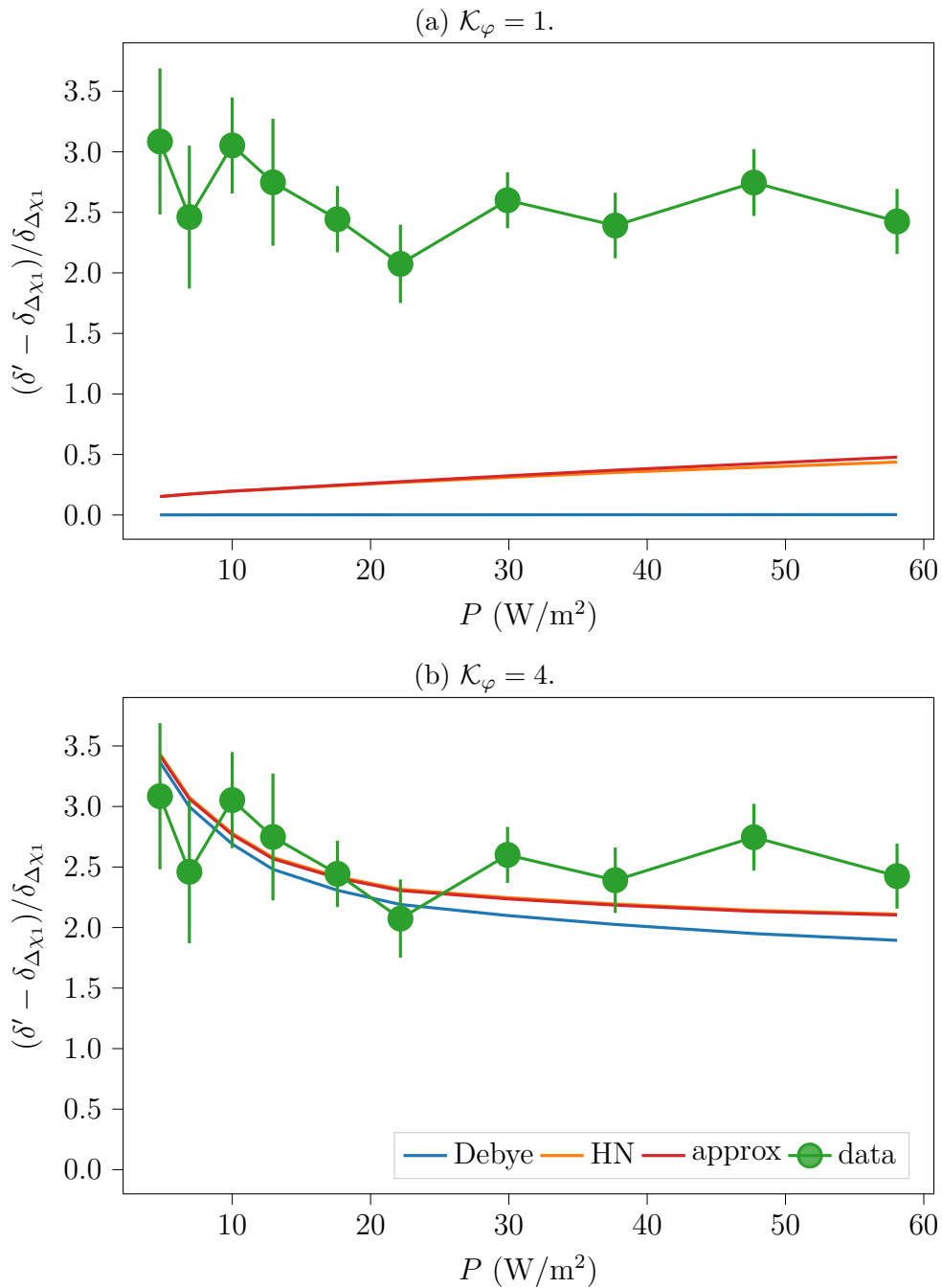


FIGURE 3.9 – Dépendance de $\frac{\delta' - \delta_{\Delta x_1}}{\delta_{\Delta x_1}}$ avec la puissance surfacique incidente à $\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$, $T = 370 \text{ K}$ et $p_{\text{chr}} = 1\%$. Les résultats numériques sont calculées à partir de l'équation (3.26) avec $N_{\text{HD}} = 10$. La courbe rouge correspond à la formule approchée issue de les équations (3.24) et (3.35).

3.4 Loi de relaxation locale

Nous avons établi que $\mathcal{K}_\varphi > 1$ sauf aux plus hautes températures, et qu'on peut estimer sa valeur dans des conditions expérimentales données. Nous allons maintenant pouvoir utiliser cette modélisation pour faire des prédictions quantitatives des sauts pour différentes formes de relaxation locales. Nous allons d'abord voir d'où provient la différence entre les prédictions de Debye hétérogène et Havriliak-Negami homogène. Ensuite, nous regarderons si, dans nos conditions de mesure, cette différence est détectable.

3.4.1 Distribution de τ sous illumination

Les nouvelles voies de relaxation introduites dans la section 3.1.2 impactent différemment la distribution des temps de relaxation selon le type de relaxation locale choisie. Dans le cas Debye hétérogène, il faut intégrer sur la distribution $Q(\ln \tau)$ des temps de relaxation de l'équation (1.31).

Écrivons l'expression de la nouvelle distribution $Q_{\text{eff}}^{\text{D}}(\ln \tau)$ sous illumination. Comme on l'a vu dans la section 3.1.1.2, l'expression de la réponse diélectrique est une somme de termes de la forme :

$$\chi = \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\Delta\chi_1}{1 + j\omega\tau_{\text{eff}}} \mathcal{P}(\theta) \sin \theta \frac{Q(\ln \tau)}{\tau} d\tau d\theta. \quad (3.49)$$

ou l'intégrale sur θ provient de la dépendance angulaire de τ_{eff} dans l'équation (3.13). Concentrons-nous sur le terme des trans, sans isomérisations spontanées. Grâce à un changement de variable $\tau \leftarrow \frac{\tau}{\gamma \cos^2 \theta \tau / \tau_{\text{HN}} + \mathcal{K}_\varphi}$ et une inversion d'intégrales, on obtient :

$$\begin{aligned} \chi &= \int_0^\infty \frac{\Delta\chi_1}{1 + j\omega\tau} \frac{Q_{\text{eff}}^{\text{D}}(\ln \tau)}{\tau} d\tau \\ Q_{\text{eff}}^{\text{D}}(\ln \tau) &= 2 \int_{\arccos\left(\min\left(1, \sqrt{\frac{\tau_{\text{HN}}}{\gamma\tau}}\right)\right)}^{\frac{\pi}{2}} \frac{Q\left(\ln\left(\frac{\mathcal{K}_\varphi\tau}{1 - \tau\gamma \cos^2 \theta / \tau_{\text{HN}}}\right)\right)}{1 - \tau\gamma \cos^2 \theta / \tau_{\text{HN}}} \mathcal{P}(\theta) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (3.50)$$

En revanche, dans le cas Havriliak-Negami homogène, toutes les hétérogénéités ont le même temps de relaxation avant illumination. Par conséquent, à direction d'orientation fixée, elles relaxent toute de la même manière sous illumination. La quantité équivalente qu'on peut comparer à $Q_{\text{ph}}(\ln \tau_{\text{eff}})$ est la décomposition en Debye (ici purement mathématiquement) de $\text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}, \text{eff}})$:

$$Q_{\text{eff}}^{\text{HN}}(\ln \tau) = \int_0^\pi Q\left(\ln\left(\tau(\gamma \cos^2 \theta + \mathcal{K}_\varphi)\right)\right) \mathcal{P}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.51)$$

On trace ces deux distributions sur la figure 3.10 pour $\gamma = 0$ ou 5 et $\mathcal{K}_\varphi = 1$ à $x_{\text{or}} = 0.2$ (valeur supérieure au maximum mesuré). Celle du cas Havriliak-Negami est seulement décalée. En revanche, $Q_{\text{eff}}^{\text{D}}$ se déforme de manière asymétrique à cause de l'apparition d'un deuxième pic en $\tau/\tau_{\text{HN}} = 1/\gamma$. En effet, comme les $\tau > \tau_{\text{isom}} \simeq \Pi/P$ sont ramenés vers le pic beaucoup plus que les $\tau < \tau_{\text{isom}}$, la distribution initiale est de plus en plus déformée quand τ_{isom} diminue, en particulier à partir de $\tau_{\text{isom}} < \tau_{\text{HN}}$, et seules les hétérogénéités déjà très rapides dans le noir ne sont pas affectées par ce forçage.

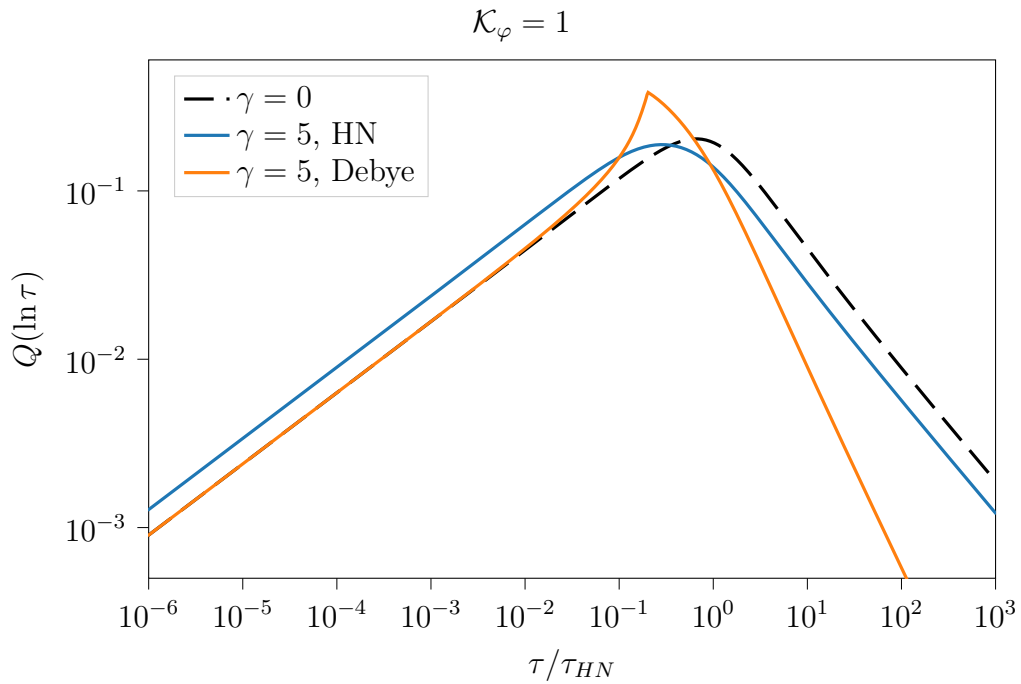


FIGURE 3.10 – Distribution $Q_{\text{eff}}(\ln \tau)$ de temps de relaxation sous illumination en fonction de τ/τ_{HN} pour $\gamma = 0$ ou 5 et $\mathcal{K}_\varphi = 1$ à $x_{\text{or}} = 0.2$, pour les deux formes de relaxation locale. La courbe pointillée représente la distribution à l'équilibre, identique dans les deux cas.

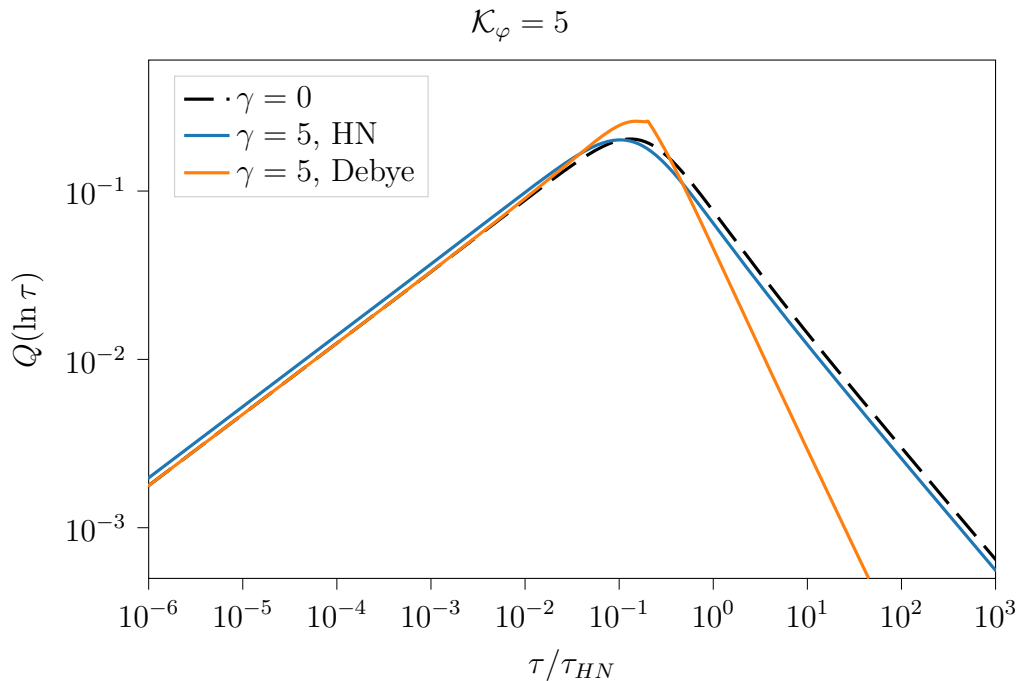


FIGURE 3.11 – Distribution $Q_{\text{eff}}(\ln \tau)$ de temps de relaxation sous illumination en fonction de τ/τ_{HN} pour $\gamma = 0$ ou 5 et $\mathcal{K}_\varphi = 5$ à $x_{\text{or}} = 0.2$, pour les deux formes de relaxation locale. Sans forçage par les isomérisations ($\gamma = 0$), les distributions sont identiques (courbe pointillée).

Si on ajoute de la photofluidisation, comme illustré sur la figure 3.11, $Q_{\text{eff}}^{\text{D}}$ est déformée aux temps longs mais aussi décalée vers la courbe $\gamma = 0$, $\mathcal{K}_\varphi > 1$, sans tout à fait rejoindre $Q_{\text{eff}}^{\text{HN}}$ aux temps courts.

Comme la majorité de la réponse diélectrique provient des hétérogénéités rapides par rapport à la fréquence de mesure [112], on peut définir :

$$\mathcal{I} = \frac{\int_0^{1/\omega} Q_{\text{eff}}^{\text{HN}}(\ln \tau) d \ln \tau}{\int_0^{1/\omega} Q_{\text{eff}}^{\text{D}}(\ln \tau) d \ln \tau} - 1 \quad (3.52)$$

comme indicateur de la différence entre les sauts diélectriques dans les cas Havriliak-Negami et Debye. Mettons-nous dans la situation typique où $f = 3$ Hz et $T = 370$ K ($\tau_{\text{HN}} \simeq 20$ s), et traçons \mathcal{I} en fonction de γ et \mathcal{K}_φ . On voit sur la figure 3.12 que \mathcal{I} augmente avec γ mais diminue avec \mathcal{K}_φ . On note qu'à $\omega\tau_{\text{HN}} \gg 1$, $\mathcal{I} > 0$, c'est-à-dire que la réponse diélectrique est plus importante dans le cas Havriliak-Negami que dans le cas Debye. En revanche, à $\omega\tau_{\text{HN}}$ plus petit, \mathcal{I} peut être négatif, comme on peut le voir sur la figure 3.13. La courbe orange de cette figure montre un cas idéal pour observer la différence, soit aucune photofluidisation et beaucoup de forçage par les isomérisations, mais comme on va le voir juste après, nos conditions expérimentales sont beaucoup moins favorables.

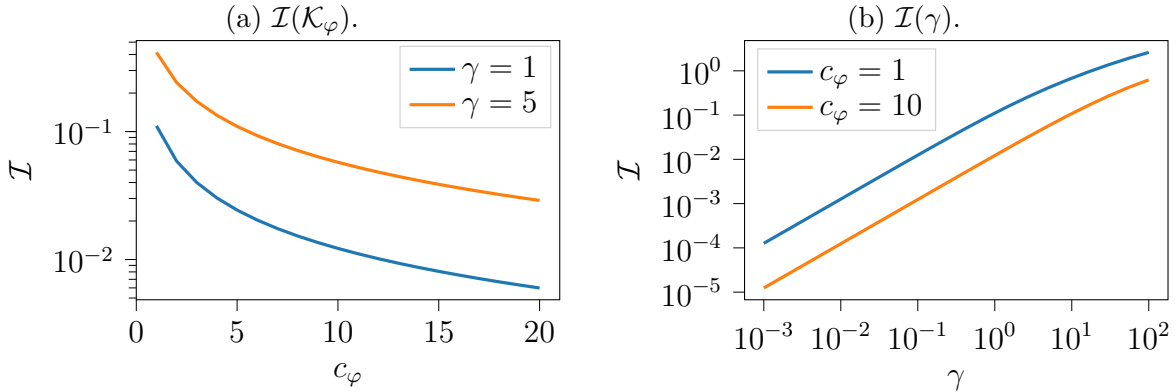


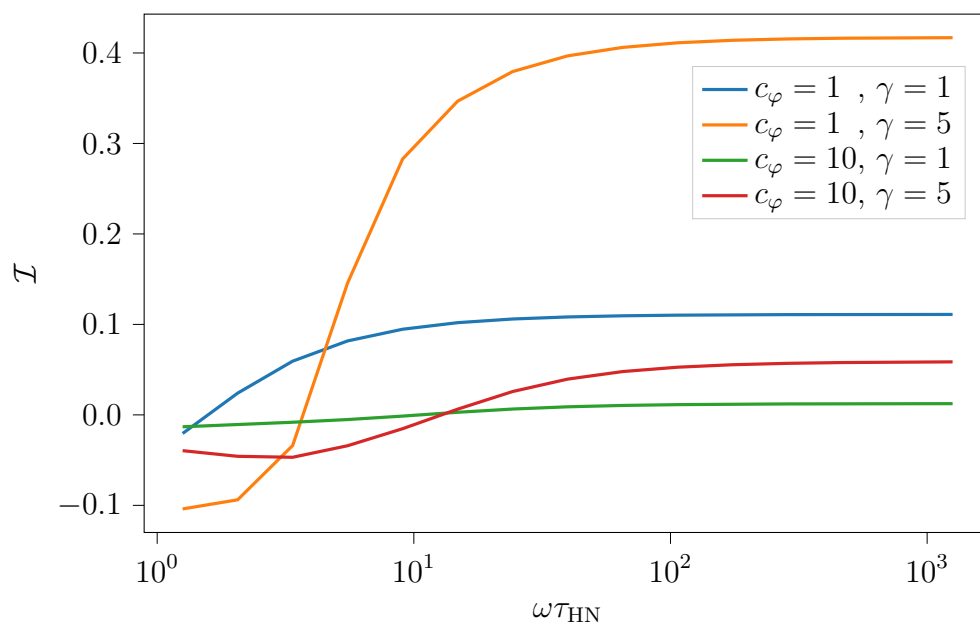
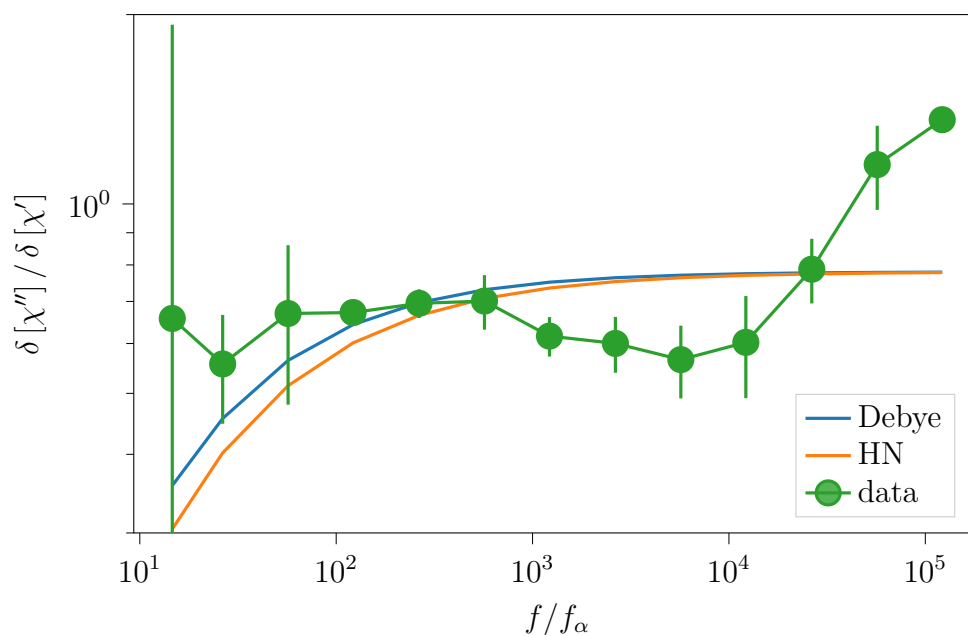
FIGURE 3.12 – Dépendance de \mathcal{I} en \mathcal{K}_φ et γ , pour $\omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$. La gamme de γ montrée correspond à celle des conditions expérimentales.

3.4.2 Comparaison aux mesures

Comme on l'a remarqué dans la section 3.4.1 et dans les figures de la section 3.3, la différence entre les cas Debye et Havriliak Negami augmente quand P et N_{HD} augmentent, et quand f , T et \mathcal{K}_φ diminuent. Si par exemple, on cherche la meilleure valeur de \mathcal{K}_φ pour reproduire les sauts mesurés à $T = 366.5$ K, on trouve $\mathcal{K}_\varphi \simeq 5$ et la figure 3.8b devient la figure 3.14. Les différences importantes entre Debye et Havriliak-Negami qu'on pourrait voir notamment à basse fréquence si $\mathcal{K}_\varphi = 1$ disparaissent presque totalement à $\mathcal{K}_\varphi = 5$.

Pour mieux voir cette différence entre les deux formes de relaxation locale, on trace sur la figure 3.15, en fonction de la fréquence pour différentes températures, la quantité :

$$\Sigma = \left| \frac{\delta [X'']_{\text{HN}}}{\delta [X']_{\text{HN}}} - \frac{\delta [X'']_{\text{D}}}{\delta [X']_{\text{D}}} \right| \quad (3.53)$$

FIGURE 3.13 – Dépendance de \mathcal{I} en $\omega\tau_{\text{HN}}$.FIGURE 3.14 – Dépendance de $\delta[\chi'']/\delta[\chi']$ en f/f_α dans les mêmes conditions que la figure 3.8b avec $\mathcal{K}_\varphi = 5$.

en unité de l'erreur typique σ sur $\delta[\chi''] / \delta[\chi']$ issue des mesures :

$$\sigma = \frac{\delta[\chi'']}{\delta[\chi']} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\delta[\chi'']}}{\delta[\chi'']}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\delta[\chi']}}{\delta[\chi']}\right)^2}, \quad (3.54)$$

où $\sigma_{\delta[\chi']}$ et $\sigma_{\delta[\chi']}$ sont les écarts types temporels de $\delta[\chi']$ et $\delta[\chi'']$. On voit que pour $\mathcal{K}_\varphi = 1$ (figure 3.15a), la différence entre Debye et Havriliak Negami est mesurable (au dessus du bruit) à certaines fréquences pour $T < 370$ K. Sur la figure 3.15b, on choisit $\mathcal{K}_\varphi = 4$ qui permet d'ajuster $\delta'(f/f_\alpha)$ et $\delta''(f/f_\alpha)$ à $T = 370$ K. On voit que $\Sigma(370 \text{ K})$ passe totalement sous le bruit, et qu'il ne reste qu'un seul point à la plus basse température où $\Sigma/\sigma > 1$. Cependant, la valeur de \mathcal{K}_φ qui permet d'ajuster au mieux les données à 363 K est supérieure à 4, ce qui décale encore la courbe vers le bas. Nous n'avons donc à notre disposition aucune condition expérimentale qui permettent de mesurer une différence significative entre les cas Debye et Havriliak Negami. Pour y arriver, il aurait fallu par exemple se placer à plus haute puissance ou diminuer significativement le bruit sur les mesures, ce qui nous n'avons pas pu faire car nous étions limités par la puissance maximale de nos LEDs de pompe et le temps.

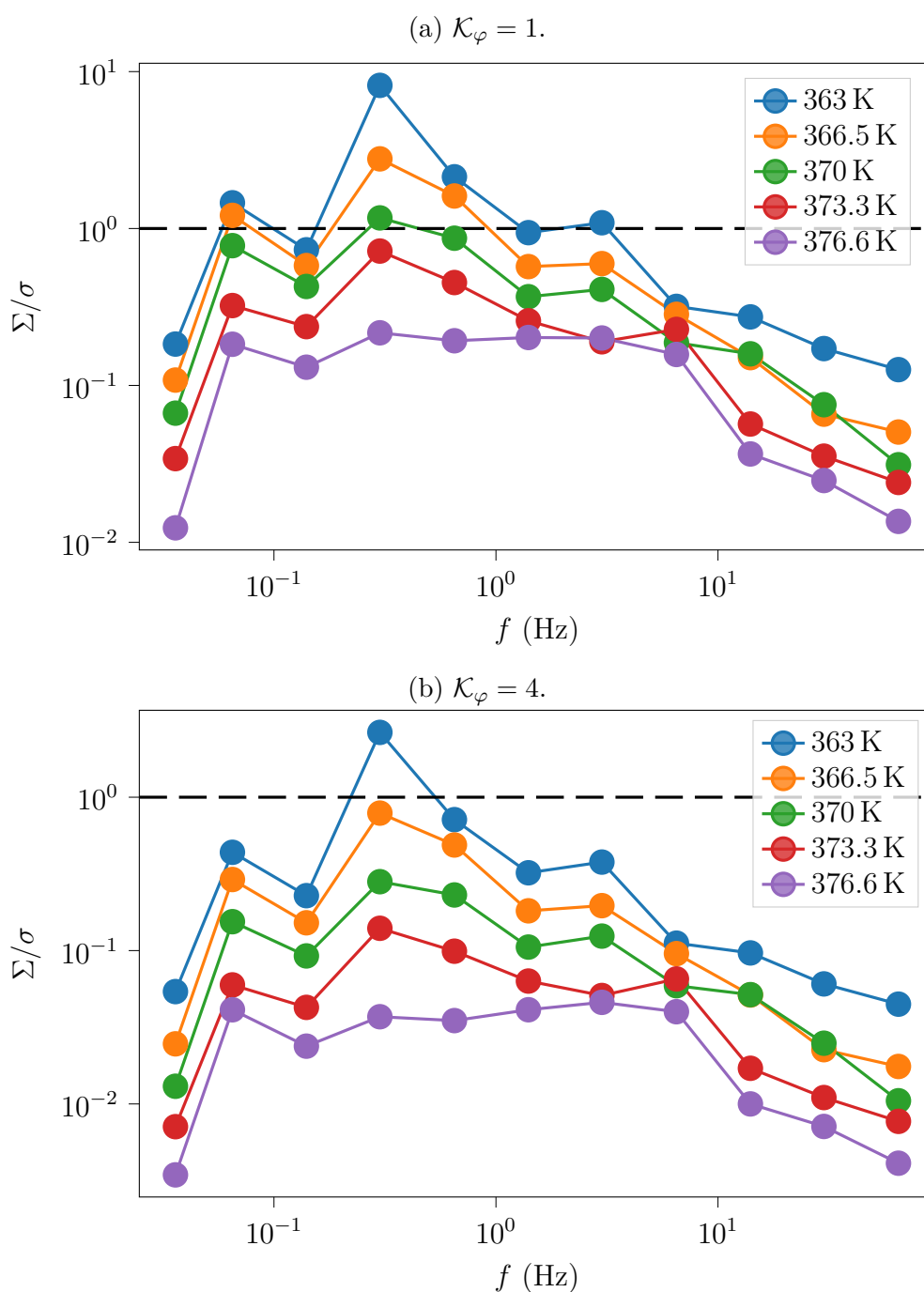


FIGURE 3.15 – Dépendance de Σ/σ avec la fréquence à $\lambda_{\text{pompe}} = 365 \text{ nm}$, puissance maximale, et $p_{\text{chr}} = 1\%$, pour différentes températures. Les résultats numériques sont calculées avec $N_{\text{HD}} = 10$. Les points au dessus de la ligne pointillée sont ceux où la différence entre Debye et Havriliak-Negami est supérieur au bruit estimé expérimentalement.

Conclusion

Nous avons montré que notre stratégie expérimentale couplée une modélisation de la relaxation à l'échelle d'une hétérogénéité permet en principe de discriminer entre plusieurs types de relaxation locale, telles qu'une distribution hétérogène de Debye ou Havriliak-Negami (homogène). Nous avons examiné le rôle de deux types de perturbations de la relaxation d'une hétérogénéité par les chromophores : un forçage à chaque isomérisation (γ) et la photofluidisation (\mathcal{K}_φ). L'effet du premier peut être totalement déterminé a priori à partir des données optiques, contrairement à la seconde que l'on peut estimer grâce à l'analyse de nos sauts diélectriques. On a montré que la photofluidisation est nécessaire pour reproduire les sauts diélectriques mesurés, ce qui prouve son rôle majeur dans l'accélération de la dynamique vitreuse. L'intensité de son effet augmente avec la puissance et diminue quand la température augmente (jusqu'à disparaître au dessus de 380 K). L'étude de la photofluidisation se poursuivra dans le chapitre 4.

Enfin, on a montré que malgré des différences entre types de relaxation locale, les conditions expérimentales accessibles à notre dispositif et le niveau de bruit ne permettent pas de discriminer en pratique entre Debye hétérogène et Havriliak-Negami homogène. En effet, l'effet de γ qui permet de discriminer les deux cas est contré par celui de \mathcal{K}_φ . Dans le chapitre 4, puisque les différences sont minimales, on se placera donc dans le cas le plus simple : Havriliak-Negami homogène. Cependant, le travail effectué ici pourra tout de même servir de guide pour la conception d'un dispositif expérimental capable d'effectuer ces mesures. Dans le futur, il serait aussi intéressant d'étudier d'autres lois de relaxation locale, car les deux que nous avons choisis ne sont que deux cas extrêmes (parfaitement homogène/très hétérogène).

Clouage aléatoire

*First shalt thou take out the Holy Pin.
Then, shalt thou count to three. No more. No less.
Book of Armaments, Chapter 2, Verses 9 to 21*

Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons établi un modèle physique décrivant l'évolution de la relaxation vitreuse sous illumination en négligeant l'effet du clouage aléatoire. Dans ce chapitre, nous commencerons par intégrer le clouage à notre modélisation. Ensuite, nous examinerons la qualité de notre clouage, puis proposerons une méthode d'évaluation de la photofluidisation à partir des mesures optiques. Cela permettra de mesurer l'effet du clouage sur la dynamique vitreuse, et de le comparer aux prédictions théoriques.

4.1 Modélisation du clouage aléatoire

4.1.1 Prédictions théoriques

Dans un verre où une fraction c de molécules est clouée, la théorie RFOT [49] prédit que le temps $\tau_\alpha^{\text{pin}}(c)$ de relaxation structurale dépend du clouage comme :

$$\log \tau_\alpha^{\text{pin}}(c) \propto \frac{1}{(c_K - c)^\Psi}. \quad (4.1)$$

La fraction clouée critique $c_K(T)$ est inférieure au seuil de percolation [49], qui est de l'ordre de 16% du volume cloué en 3 dimensions [14]. L'exposant Ψ vaut 1 autour de T_{MCT} et 2 autour de la température de Kauzmann T_K . Comme on utilise des mesures à $T = 370$ K, plus proche de $T_K \approx T_0 \simeq 300$ K que de $T_{\text{MCT}} \approx T(\tau_\alpha = 10 \text{ ns}) \simeq 530$ K, on va fixer $\Psi = 2$.

Comme cette relation tient aussi à petite fraction clouée $c \ll c_K$ [50], on peut réécrire l'équation (4.1) :

$$\log \left(\frac{\tau_\alpha^{\text{pin}}(c)}{\tau_0} \right) = \log \left(\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} \right) \left(\frac{c_K}{c_K - c} \right)^\Psi, \quad (4.2)$$

avec $\tau_0 = 10^{-12}$ s le temps microscopique de la loi VFT (1.4). Cette relation est utilisable pour ajuster nos données, comme on le verra dans la section 4.5.

4.1.2 Intégration du clouage dans notre modèle

On suppose que le clouage aléatoire est un processus qui augmente toutes les barrières d'énergie libre d'une même quantité, à l'inverse de la photofluidisation. On peut donc définir un facteur de clouage \mathcal{K}_{pin} par analogie avec le facteur de photofluidisation \mathcal{K}_φ défini dans la section 3.1.2. Pour une fraction clouée c , on a donc :

$$\mathcal{K}_{\text{pin}}(c) = \frac{\tau_\alpha^{\text{pin}}}{\tau_\alpha}, \quad (4.3)$$

avec $\mathcal{K}_{\text{pin}} > 1$ si le clouage ralentit bien la dynamique. En incluant l'effet du clouage, l'équation (3.27) devient alors :

$$\tau_{\text{eff}, i} = \frac{\tau_{\text{HN}}}{\gamma_i \cos^2 \theta + \mathcal{K}_\varphi / \mathcal{K}_{\text{pin}} + \epsilon_i}, \quad (4.4)$$

où on rappelle que $\gamma_i = P\tau_{\text{HN}}/\Pi_i$ et $\epsilon_i = \tau_{\text{HN}}/\tau_{\text{spont}, i}$. Après la fin de l'illumination, $\gamma_i = 0$, donc le temps de relaxation devient :

$$\tau_{\text{eff}, i} = \frac{\tau_{\text{HN}}}{\mathcal{K}_\varphi / \mathcal{K}_{\text{pin}} + \epsilon_i} \simeq \frac{\tau_{\text{HN}}}{\mathcal{K}}, \quad (4.5)$$

avec $\mathcal{K} = \mathcal{K}_\varphi / \mathcal{K}_{\text{pin}}$ et $\epsilon_i \ll \mathcal{K}$ dans les conditions expérimentales qu'on va étudier ici.

Il est possible de déterminer $\mathcal{K} = \mathcal{K}_\varphi / \mathcal{K}_{\text{pin}}$ pour nos différentes conditions expérimentales en utilisant la modélisation introduite dans la section 3.1. Comme on a prouvé que le choix de lois de relaxation locale a peu d'impact, on peut utiliser le cas Havriliak-Negami homogène, qui a une expression plus simple. De plus, on peut utiliser l'approximation (3.35) combinée à l'équation (3.26) dans la majorité de nos conditions expérimentales, si on se restreint à $f/f_\alpha > 1$. Dans ce cadre, le paramètre d'orientation x_{or} représente une fraction de chromophores parfaitement orientés, tandis que le reste est dans un état isotrope.

Ainsi, si on connaît x_{or} , x_{cis} , et τ_{spont} , on peut simplement calculer \mathcal{K} à partir des sauts diélectriques. On verra ensuite dans la section 4.4 comment estimer \mathcal{K}_φ indépendamment de \mathcal{K} , et en extraire \mathcal{K}_{pin} .

4.1.3 Fraction clouée

Aux temps courts, avant la désorientation par diffusion thermique, on va considérer en première approximation que ce clouage en rotation est parfait (les molécules orientées restent immobiles, y compris en translation). On reviendra sur cette hypothèse dans la section 4.3. De plus, on fait l'hypothèse qu'orienter le dipôle optique du groupement azobenzène d'un chromophore revient à l'orienter tout entier, en négligeant d'éventuels mouvements du reste de la molécule. Dans le cadre de l'approximation (3.35), la fraction de chromophores clouées est donc x_{or} . Ainsi, on exprime la fraction totale de molécules clouées dans toute la matrice vitreuse comme :

$$c = p_{\text{chr}} x_{\text{or}}. \quad (4.6)$$

On gardera à l'esprit que cette expression surestime probablement la fraction de molécules clouées dans la matrice.

Si on veut pouvoir déterminer la fraction critique $c_K(T)$, il faut pouvoir varier c à température fixée. Pour cela, on va pouvoir changer le type d'illumination, la puissance lumineuse des pompes, et le taux de dopage en chromophore p_{chr} . L'impact de ces différentes conditions expérimentales sur c et \mathcal{K} (par le biais de x_{or} , x_{cis} , et τ_{spont}) sera évalué dans les sections 4.2 et 4.3.

4.2 Traitement des trois échantillons

Changer le dopage en chromophore est essentiel pour faire varier la fraction clouée. Cela implique de comparer plusieurs échantillons, et de comprendre comment l'état des chromophores et les sauts diélectriques varient avec p_{chr} . On va accompagner cette comparaison d'un récapitulatif des principales étapes nous permettant d'obtenir la fraction clouée c et le facteur de clouage \mathcal{K}_{pin} .

4.2.1 Données

Tout d'abord, on utilise la superposition des spectres diélectriques à l'équilibre dans le noir pour obtenir le temps τ_α de relaxation structurale (section 2.2). Ces spectres sont très similaires pour tous les dopages, comme on l'a vu sur la figure 3.2, mais on observe un décalage apparent de la température de transition, non monotone en p_{chr} (voir le tableau D.1).

Ensuite, par mesure de l'impédance de l'échantillon (section 2.1.2) et de l'absorbance (section 2.1.3), on obtient la susceptibilité diélectrique χ , la fraction x_{cis} d'isomères cis et le paramètre x_{or} d'orientation (section 2.3) en temps réel pendant qu'on illumine l'échantillon. Les mesures sont faites dans une variété de conditions expérimentales (température, puissance et longueur d'onde de pompe, dopage en chromophores). Comme changer de dopage nécessite de changer d'échantillon, il faut vérifier que notre analyse détaillée à $p_{\text{chr}} = 1\%$ faite dans les chapitres précédent est toujours juste pour 2 et 4%. Les différents paramètres expérimentaux nécessaires à la comparaisons entre échantillons sont disponibles dans l'annexe D.1.

La figure 4.1 présente la fraction x_{cis} de cis en régime photostationnaire à puissance fixée en faisant varier la température, et donc τ_α , pour nos trois échantillons à dopage $p_{\text{chr}} = 1, 2$ et 4% et deux types d'illumination. Les courbes $x_{\text{cis}}(\tau_\alpha, p_{\text{chr}})$ sont très similaires à un facteur près. On remarque que la fraction de cis diminue à fort dopage. De même, le temps caractéristique τ_{spont} d'isomérisations spontanée des cis, obtenu dans la section 3.2.2 et présenté sur la figure 4.2 suit une tendance identique pour nos trois échantillons, aussi à un facteur près, mais n'est pas monotone en p_{chr} . On propose dans l'annexe D.2) que ces préfacteurs baissent car les échantillons sont d'épaisseur finie. On verra dans la section 4.3 que le paramètre d'orientation dépend lui aussi de p_{chr} .

Si on regarde les sauts diélectriques, on remarque grâce à l'équation (3.24) que leur

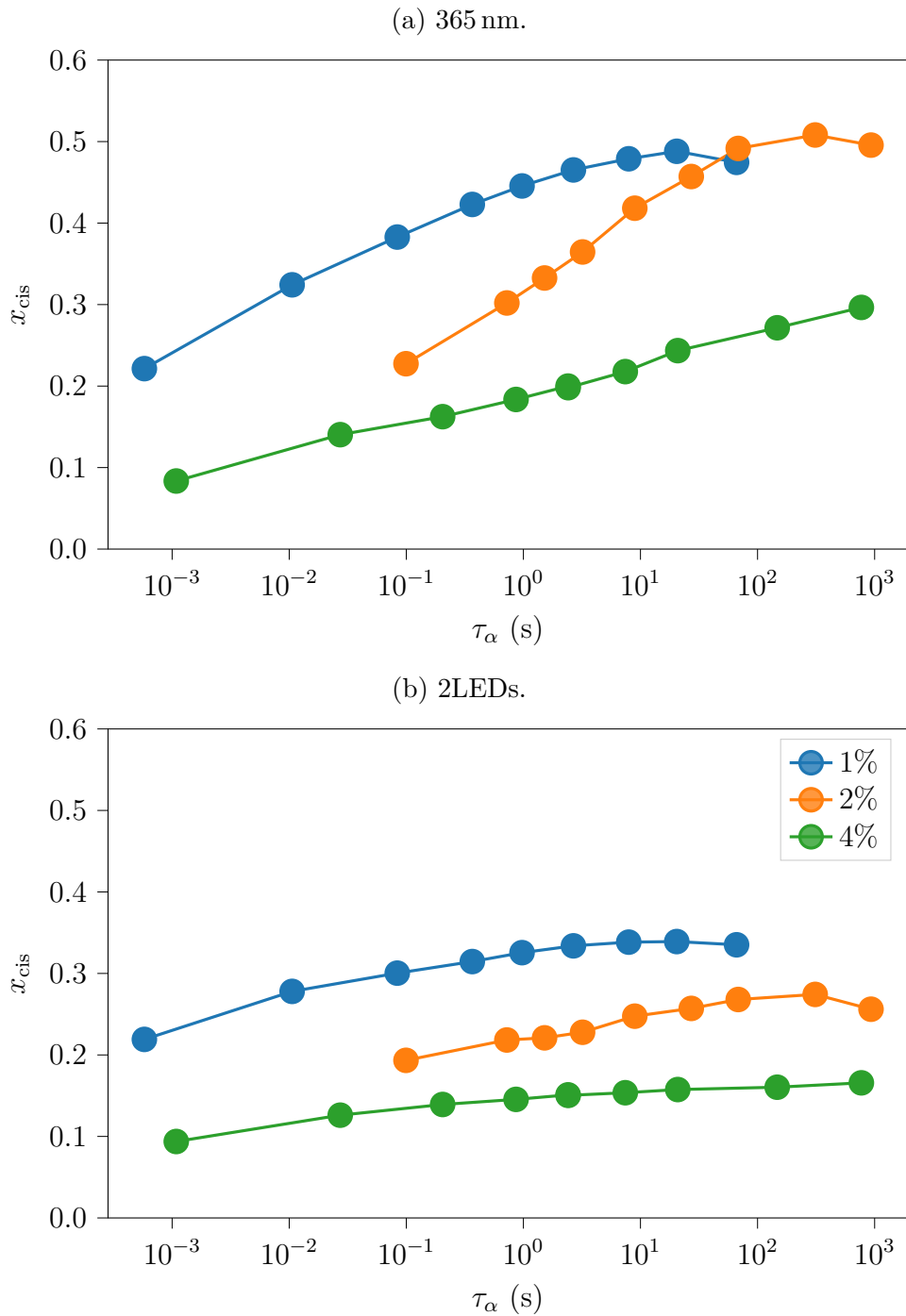


FIGURE 4.1 – Fraction de cis x_{cis} en fonction du temps de relaxation à l'équilibre τ_α à puissance maximale fixée pour différents dopages p_{chr} .

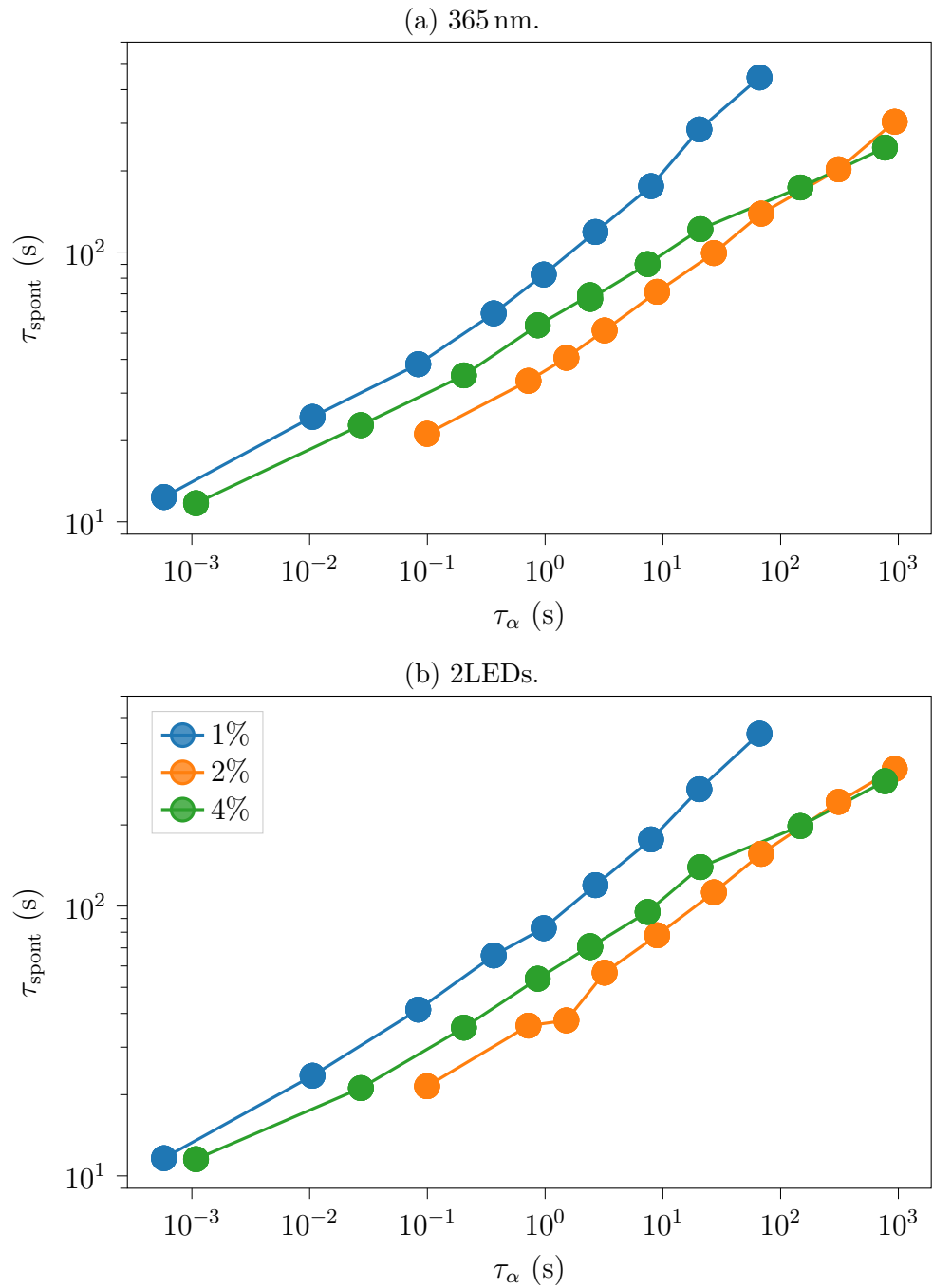


FIGURE 4.2 – Temps caractéristique τ_{spont} d'isomérisation spontanée des cis en fonction du temps de relaxation à l'équilibre τ_{α} à puissance maximale fixée pour différents dopages p_{chr} .

expression ne devrait dépendre du dopage p_{chr} que par le biais de $x_{\text{HD}} = N_{\text{HD}}p_{\text{chr}}$:

$$\begin{aligned} \delta [\chi'] &= N_{\text{HD}}p_{\text{chr}} \text{HN}(\omega\tau_{\text{HN}}) \left(\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}(1 - x_{\text{cis}})\delta'_{\text{trans}} + \Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}}x_{\text{cis}}\delta'_{\text{cis}} + x_{\text{cis}}(\Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{cis}} - \Delta\chi_{1, \text{HD}}^{\text{trans}}) \right) \\ &\propto p_{\text{chr}} . \end{aligned} \tag{4.7}$$

On peut voir sur la figure 4.3 que les sauts sont effectivement plus grands à plus haut dopage. Comme on peut le voir sur la figure 4.4, les courbes $\delta [\chi] / p_{\text{chr}}$ sont beaucoup plus proches. Cependant, elles ne sont pas superposées, car x_{cis} dépend aussi de p_{chr} .

4.2.2 Modèle

À partir de ces mesures, on peut utiliser les équations (3.26) et (3.35) pour remonter au facteur $\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\varphi} / \mathcal{K}_{\text{pin}}$ de décalage des barrières d'énergie libre lié à la photofluidisation (section 3.1.2.2) et au clouage (section 4.1). On présente sur la figure 4.5 le temps $\tau_{\alpha} / \mathcal{K}$ de relaxation de la matrice vitreuse après illumination en fonction du temps de relaxation à l'équilibre $\tau_{\alpha}(T)$, à puissance maximale fixée, pour nos trois échantillons. On observe que $\mathcal{K} \simeq 1$ à haute température et augmente jusqu'à $\mathcal{K} \sim 40$ à basse température. On vérifie bien ce qu'on a prouvé dans la section 2.4.3.3 : la matrice vitreuse est plus fluide après illumination qu'à l'équilibre. L'effet de la photofluidisation masque totalement l'effet du clouage.

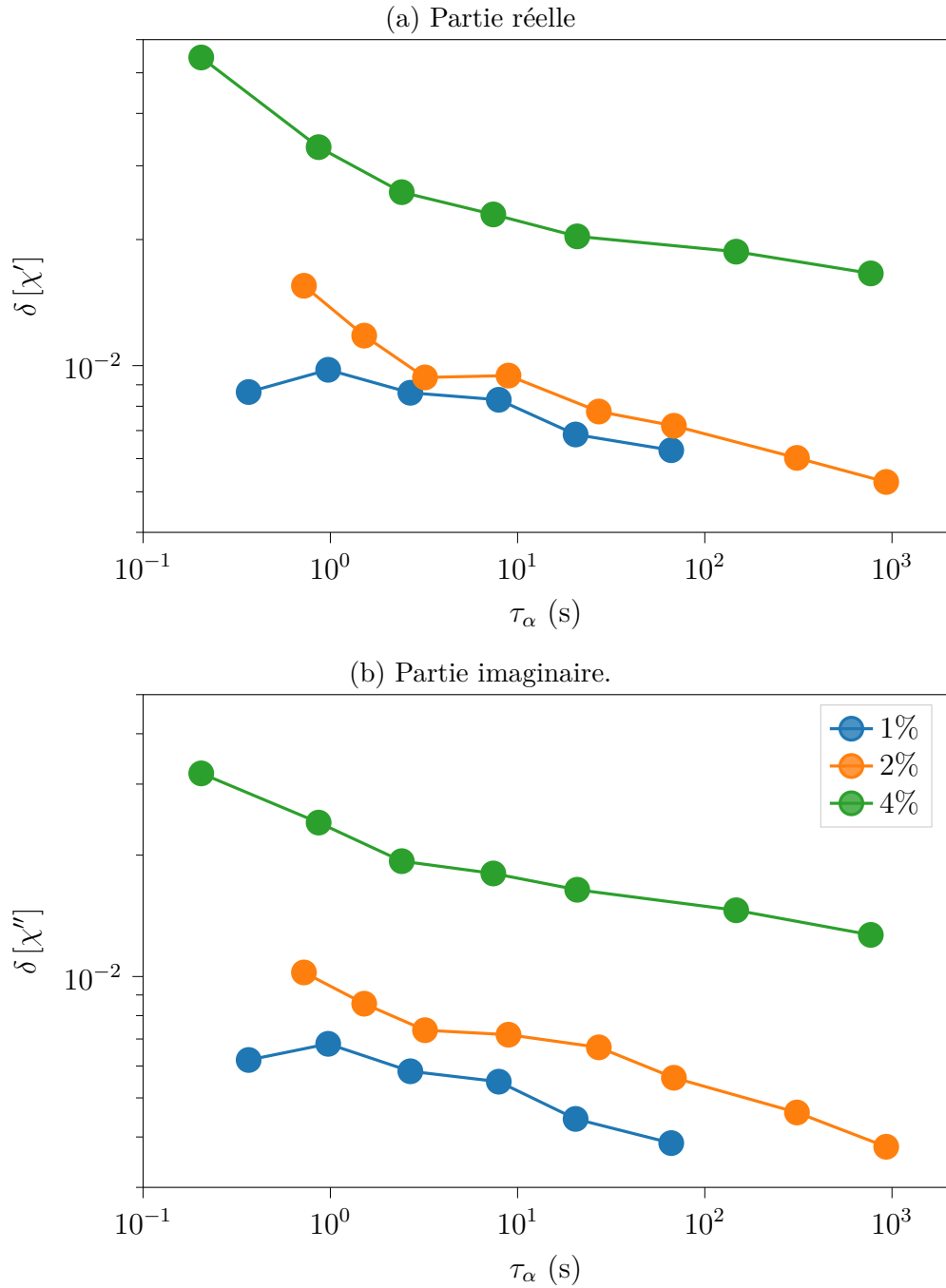


FIGURE 4.3 – Sauts diélectriques $\delta [\chi]$ en fonction du temps de relaxation à l'équilibre τ_α à puissance maximale fixée et 365 nm pour différents dopages p_{chr} .

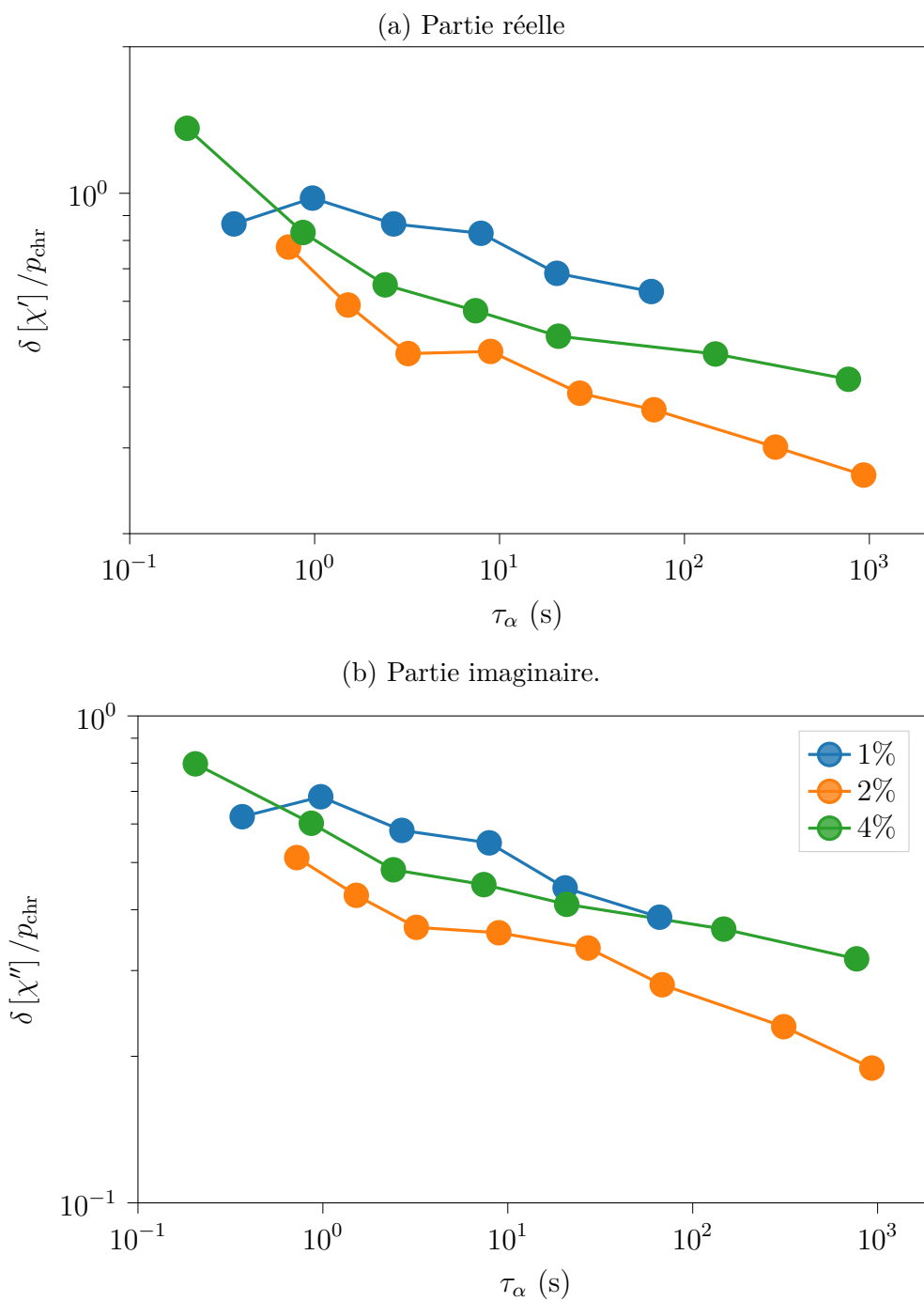


FIGURE 4.4 – Sauts diélectriques normalisés par le dopage $\delta[\chi]/p_{\text{chr}}$ en fonction du temps de relaxation à l'équilibre τ_α à puissance maximale fixée et 365 nm pour différents dopages p_{chr} .

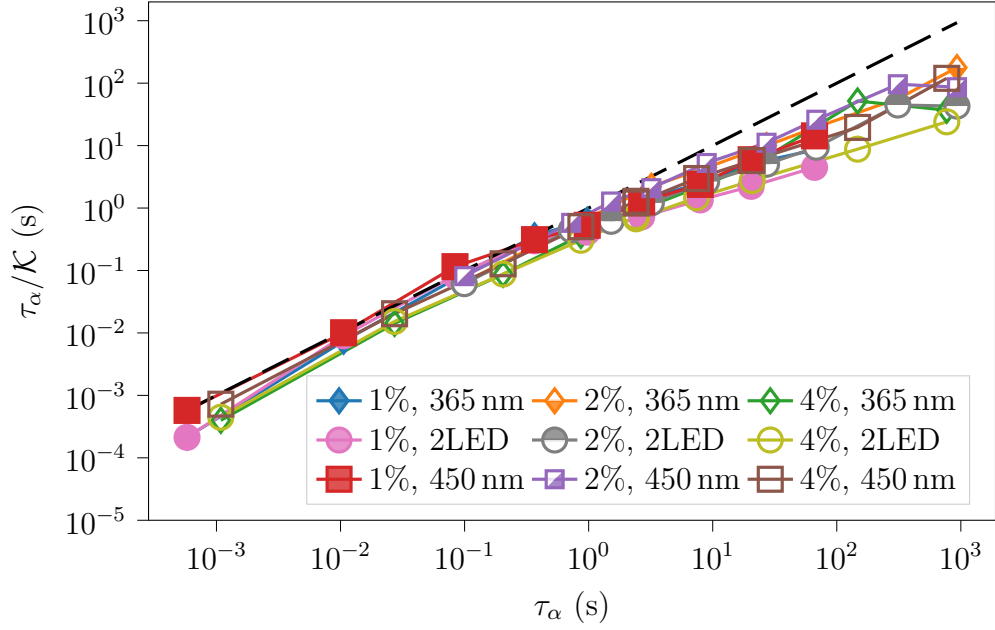


FIGURE 4.5 – Temps de relaxation après illumination τ_α/\mathcal{K} en fonction du temps de relaxation à l'équilibre τ_α (pointillés noirs) à puissance maximale fixée pour différents types d'illuminations et dopages. La matrice vitreuse est plus fluide qu'à l'équilibre.

4.3 Fraction clouée et persistance du clouage

On cherche à obtenir une grande quantité de chromophores qui restent orientés longtemps comparé à la relaxation vitreuse. La fraction clouée dépend du paramètre d'orientation x_{or} . On observe sur la figure 4.6 que x_{or} est similaire pour les échantillons à 1% et 2%, mais est beaucoup plus faible à 4%. Une explication basée sur la prise en compte de l'épaisseur de l'échantillon est proposée dans l'annexe D.2. Ainsi, contrairement à ce qu'on attendait, augmenter la fraction de chromophore p_{chr} ne permet pas forcément d'augmenter la fraction clouée.

Après arrêt de l'illumination, on propose que le clouage, s'il existe, persiste pendant un temps de l'ordre du temps caractéristique de désorientation (voir l'équation (3.44)) :

$$\tau_{\text{pin}} = \frac{\tau_{\text{or}}}{\beta_{\text{or}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{or}}}\right). \quad (4.8)$$

Pour savoir si le clouage est efficace, il faut comparer τ_{pin} au temps caractéristique de relaxation diélectrique de la matrice après illumination. En passant dans le domaine temporel par une transformée de Fourier, la réponse diélectrique $\chi(\omega)$ est presque une exponentielle étirée. Ses paramètres τ_{KWW} et β_{KWW} sont reliés aux paramètres de la loi Havriliak-Negami τ_α/\mathcal{K} , α et β . Une étude numérique par Alvarez et al. [113] nous donne :

$$\begin{aligned} \beta_{\text{KWW}} &= 0.425 \pm 0.005 \simeq \alpha\beta \\ \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\tau_{\text{HN}}/\mathcal{K}} &= 1.8 \pm 0.2, \end{aligned} \quad (4.9)$$

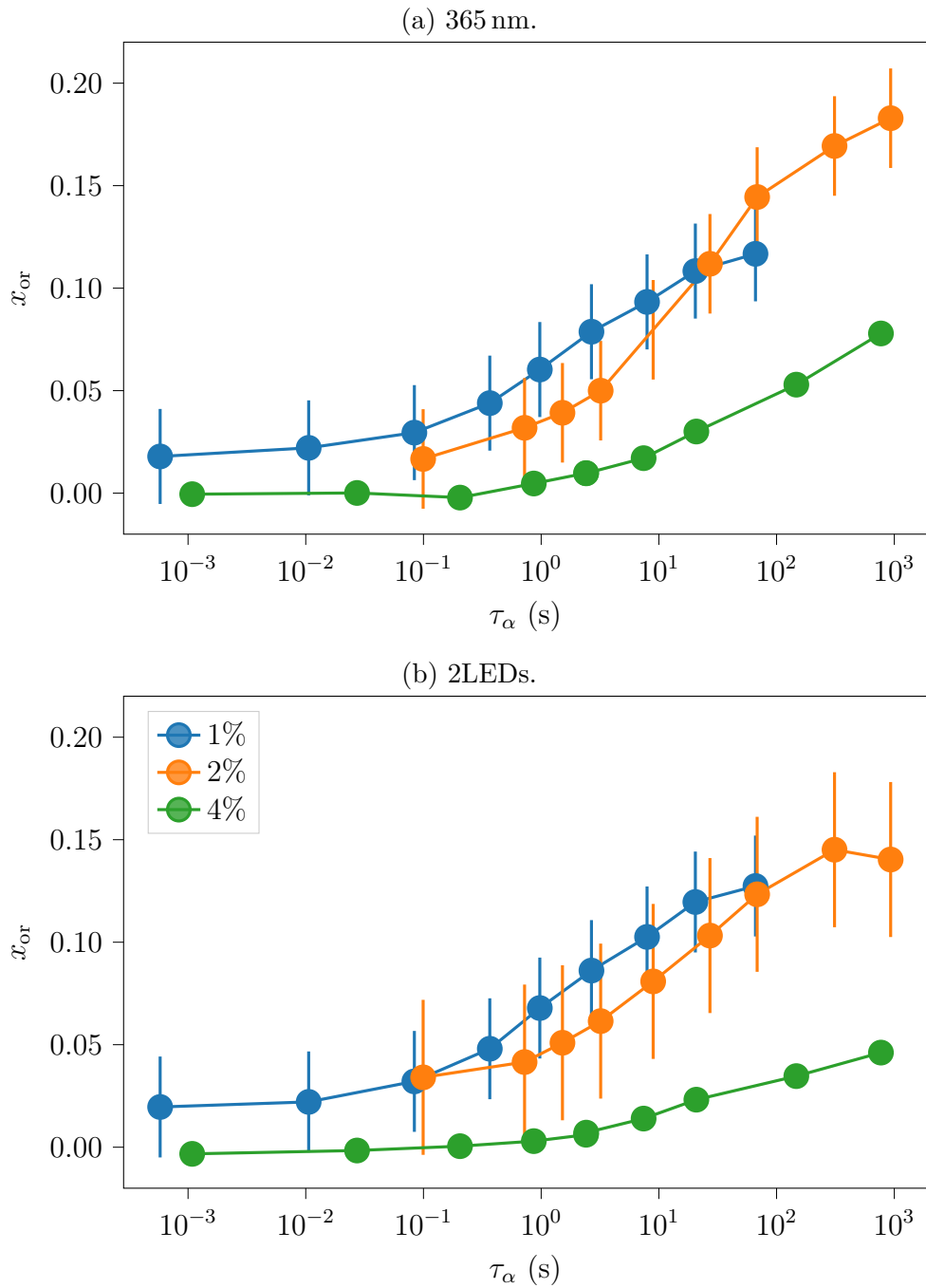


FIGURE 4.6 – Paramètre d’orientation x_{or} en fonction du temps de relaxation à l’équilibre τ_{α} à puissance maximale fixée pour différents dopages p_{chr} . On évalue l’erreur sur x_{or} comme sa valeur résiduelle aux plus hautes températures.

avec $\alpha = 0.66$, $\alpha\beta = 0.42$. Grâce à la relation (1.30) entre τ_{HN} et τ_{α} , on obtient donc :

$$\tau_{\text{relax}} = \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right) \simeq 3.0 \frac{\tau_{\alpha}}{\mathcal{K}}. \quad (4.10)$$

La persistance du clouage se traduit ainsi par la condition :

$$\tau_{\text{pin}} \gg \tau_{\text{relax}} \simeq 3 \frac{\tau_{\alpha}}{\mathcal{K}}. \quad (4.11)$$

On voit sur la figure 4.7 que cette condition est bien respectée : dans la plupart des cas, τ_{pin} est au moins deux fois plus grand que τ_{relax} (plus de 20 fois plus grand pour $p_{\text{chr}} = 1\%$). Cela confirme qu'on peut bien considérer l'orientation comme du clouage à l'échelle de quelques τ_{relax} , particulièrement pour l'échantillon à $p_{\text{chr}} = 1\%$. On note aussi que la pente de $\tau_{\text{pin}}(\tau_{\text{relax}})$ est proche de 1, ce qui est un signe du bon couplage de l'orientation avec la relaxation de la matrice après impression.

En changeant les conditions expérimentales, et notamment le dopage en chromophores, on peut faire varier $c = p_{\text{chr}}x_{\text{or}}$, et obtenir au maximum 0.3% de molécules clouées. La persistance du clouage après la fin de l'illumination est supérieur au temps de relaxation de la matrice, et on peut donc raisonnablement considérer que les chromophores orientés sont bien immobiles à cette échelle de temps. On remarque que, contrairement à nos attentes, il ne suffit pas d'augmenter le dopage en chromophore pour obtenir un meilleur clouage : l'échantillon à $p_{\text{chr}} = 2\%$ permet d'atteindre les plus hautes fractions clouées, la persistance de clouage la plus longue est obtenue pour $p_{\text{chr}} = 1\%$.

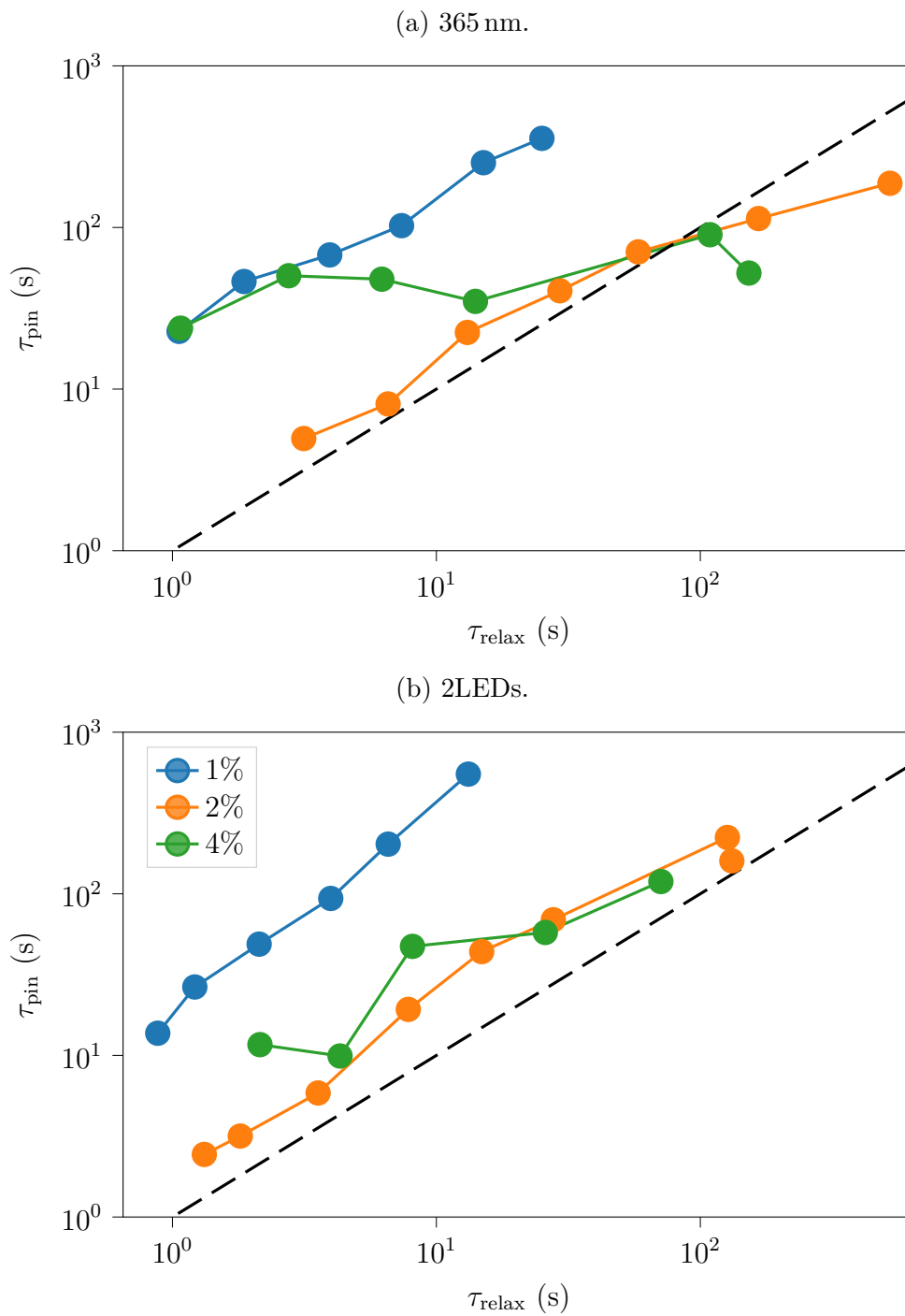


FIGURE 4.7 – Temps caractéristique τ_{pin} (l'équation (4.8)) de clouage en fonction du temps de relaxation τ_{relax} juste après extinction de la pompe (l'équation (4.10)), à puissance maximale fixée pour différents dopages p_{chr} . La droite pointillée correspond à τ_{relax} .

4.4 Estimation de \mathcal{K}_φ par la relaxation de l'orientation

On a vérifié que $c = x_{\text{or}}p_{\text{chr}}$ représente une fraction de molécules clouées sur des temps plus longs que le temps de relaxation de la matrice après la fin de l'illumination. On va proposer ici une méthode d'estimation de \mathcal{K}_φ , afin de retirer son effet prédominant sur le temps de relaxation, et obtenir l'effet du clouage seul. On suppose que le temps de persistance du clouage est affectée par la photofluidisation de la même manière que la relaxation vitreuse, c'est-à-dire par le biais de \mathcal{K}_φ :

$$\frac{\tau_{\text{pin}}}{\tau_{\text{pin}}^{\text{sans photoflu}}} = \frac{1}{\mathcal{K}_\varphi}. \quad (4.12)$$

On note que le temps caractéristique τ_{spont} lié aux isomérisations spontanées est grand devant τ_α dans le cas $T = 370 \text{ K}$ qu'on va étudier, et qu'on peut bien négliger son effet sur τ_{pin} .

On rassemble la puissance des pompes et de leur longueur d'onde en une seule quantité, le flux total d'isomérisation φ . Pour une seule pompe (une seule longueur d'onde), il s'écrit :

$$\varphi = x_{\text{cis}} \left\langle \frac{1}{\tau_{\text{isom, cis}}} + \frac{1}{\tau_{\text{spont, cis}}} \right\rangle_\theta + (1 - x_{\text{cis}}) \left\langle \frac{1}{\tau_{\text{isom, trans}}} \right\rangle_\theta. \quad (4.13)$$

Dans le cas où les 2 LEDs de pompe sont allumées, on ajoute simplement $\varphi(365 \text{ nm})$ et $\varphi(450 \text{ nm})$. Le flux est évalué grâce aux expressions (3.12) et (3.44) de τ_{isom} et τ_{spont} moyennées sur la distribution angulaire (3.15). Comme on peut voir sur la figure 4.8, τ_{pin} peut être ajusté par une loi de puissance en fonction de φ :

$$\frac{\tau_{\text{pin}}}{\tau_{\text{pin}}^*} = \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^\eta, \quad (4.14)$$

où $\tau_{\text{pin}}^* = \tau_{\text{pin}}(\varphi^*)$, avec φ^* un flux de référence. Comme cette expression diverge à flux nul, on ne se prononce pas sur sa validité aux flux inférieurs au flux expérimental minimum. On trouve un exposant η unique quel que soit le type d'illumination. En ajustant indépendamment $\tau_{\text{pin}}(\varphi)$ pour chaque p_{chr} , on trouve $\eta = 0.38$ à $p_{\text{chr}} = 1\%$, 0.44 à $p_{\text{chr}} = 2\%$ et 0.36 à $p_{\text{chr}} = 4\%$. On va utiliser cet ajustement de τ_{pin} pour réduire le bruit sur \mathcal{K}_φ :

$$\frac{\mathcal{K}_\varphi}{\mathcal{K}_\varphi^*} = \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^\eta. \quad (4.15)$$

On note cependant que nous n'avons pas de données à puissance variable à d'autres températures, et que nous n'avons donc pas accès à la dépendance de η en température. Cela nous oblige à rester à 370 K pour utiliser cet ajustement.

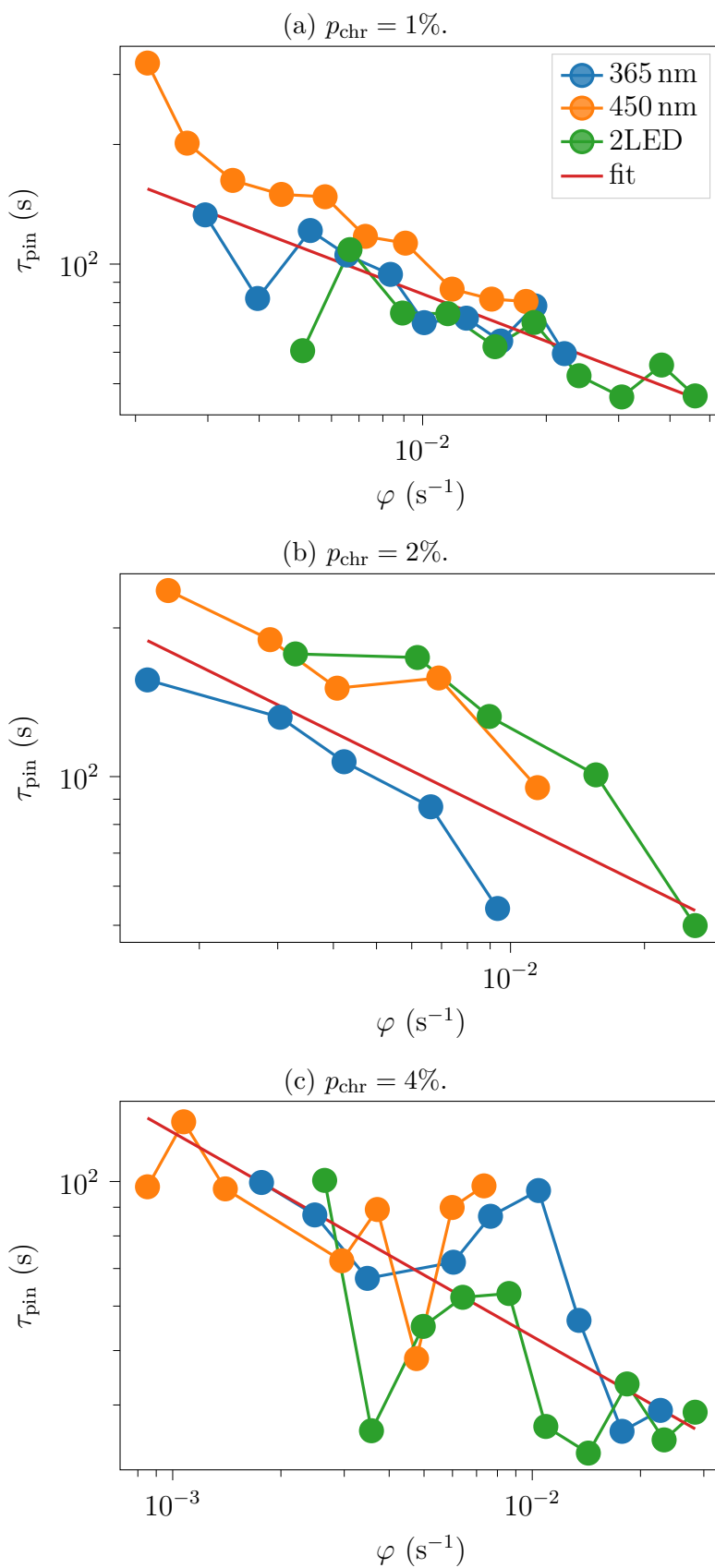


FIGURE 4.8 – Dépendance de τ_{pin} (l'équation (4.8)) avec le flux d'isomérisation φ (l'équation (4.13)) à $T = 370 \text{ K}$. L'ajustement par une loi de puissance (4.14) est tracé en rouge.

4.5 Augmentation du temps de relaxation avec la fraction clouée

Nous disposons de la valeur de $\mathcal{K} = \mathcal{K}_\varphi / \mathcal{K}_{\text{pin}}$ en appliquant les équations (3.26) et (3.35) aux sauts diélectriques mesurés, et d'un bon ajustement (4.15) de la photofluidisation \mathcal{K}_φ avec le flux d'isomérisation φ . On peut donc obtenir expérimentalement la valeur de :

$$\frac{\mathcal{K}_{\text{pin}}}{\mathcal{K}_{\text{pin}}^*} = \frac{\mathcal{K}^*}{\mathcal{K}} \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^\eta. \quad (4.16)$$

où on rappelle que \star indique qu'une quantité est prise à une valeur de flux φ^* de référence, fixée par l'ajustement de l'équation (4.14). On peut alors utiliser l'équation (4.2) pour en obtenir un ajustement :

$$\frac{\mathcal{K}_{\text{pin}}}{\mathcal{K}_{\text{pin}}^*} = \frac{1}{\mathcal{K}_{\text{pin}}^*} \frac{\tau_\alpha^{\text{pin}}(c)}{\tau_\alpha} = \frac{1}{\mathcal{K}_{\text{pin}}^*} \left(\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} \right) \left(\frac{c_K}{c_K - c} \right)^\Psi - 1. \quad (4.17)$$

L'ajustement de \mathcal{K}_{pin} par son expression théorique à $\Psi = 2$ fixé nous donne $\mathcal{K}_{\text{pin}}^*$ et c_K .

Sur la figure 4.9, on trace \mathcal{K}_{pin} , déterminé avec l'équation (4.16) et $\mathcal{K}_{\text{pin}}^*$, en fonction de la fraction clouée $c = x_{\text{or}} p_{\text{chr}}$, ainsi que son ajustement par l'équation (4.2) avec $\Psi = 2$. On y combine, à température $T = 370$ K fixée, des mesures à puissance lumineuse variable pour nos trois types d'illumination et pour nos trois concentrations de chromophores ($p_{\text{chr}} = 1, 2, 4\%$). Comme attendu, la valeur de \mathcal{K}_{pin} est bien supérieure à 1 et augmente avec la fraction clouée. L'ajustement est fait en imposant un poids sur \mathcal{K}_{pin} proportionnel à l'orientation x_{or} , car, bien que l'incertitude soit difficile à calculer précisément, on peut raisonnablement supposer qu'il est plus difficile de mesurer l'effet du clouage quand il y en a peu.

Les courbes aux différentes conditions expérimentales tombent assez bien sur l'ajustement, sauf pour $p_{\text{chr}} = 2\%$ où τ_α est un peu décalé par rapport aux deux autres échantillons (voir l'annexe D). Les fractions clouées que l'on mesure sont comparables aux résultats numériques de Kob et Coslovich [50] présentés sur la figure 1.15. Leur température de travail la plus basse correspond à $T = 470$ K (avec la correspondance $T_{\text{MCT}} = 5.2 = 530$ K) où la dynamique vitreuse simulée est deux fois plus lente ($\mathcal{K}_{\text{pin}} = 2$) pour une fraction clouée $c = 0.7\%$, contre $c = 0.12\%$ dans nos mesures faites à plus basse température ($T = 370$ K).

On peut aussi vérifier que nos valeurs de \mathcal{K}_{pin} ne sont pas compatibles avec l'effet de variation de volume des cis étudié dans la section 2.4.2.2. En effet, la variation de volume conduit à une variation de température équivalente $\Delta T \simeq -0.2$ K à 373.3 K, soit une variation de τ_α d'environ 9% (en utilisant l'ajustement par la loi VFT de la section 2.2.3). Cette variation est faible par rapport au clouage mesuré, surtout à grand c . Ces valeurs ne sont pas non plus compatible avec une modélisation sans corrélation entre molécules au delà des premiers voisins, comme dans les KCM. En effet, dans ce cas, le clouage d'une molécule ne peut au mieux que la figer elle et ses voisines (il y en a 6 en dimension 3). Cela nous donne une majoration de $\mathcal{K}_{\text{pin}}^{\text{KCM}} \leq 1 + 7c \leq 1.02$.

On note que quelle que soit la valeur de Ψ choisie entre 1 et 2, l'ajustement reste quasiment identique, avec une valeur fixe de $c_K / \Psi = 5.7 \cdot 10^{-2}$. On trouve donc une fraction

clouée critique $c_K(370\text{ K}) = 11.4\%$ ¹, ou moins si $\Psi < 2$. Elle est un peu inférieure au seuil de percolation (de l'ordre de 15%) et est probablement surestimée car notre clouage est imparfait, comme on l'a vu dans la section 4.1.3.

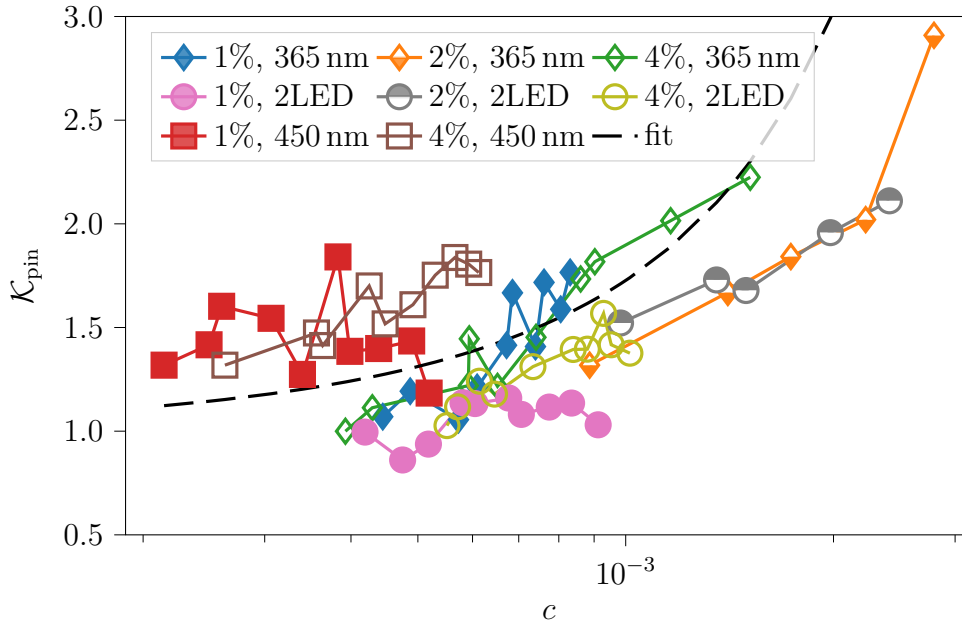


FIGURE 4.9 – Dépendance de l'effet du clouage $\mathcal{K}_{p,in}$ sur le temps de relaxation vitreuse avec la fraction clouée, ainsi que son ajustement par l'équation (4.2) avec $\Psi = 2$. On montre, à température $T = 370\text{ K}$ fixée, des mesures à puissance lumineuse variable pour trois types d'illumination et trois concentrations de chromophores ($p_{chr} = 1, 2, 4\%$). Les données à 450 nm de l'échantillon $p_{chr} = 2\%$ sont indisponibles. Le clouage ralentit la dynamique en accord avec les prédictions de RFOT, d'un facteur d'ordre 2 dans nos conditions expérimentales. L'ajustement avec l'équation (4.2) nous donne $c_K(370\text{ K}) = 11.4\%$ et $\mathcal{K}^* = 1.32$ pour $\Psi = 2$.

1. Avec des poids uniformes sur $\mathcal{K}_{p,in}$, on trouve des valeurs de $\mathcal{K}_{p,in}$ environ 15% plus grandes, et une fraction clouée critique de 22.0%.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le ralentissement de la dynamique vitreuse par le clouage aléatoire, qui est un test expérimental spécifique à la théorie RFOT. Pour cela, nous avons d'abord intégré l'effet du clouage aléatoire à notre modélisation, en définissant le facteur de clouage \mathcal{K}_{pin} et en prenant $c = x_{\text{or}}p_{\text{chr}}$ comme fraction clouée. Ensuite, nous avons comparé nos échantillons à 1, 2 et 4% en chromophores, étudiés dans le but d'explorer une plus grande gamme de fractions clouées, et nous avons extrait $\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\varphi}/\mathcal{K}_{\text{pin}}$ des données. La quantité de clouage et son temps de persistance ont été évalués, et le dopage le plus faible s'est révélé avoir la meilleure persistance de clouage. Enfin, nous avons estimé la valeur du facteur de photofluidisation \mathcal{K}_{φ} à partir des données optiques, ce qui nous a donné accès à l'effet du clouage seul. Le ralentissement mesuré de la dynamique vitreuse par le clouage aléatoire est compatible avec les prédictions théoriques de RFOT, avec une fraction clouée critique de 11.4% autour de T_g , probablement surestimée.

Conclusion

Let me explain. No, there is too much. Let me sum up.

Inigo Montoya

Dans cette thèse, nous avons cherché à discriminer expérimentalement entre différentes théories de la transition vitreuse, dont les principales, présentées dans le chapitre 1 sont les théories à contraintes cinétiques (KCM), la théorie de la frustration géométrique (FLD), et la théorie de la transition aléatoire du premier ordre (RFOT). Cette dernière prédit que le fait de clouer une fraction de molécules choisies au hasard dans une matrice vitreuse ralentirait fortement sa dynamique, et au delà d'une fraction clouée critique, on obtiendrait une phase de verre idéal thermodynamiquement stable. Ce clouage aléatoire, basé sur l'existence d'une longueur de corrélation statique (dite point-to-set) qui diverge à la transition, est l'un des rares tests expérimentaux spécifiques à une théorie des verres, avec la spectroscopie non linéaire.

Résultats

Pour observer le clouage, nous avons choisi une stratégie expérimentale basée sur l'orientation par illumination de chromophores dérivées d'azobenzène dilués dans une matrice vitreuse. L'orientation des chromophores est suivie par mesure de l'absorbance et de son anisotropie grâce à un montage pompe-sonde. Dans le même temps, la dynamique vitreuse est suivie par spectroscopie diélectrique. Dans le chapitre 2, nous avons montré que notre dispositif expérimental, amélioré depuis la thèse de Paul Datin, permet de mesurer précisément et en continu l'évolution du paramètre d'orientation x_{or} , de la fraction de x_{cis} et du temps de relaxation τ_α sous l'effet des isomérisations photo-induites des chromophores. Nous avons montré que les isomérisations et l'orientation sont bien en partie à l'origine des sauts diélectriques observés. L'effet global est, à l'inverse de celui du clouage, une accélération de la dynamique.

Pour mieux comprendre la relaxation vitreuse, nous avons développé dans le chapitre 3 un modèle empirique de la relaxation à l'échelle d'une hétérogénéité dynamique, permettant de prédire les sauts diélectriques à partir des données optiques et des spectres diélectriques à l'équilibre. Nous avons testé deux types de relaxation : une loi de Havriliak-Negami identique à celle de la réponse globale de la matrice, et une loi de Debye avec une distribution très hétérogène de temps de relaxation locaux. De plus, nous avons pris en compte dans la variation de τ_α sous illumination un forçage de la relaxation par les isomérisations, et un effet de photofluidisation basé sur des prédictions théoriques dans le cadre de RFOT. Ce

modèle reproduit correctement les sauts diélectriques mesurés, ce qui prouve l'effet central de la photofluidisation dans l'accélération de la dynamique. Nous avons aussi montré que notre stratégie expérimentale permet de discriminer entre les deux types de relaxation locale. Malheureusement, les conditions expérimentales étudiées ne sont pas adéquates pour que les sauts diélectriques mesurés puissent effectivement faire cette discrimination.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons déterminé l'effet du clouage aléatoire sur la dynamique vitreuse. Nous avons inclus l'effet du clouage \mathcal{K}_{pin} dans notre modélisation, et estimé le facteur de photofluidisation \mathcal{K}_{φ} grâce aux mesures optiques, et $\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\varphi}/\mathcal{K}_{\text{pin}}$ par les sauts diélectriques. La fraction clouée $c = x_{\text{or}}p_{\text{chr}}$ a été exprimée comme une proportion de molécules supposées parfaitement orientées dans la matrice. Une large gamme de c a été explorée en faisant varier la puissance de pompe (donc x_{or}) et le dopage p_{chr} , et on a montré que le clouage persiste sur des temps supérieurs au temps de relaxation vitreuse après illumination. Cela a amené à comparer différents échantillons à $p_{\text{chr}} = 1, 2$ et 4% en chromophores, qui ont confirmé les résultats présentés à $p_{\text{chr}} = 1\%$ uniquement dans les chapitres précédent (on note que les plus grandes fractions clouées et temps de persistance ne sont pas trouvés à grand dopage). Finalement, nous avons montré qu'augmenter la fraction clouée a pour effet de ralentir la dynamique vitreuse, en accord avec les prédictions théoriques de RFOT, et nous avons estimé à $T \simeq T_g$ la fraction clouée critique à $c_K = 5.7\%\Phi$, avec $\Phi \in [1, 2]$. Même à $\Phi = 2$, $c_K(T \simeq T_g)$ reste nettement inférieure au seuil de percolation.

Cette réalisation expérimentale de clouage aléatoire dans un verres structural, contrairement à [52, 53], est mieux comprise et maîtrisée que dans la thèse de Paul Datin [5], et permet de mesurer en temps réel le clouage et la dynamique vitreuse, contrairement à [3, 4]. Elle vient apporter un argument fort en faveur de la théorie RFOT, et de la croissance d'une longueur de corrélation statique à l'approche de la transition vitreuse.

Perspectives

Pour raffiner et compléter les résultats obtenus ici, je propose plusieurs pistes de travail :

- Des LEDs plus puissantes et plus d'échantillons à différents dopages permettraient d'élargir la gamme de fractions clouées explorées, ainsi que d'atteindre les conditions expérimentales nécessaires pour discriminer entre différentes lois de relaxation locale.
- Un meilleur contrôle de la température et de la fabrication (notamment de l'épaisseur) des échantillons rendrait leur comparaison plus facile, et améliorerait grandement la précision des résultats.
- Déjà disponibles mais non traitées par manque de temps, les données optiques et diélectriques aux premiers instants de l'illumination pourraient nous en apprendre plus sur la distribution d'orientation, et la dynamique des chromophores en rotation. Cela permettrait de faire moins d'hypothèses dans notre modélisation de la relaxation vitreuse.
- Les deux lois de relaxation locale testées dans cette thèse sont des cas extrêmes. D'une part, la loi de Debye est adaptée pour décrire des particules sans interaction mais probablement pas pour des liquides surfondus aux interactions complexes. D'autre part, l'hypothèse d'homogénéité des temps de relaxation qu'on a dû faire pour simplifier le calcul dans le cas Havriliak-Negami va totalement à l'encontre

de l'hétérogénéité de la dynamique vitreuse. Il serait souhaitable de tester des cas intermédiaires, relativement complexes et hétérogènes à la fois.

- Si on arrivait à supprimer l'orientation pendant l'illumination, les effets autres que le clouage à l'origine des sauts diélectriques pourraient être mesurés directement, au lieu d'être modélisés/calculés, notamment la photofluidisation. On propose dans l'annexe E un montage à deux faisceaux pompe non polarisés arrivant avec des angles d'incidence différents sur l'échantillon, ce qui permettrait d'interagir avec tous les chromophores, quelle que soit leur orientation. On pourrait ainsi comparer directement des mesures avec et sans orientation. Cette expérience, dont le matériel est déjà acheté, n'a malheureusement pas pu être montée pendant ma thèse.

De plus, il reste intéressant de proposer d'autres expériences de clouage dans des verres structuraux différents, notamment pour s'affranchir la photofluidisation. Enfin, il serait souhaitable que des prédictions sur le clouage aléatoire soient faites dans d'autres cadres théoriques, particulièrement les KCM. La discussion autour des résultats expérimentaux n'en serait que plus riche.

Annexes

Échantillon

A.1 Épaisseur de matériau sondée par les électrodes

On souhaite trouver l'épaisseur typique de matériau sondé par nos électrodes interdigitées. Pour cela, on va se mettre dans une géométrie simple en deux dimensions : un peigne avec un nombre infini de dents espacées de ℓ , d'épaisseur nulle, de longueur L_y et de largeur $w = \ell$, illustrée sur la figure A.1. Une dent sur deux est de charge totale $+q$, et l'autre $-q$. Une coupe dans le plan (\vec{x}, \vec{z}) est présentée sur la figure 2.4. L'origine est placée sur la surface du peigne au centre d'une dent chargée positivement. Calculons le potentiel électrique $V(z)$ au dessus de cette dent.

Très proche de la surface, $V(z)$ n'est pas influencé par les autres dents, et peut être approximé par le potentiel au voisinage d'un plan infini chargé :

$$V(z) = \frac{qz}{2\epsilon_0 w L_y}. \quad (\text{A.1})$$

Au contraire, très loin de la surface, on ressent l'influence de toutes les électrodes mais on peut négliger leur largeur. Le potentiel associé à la dent n est, pour $w = \ell$:

$$\begin{aligned} V_n(z) &= \frac{(-1)^n q}{4\pi\epsilon_0 L_y} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \frac{1}{\sqrt{y^2 + z^2 + (2n\ell)^2}} dy \\ &= \frac{(-1)^n q}{4\pi\epsilon_0 L_y} (\operatorname{argsh}(c/\sqrt{n^2 + \tilde{z}^2}) - \operatorname{argsh}(-c/\sqrt{n^2 + \tilde{z}^2})) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

avec argsh la réciproque du sinus hyperbolique, $\tilde{z} = z/2\ell$ et $c = L_y/4\ell = 250$. Le potentiel total vaut donc :

$$V(z) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 L_y} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n (\operatorname{argsh}(c/\sqrt{n^2 + \tilde{z}^2}) - \operatorname{argsh}(-c/\sqrt{n^2 + \tilde{z}^2})). \quad (\text{A.3})$$

Avec une résolution numérique, on trouve que l'intersection entre ces deux régimes se situe en $z \simeq 23\ell$. Cela signifie que pour $z > 23\ell/2$, l'influence des dents voisines devient importante, et le potentiel décroît fortement. Donc c'est à cette altitude typique que les lignes de champs doivent se courber. Ce calcul approché ne donne pas une valeur exacte de l'épaisseur sondée mais prouve donc bien que c'est la largeur des dents et l'espacement entre elles qui pilotent cette épaisseur.

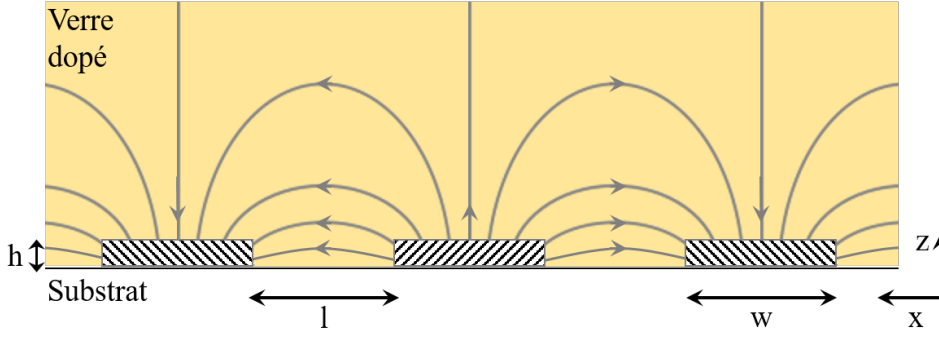


FIGURE A.1 – Schéma des lignes de champs au voisinage des dents du peigne, qu'on suppose d'épaisseur h nulle ici. La hauteur typique à laquelle les lignes de champs se courbent vers les dents voisines est de l'ordre de 20ℓ (l'espacement entre 2 dents).

A.2 Facteur de forme

Pour nos deux électrodes entrecroisées, chacune contenant $N_d = 438$ dents, de largeur $w_d = 4\ \mu\text{m}$, de longueur $L_d = 4\ \text{mm}$, et un espacement inter-dents $\ell = 4\ \mu\text{m}$, on obtient un facteur de forme [114] :

$$\mathcal{L} = N_d L_d \frac{\mathcal{K}\left(\sin\left[\frac{q_0 \ell}{2}\right]\right)}{\mathcal{K}\left(\cos\left[\frac{q_0 \ell}{2}\right]\right)} \quad \text{avec} \quad q_0 = \frac{\pi}{w_d + \ell} \quad (\text{A.4})$$

où le rapport des intégrales elliptiques du premier type $\mathcal{K}(x)$ vaut 1 ici car $w_d = \ell$ donne $q_0 \ell / 2 = \pi/4$. On obtient donc $\mathcal{L} = N_d L_d$. Dans le cas idéal où les électrodes n'auraient aucun défaut de fabrication et où le verre dopé les recouvrirait totalement, $\mathcal{L}_{\text{idéal}} = 1.75\ \text{m}$.

Avant le dépôt du verre dopé, comme $\epsilon_v = \epsilon_{\text{air}} \simeq 1$ et $\epsilon_{\text{su}} \simeq 5.3$, nous attendons une capacité $C_{m,\text{ini}} = 97.7\ \text{pF}$ pour des électrodes idéales. En pratique, nous mesurons $C_{m,\text{ini}} \simeq 84\ \text{pF}$, ce qui montre que 14% de la surface est inactive. Nous attribuons cette différence à une petite proportion de dents endommagées à cause de quelques défauts locaux incontrôlés dans le processus de photolithographie. Par conséquent, on utilise une valeur de \mathcal{L} 14% plus petite que dans le cas idéal, c'est-à-dire $\mathcal{L} = 1.51\ \text{m}$.

A.3 Synthèse du verre et des chromophores

On choisit le 2-méthylamino-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine (figure 2.2), connu pour être un liquide vitrifiable organique très stable [99, 100]. Il a également été démontré que le 2-méthylamino-4-mexylamino-6-R-(amino)-1,3,5-triazine, avec R appartenant à une large classe de groupements chimiques, conserve sa capacité de formation de verre grâce à un réseau de liaisons hydrogène favorable [115]. Nous avons choisi pour R un groupement azobenzène. L'un des avantages de cette structure est qu'elle peut être synthétisée à partir de la trichlorotriazine par substitutions aromatiques nucléophiles successives des groupes chlorés. En effet, la réactivité diminue par étapes, ce qui permet une chimiosélectivité en fonction de la température de chaque étape. Expérimentalement, nous avons utilisé une procédure simple et "verte" dans laquelle les seuls solvants sont l'eau et l'acide

acétique [116] (figure A.2). La méthylamine, puis 2 équivalents de mexylamine (pour meta-xylylamine), ou de la mexylamine puis de l'aminobenzène donnent notre verre organique ou l'analogue optiquement actif, respectivement. La fraction molaire appropriée dans le mélange a été obtenue en mélangeant des solutions pures de chaque composé dans du tertibutanol dans les proportions requises et en lyophilisant la solution obtenue pour obtenir une poudre légèrement jaune.

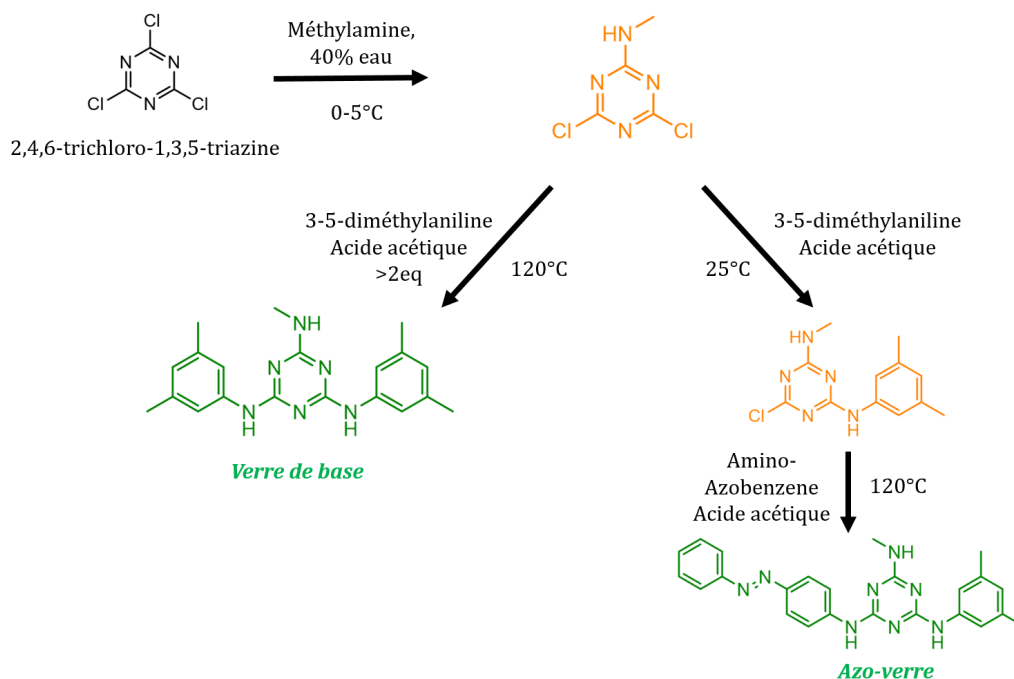


FIGURE A.2 – Schéma de la synthèse du verre de base et de son dérivé azo, en vert sur le schéma. Les molécules en orange sont des intermédiaires de réaction. Le précurseur, en noir, est la trichlorotriazine. Tiré de [5].

Traitement des données optiques

B.1 De la sortie des spectromètres à l'absorbance

Chaque spectromètre collecte les photons entrants et les trie avec une résolution de 0.4 nm. Les signaux de sortie des spectromètres, donnés en nombre de coups, sont moyennés sur 1 s. Avant tout traitement, nous soustrayons aux données brutes le bruit électronique des spectromètres et de la chaîne d'acquisition. Celui-ci est mesuré dans les mêmes circonstances sauf qu'un obturateur a été fermé juste devant chaque spectromètre. Une fois cette correction effectuée, nous appelons $N_e(\lambda)$ -respectivement $N_c(\lambda)$ - le nombre de photons résultant correspondant au spectromètre placé après l'échantillon -respectivement dans la partie contrôle du montage-.

Avant de placer l'échantillon de verre sur la plaque chauffante, nous calibrons optiquement notre installation. Pour ce faire, au lieu d'un échantillon de verre dopé à l'azo, nous plaçons un substrat (avec ses électrodes en ITO), nous allumons la LED sonde et enregistrons $N_e(\lambda)$ et $N_c(\lambda)$ -. On obtient ainsi le coefficient de partage \hat{k} :

$$\hat{k}_{\text{sonde}}(\lambda, \Psi_0) = \left(\frac{N_e(\lambda, \Psi_0)}{N_c(\lambda)} \right)_{\text{sonde}} \quad (\text{B.1})$$

où l'indice "sonde" souligne que pendant cette partie de l'étalonnage, seule la LED sonde est allumée. Nous rappelons que Ψ_0 est l'angle entre l'axe du polariseur placé après l'échantillon et l'axe \vec{x} de référence le long duquel le faisceau de pompe sera polarisé. Le facteur \hat{k} tient compte des contributions de plusieurs éléments : la séparatrice qui partage le faisceau en deux voies ("échantillon" et "contrôle"), le substrat et les électrodes qui réfléchissent et absorbent faiblement la lumière, les filtre passe-bande qui absorbent légèrement, le polariseur devant le spectromètre échantillon et la densité optique devant le spectromètre contrôle... Autrement dit, il comptabilise tous les effets optiques déjà présents avant de rajouter le film de verre dopé sur les électrodes. On a amélioré la mesure de \hat{k}_{sonde} depuis la thèse de Paul Datin, notamment car le réglage des polariseurs est plus reproductible, et on utilise le substrat avec les électrodes pour la calibration et pas seulement une lame de verre.

Nous remplaçons ensuite le substrat de verre par l'échantillon. Grâce à l'étape de calibration, nous savons à tout instant t que la puissance optique de la sonde éclairant l'échantillon est $N_c(t, \lambda) \hat{k}_{\text{sonde}}(\lambda, \Psi_0)$. La puissance optique transmise par l'échantillon

étant $N_e(t, \lambda, \Psi_0)$, nous mesurons son absorbance :

$$A(\lambda, \Psi_0, t) = -\log_{10} \left(\frac{N_e(t, \lambda, \Psi_0)}{N_c(t, \lambda) \hat{k}_{\text{sonde}}(\lambda, \Psi_0)} \right). \quad (\text{B.2})$$

Cela permet d'obtenir l'absorbance avant et après l'illumination de l'échantillon par le faisceau de pompe. Nous mesurons l'absorbance à 402.5 nm, qui correspond en pratique à une moyenne des signaux optiques dans [402 nm, 403 nm]. Cette longueur d'onde est choisie pour maximiser le rapport signal sur bruit tout en éliminant au mieux les photons de pompe résiduels.

En effet, maintenant qu'il est possible de faire des mesures pendant l'illumination, nous devons tenir compte du fait que certains photons du faisceau de pompe atteignent aussi les deux spectromètres. Pour minimiser cet effet, nous installons un filtre coupe-bande (NF405 – 13, Thorlabs, FWHM= 13 nm) juste avant le polariseur du faisceau de pompe qui coupe fortement la pompe dans une gamme spectrale centrée autour de 405 nm. Nous plaçons aussi devant chaque spectromètre un filtre passe-bande (FB405 – 10, Thorlabs, FWHM = 10 nm) qui absorbe fortement hors de la gamme spectrale centrée autour de 405 nm. Cela empêche les deux spectromètres d'être saturés dans les gammes [360 nm, 380 nm] et [430 nm, 460 nm] où nos LED pompe sont les plus intenses. Enfin, nous procédons à un deuxième étalonnage avec la LED pompe allumée (et la sonde éteinte) pour tenir compte correctement de la variation $dN_c(\lambda)$ de photons collectés par le spectromètre de contrôle causée par la pompe. Nous obtenons donc une mesure du coefficient de partage $\hat{k}_{\text{pompe}}(\lambda, \Psi_0)$ de manière similaire celui de la sonde. Ensuite, il suffit de remplacer N_c par sa valeur corrigée $N_{c,\text{corr}}$ dans l'équation (B.2), avec :

$$N_{c,\text{corr}}(t, \lambda) = N_c(t, \lambda) + dN_c(t, \lambda) \left(\frac{\hat{k}_{\text{pompe}}(\lambda, \Psi_0)}{\hat{k}_{\text{sonde}}(\lambda, \Psi_0)} - 1 \right). \quad (\text{B.3})$$

Pour comprendre cette relation, prenons le cas particulier dans lequel les coefficients de partage seraient identiques pour la pompe et la sonde. Dans ce cas, $N_{c,\text{corr}} = N_c$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de correction à appliquer, parce que le faisceau de pompe suit exactement le même chemin optique que la sonde. De plus, le signe de la correction dépend des valeurs relatives de \hat{k}_{pompe} et \hat{k}_{sonde} . Si $\hat{k}_{\text{pompe}} > \hat{k}_{\text{sonde}}$, les photons de pompe augmentent la puissance entrante sur l'échantillon, qui doit augmenter de N_c pour éviter une variation artificielle de A (et vice-versa pour $\hat{k}_{\text{pompe}} < \hat{k}_{\text{sonde}}$). Les valeurs des coefficients de partage mesurés à 402.5 nm en fonction de Ψ_0 sont représentés sur la figure B.1. On peut voir que pour $\Psi_0 = 0^\circ$, la correction augmente N_c , alors que c'est l'inverse pour $\Psi_0 = 90^\circ$.

On peut conclure que les équations (B.1) à (B.3) et les données de la figure B.1 permettent de mesurer en continu l'absorbance dans notre expérience, comme illustré sur la figure 2.10.

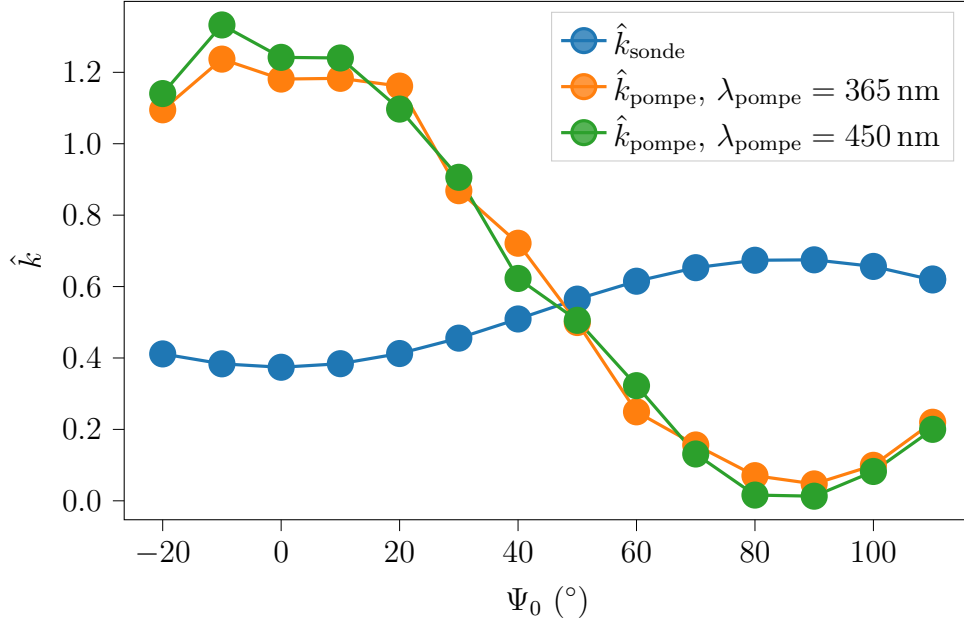


FIGURE B.1 – Coefficients de partage \hat{k}_{sonde} et \hat{k}_{pompe} à $\lambda_{\text{sonde}} = 402.5 \text{ nm}$ en fonction de l'angle Ψ_0 entre la polarisation de la pompe et celle de la sonde, pour l'échantillon à $p_{\text{chr}} = 1\%$.

B.2 De l'absorbance à x_{cis} et x_{or}

B.2.1 Population trans unique

Considérons un faisceau sonde d'intensité I_0 et de surface \mathcal{S} , polarisée le long de \vec{p} , et se propageant le long de \vec{z} . Nous écrivons ici l'intensité transmise par un échantillon d'épaisseur h et de surface S situé entre $z = 0$ et $z = h$. L'échantillon est supposé homogène dans les directions \vec{x} et \vec{y} , et a une densité moléculaire ϕ constante le long de \vec{z} . Il y a donc $dN = \phi S dz$ molécules entre z et $z + dz$. Nous supposons que toutes les molécules absorbent des photons puisque $S < \mathcal{S}$.

Nous écrivons l'absorption totale par l'échantillon à partir de la probabilité individuelle $p(\vec{p}, \vec{m}) = K(\vec{p} \cdot \vec{m})^2$ d'absorption par chaque molécule de moment dipolaire de transition \vec{m} , en intégrant à la fois la distribution des orientations $\mathcal{O}(\vec{m})$ de N molécules et l'état de polarisation $\mathcal{P}(\vec{p})$ du faisceau sonde :

$$I(z + dz) - I(z) = KI(z)dz\phi \iint \mathcal{O}(\vec{m})\mathcal{P}(\vec{p})(\vec{p} \cdot \vec{m})^2 d\vec{p}d\vec{m} \quad (\text{B.4})$$

où nous supposons que les distributions d'orientation et de polarisation sont indépendantes de la profondeur z dans l'échantillon. L'intégration de l'équation différentielle (B.4) conduit à la loi de Beer-Lambert habituelle avec un coefficient d'extinction linéaire explicite indépendant de z :

$$-\ln \frac{I(h)}{I(0)} = K\phi \iint \mathcal{O}(\vec{m})\mathcal{P}(\vec{p})(\vec{p} \cdot \vec{m})^2 d\vec{p}d\vec{m}. \quad (\text{B.5})$$

Dans ce qui suit, nous utiliserons la définition courante de l'absorbance :

$$A = -\ln 10 \frac{I(h)}{I(0)} \quad (\text{B.6})$$

Cela introduit un facteur $\ln 10$ dans l'équation (B.5) qui disparaît vite car on utilise des rapports d'absorbance.

Pour faciliter le calcul, on va projeter les fonctions de la partie droite de l'équation (B.5) sur une base d'harmoniques sphériques $\{Y_l^m(\vec{r})\}$ avec une direction privilégiée \vec{k}_0 bien choisie. Pour éviter des préfacteurs de normalisation encombrants, nous utilisons comme produit scalaire l'intégrale sur la sphère de surface unitaire (et non de rayon unitaire) :

$$\langle f|g \rangle = \int \bar{f}(\vec{k})g(\vec{k})d\vec{k} = \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \bar{f}(\theta, \phi)g(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{B.7})$$

où \bar{f} est le conjugué complexe de f . Cette convention permet d'avoir la valeur intuitive $\mathcal{O}(\vec{m}) = 1$ pour une distribution isotrope en plus d'une normalisation $\langle f|f \rangle = 1$. De la même manière, nous choisissons les harmoniques sphériques normalisées sur la sphère de surface unitaire :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{B.8})$$

où $\{P_l^m\}$ sont les polynômes de Legendre associés, et (θ, φ) sont l'angle polaire et l'azimut définis par rapport à la direction principale \vec{k}_0 des harmoniques.

Enfin, nous choisissons \vec{k}_0 en fonction de la symétrie de l'expérience. Si le faisceau de la pompe est linéairement polarisé le long de \vec{p}_0 , les molécules ont tendance à s'aligner perpendiculairement à \vec{p}_0 , et la direction principale des harmoniques devrait être $\vec{k}_0 = \vec{p}_0$. Si le faisceau de pompe est non polarisé et se propage le long de \vec{z} , les molécules ont tendance à s'aligner le long de \vec{z} et la direction principale doit être $\vec{k}_0 = \vec{z}$. Ce choix permet de conserver la symétrie de révolution autour de l'axe principal des harmoniques. \mathcal{O} et \mathcal{P} n'ont plus que des composantes le long de $\{Y_l^0(\vec{k}) = \sqrt{(2l+1)}P_l^0(\vec{k} \cdot \vec{k}_0)\}$ et se développent sous la forme suivante :

$$\mathcal{F} = \sum_l \langle \bar{Y}_l^0 | \mathcal{F} \rangle Y_l^0 \quad (\text{B.9})$$

avec $\mathcal{F} = \{\mathcal{O}, \mathcal{P}\}$. Le développement du produit scalaire $(\vec{p} \cdot \vec{m})^2$ dans l'équation (B.5) s'écrit à partir de $(\vec{p} \cdot \vec{m})^2 = \frac{1}{3}(2P_2^0(\vec{p} \cdot \vec{m}) + 1)$ et du théorème d'addition :

$$P_2^0(\vec{p} \cdot \vec{m}) = \frac{1}{5} \sum_{m'=-2}^2 Y_2^{m'}(\vec{p}) \bar{Y}_2^{m'}(\vec{m}). \quad (\text{B.10})$$

En combinant ces développements, l'équation (B.5) devient :

$$-\ln \frac{I(h)}{I(0)} = \frac{K\phi h}{3} \left(1 + \frac{2}{5} \langle \mathcal{O} | Y_2^0 \rangle \langle \mathcal{P} | Y_2^0 \rangle \right) \quad (\text{B.11})$$

où nous avons utilisé la relation d'orthogonalité :

$$\langle Y_{l'}^{m'} | Y_l^m \rangle = \delta_{m,m'} \delta_{l,l'}. \quad (\text{B.12})$$

Selon notre définition, K est une caractéristique de la molécule, indépendante des distributions de molécules et de la polarisation. Elle est évaluée à l'équilibre sans pompage optique dans les mêmes conditions expérimentales. Dans ce cas, la distribution des groupements azobenzènes est isotrope, $\mathcal{O} \propto Y_0^0$ est une constante, donc $\langle \mathcal{O} | Y_2^0 \rangle = 0$. Cela donne :

$$\frac{A}{A_{\text{iso}}} = 1 + \frac{2}{5} \langle \mathcal{O} | Y_2^0 \rangle \langle \mathcal{P} | Y_2^0 \rangle \quad (\text{B.13})$$

où nous rappelons que :

$$\langle g | Y_2^0 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(3 \int \bar{g}(\vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{k}_0)^2 d\vec{k} - 1 \right) \quad (\text{B.14})$$

De manière équivalente, nous utilisons la définition courante du paramètre d'ordre d'orientation d'une distribution à valeur réelle :

$$S(\mathcal{F}) = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{1}{\sqrt{5}} \langle \mathcal{F} | Y_2^0 \rangle \quad (\text{B.15})$$

ce qui conduit finalement à :

$$\frac{A}{A_{\text{iso}}} = 1 + 2S(\mathcal{O})S(\mathcal{P}). \quad (\text{B.16})$$

Par conséquent, d'après l'équation (B.16), le rapport d'absorbance A/A_{iso} et la projection de la distribution d'orientation $S(\mathcal{O})$ sont liés par un facteur géométrique $S(\mathcal{P})$ qui ne dépend que de l'état de polarisation des faisceaux de la pompe et de la sonde (voir le tableau B.1). Pour évaluer A/A_{iso} , en particulier dans des géométries non triviales, rappelons quelques valeurs intermédiaires du paramètre d'ordre $S(\mathcal{F})$ pour une distribution \mathcal{F} dont l'axe de révolution \vec{k}'_0 peut être différent de l'axe principal des harmoniques sphériques \vec{k}_0 :

- Distribution isotrope : $\mathcal{F} = Y_0^0$ et $S(\mathcal{F}) = \frac{1}{\sqrt{5}} \langle \mathcal{F} | Y_2^0 \rangle = 0$
- Distribution parfaitement alignée sur l'axe \vec{k}_0 : $\mathcal{F}(\vec{k}) = (\delta(\vec{k} - \vec{k}_0) + \delta(\vec{k} + \vec{k}_0))/2$ et $S(\mathcal{F}) = 1$.
- Distribution isotrope dans le plan perpendiculaire à \vec{k}_0 : $\mathcal{F}(\vec{k}) = \delta(\vec{k} \cdot \vec{k}_0) / \int \delta(\vec{k} \cdot \vec{k}_0) d\vec{k}$ et $S(\mathcal{F}) = -1/2$
- Lorsque l'axe de symétrie k'_0 de la distribution n'est pas celui des harmoniques sphériques, on utilise $S(\mathcal{F}) = S'(\mathcal{F})(3(\vec{k}_0 \cdot \vec{k}'_0)^2 - 1)/2$, où $S'(\mathcal{F})$ est le paramètre d'ordre calculé le long de k'_0 .

En combinant ces différentes expressions avec l'équation (B.16), nous retrouvons toutes les valeurs A/A_{iso} pour différentes configurations pompe/sonde (tableau B.1). Elles sont en particulier cohérentes avec quelques cas limites bien connus où les molécules sont idéalement orientées :

- pour une distribution isotrope d'orientation ($S(\mathcal{O}) = 0$), $A/A_{\text{iso}} = 1$ indépendamment des propriétés de la pompe et de la sonde.
- Lorsque la pompe est polarisée, l'orientation idéale est perpendiculaire à l'axe principal ($S(\mathcal{O}) = -1/2$), et nous trouvons avec une sonde colinéaire :

- avec une sonde polarisée parallèlement à la polarisation de la pompe (perpendiculairement au plan d'alignement privilégié), $S(\mathcal{P}) = 1$ et $A = 0$ (pas d'absorption)
- avec une sonde polarisée perpendiculairement à la polarisation de la pompe (dans le plan d'alignement privilégié), $S(\mathcal{P}) = -1/2$ et $A/A_{\text{iso}} = 3/2$ (absorption plus importante)
- avec une sonde non polarisée, $S(\mathcal{P}) = S'(\mathcal{P})(3(\vec{k}_0\vec{k}'_0)^2 - 1)/2 = 1/4$ (car $S'(\mathcal{P}) = -1/2$ et $\vec{k}_0\vec{k}'_0 = 0$), et $A/A_{\text{iso}} = 3/4$.
- Lorsque la pompe n'est pas polarisée, l'axe principal est $\vec{k}_0 = \vec{z}$ et les molécules s'alignent parallèlement à l'axe principal, donc $S(\mathcal{O}) = S(\mathcal{P}) = -1/2$ quel que soit l'état de polarisation. L'absorbance est plus élevée que dans l'état isotrope ($A/A_{\text{iso}} = 3/2$).

Des configurations plus complexes ont été évaluées en utilisant une configuration similaire dans le tableau B.1.

B.2.2 Partition trans/cis

Passons au cas plus général où les chromophores sont répartis entre isomères trans et cis. On note alors x_{trans} la fraction des molécules qui sont dans l'état trans, et $x_{\text{cis}} = 1 - x_{\text{trans}}$ dans l'état cis. On exprime l'intensité des photons absorbés par :

$$I(z+dz) - I(z) = I(dz)\phi dz \int \int \left[K_{\text{trans}}x_{\text{trans}}\mathcal{O}_{\text{trans}}(\vec{m}) + K_{\text{cis}}(1-x_{\text{trans}})\mathcal{O}_{\text{cis}}(\vec{m}) \right] \mathcal{P}(\vec{p})(\vec{p}\cdot\vec{m})^2 d\vec{p}d\vec{m} \quad (\text{B.17})$$

Après projection des deux distributions d'orientation ($\mathcal{O}_{\text{trans}}, \mathcal{O}_{\text{cis}}$) sur le même ensemble d'harmoniques sphériques, l'équation (B.11) devient :

$$-\ln \frac{I(h)}{I(0)} = \frac{\phi h}{3} \left[(K_{\text{trans}}x_{\text{trans}} + K_{\text{cis}}x_{\text{cis}}) + \frac{2}{5} \langle \mathcal{P} | Y_2^0 \rangle \left(K_{\text{trans}}x_{\text{trans}} \langle \mathcal{O}_{\text{trans}} | Y_2^0 \rangle + K_{\text{cis}}x_{\text{cis}} \langle \mathcal{O}_{\text{cis}} | Y_2^0 \rangle \right) \right] \quad (\text{B.18})$$

et le rapport des absorbances dans l'état orienté et dans l'état trans isotrope pur (voir l'équation (B.16)) devient :

$$\frac{A}{A_{\text{iso}}} = 1 + \left(\frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} - 1 \right) x_{\text{cis}} + 2 \left(x_{\text{trans}} S(\mathcal{O}_{\text{trans}}) + \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} x_{\text{cis}} S(\mathcal{O}_{\text{cis}}) \right) S(\mathcal{P}) \quad (\text{B.19})$$

où nous avons utilisé $A/A_{\text{iso}} = \phi h K_{\text{trans}}/3$, ce qui suppose en particulier que tous les isomères ont relaxé vers l'état trans lorsque A_{iso} a été mesuré.

B.2.3 Erreur de calcul de x_{cis} et x_{or}

La quantité clé dans la détermination de x_{or} et x_{cis} est le rapport de l'absorbance A sur sa valeur à l'équilibre dans le noir A_{iso} . On note $z_i = A_i/A_{\text{iso}}$ ce rapport mesuré dans

TABLE B.1 – Direction principale \vec{k}_0 des harmoniques sphériques, facteur géométrique $S(\mathcal{P})$, rapport d'absorbance idéal $\left(\frac{A}{A_{\text{iso}}}\right)_{\text{idéal}}$ pour un alignement parfait, pour une pompe et une sonde se propageant selon \vec{z} et \vec{z}' respectivement.

	\vec{k}_0	$S(\mathcal{P})$	$S(\mathcal{O})_{\text{idéal}}$	$\left(\frac{A}{A_{\text{iso}}}\right)_{\text{idéal}}$
<i>Faisceaux pompe et sonde colinéaires</i>				
<i>Pompe polarisée selon \vec{p}_0</i>				
Sonde polarisée, \perp à la pompe (\perp à l'alignement)	\vec{p}_0	1	-1/2	0
Sonde polarisée, \perp à la pompe (\parallel à l'alignement)	\vec{p}_0	-1/2	-1/2	3/2
Sonde non polarisée	\vec{p}_0	1/4	-1/2	3/4
<i>Pompe non polarisée</i>				
Sonde polarisée selon n'importe quel $\vec{p}_0 \perp \vec{z}$	\vec{z}	-1/2	1	0
Sonde non polarisée	\vec{z}	-1/2	1	0
<i>Faisceau pompe perpendiculaire à la sonde</i>				
<i>Pompe non polarisée</i>				
Sonde polarisée selon \vec{z}	\vec{z}	1	1	3
Sonde polarisée \perp à (\vec{z}, \vec{z}')	\vec{z}	-1/2	1	0
Sonde non polarisée	\vec{z}	1/4	1	3/2
<i>Faisceaux pompe et sonde faisant un angle α</i>				
<i>Pompe non polarisée</i>				
Sonde polarisée, angle β avec la normale au plan (\vec{z}, \vec{z}')	\vec{z}	$(3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - 1)/2$	1	$3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta$
Sonde non polarisée	\vec{z}	$-\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{4}$	1	$\frac{3}{2}(1 - \cos^2 \alpha)$

la configuration de polarisation $i \in \{\text{para}, \text{perp}\}$. Dans le calcul qui mène à x_{or} et x_{cis} (voir l'annexe B.2), Paul Datin n'utilisait pas z_i mais le rapport des absorptances :

$$y_i = \frac{a_i}{a_{\text{iso}}} = \frac{1 - 10^{-A_i}}{1 - 10^{-A_{\text{iso}}}} = \frac{1 - 10^{-A_{\text{iso}}z_i}}{1 - 10^{-A_{\text{iso}}}} \quad (\text{B.20})$$

On va évaluer l'impact de cette erreur sur x_{or} et x_{cis} . Les quantités erronées calculées dans la thèse de Paul Datin seront notées w_{or}^T et w_{cis} :

$$\begin{aligned} w_{\text{cis}} &= \frac{1}{3(1-r)} [2(1 - y_{\text{perp}}) + (1 - y_{\text{para}})] \\ w_{\text{or}} &= \frac{y_{\text{para}} - y_{\text{perp}}}{3}. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

On rappelle aussi qu'il négligeait le terme d'orientation des cis (première hypothèse dans la section 2.1.3.2), ce qui donne une expression différente du paramètre d'orientation.

Comme $1 - z_i \ll 1$, un développement au premier ordre donne $10^{-A_{\text{iso}}z_i} \simeq 1 + \ln(10)A_{\text{iso}}(1 - z_i)$, d'où :

$$y_i \simeq 1 - \frac{10^{-A_{\text{iso}}}}{1 - 10^{-A_{\text{iso}}}} \ln(10)A_{\text{iso}}(1 - z_i) = 1 - M(1 - z_i) \quad (\text{B.22})$$

où le facteur M est une quantité inférieure à 1, qui diminue quand A_{iso} augmente, et qui vaut $\simeq 0.26$ pour $A_{\text{iso}} = 1$. On obtient donc :

$$\begin{aligned} w_{\text{cis}} &\simeq Mx_{\text{cis}} \\ w_{\text{or}}^T &\simeq Mx_{\text{or}}(1 - Mx_{\text{cis}}(1 - r)) \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

L'échantillon à $p_{\text{chr}} = 2\%$ de Paul Datin avait une absorbance $A_{\text{iso}} = 0.2$ (annexe A de [5]), ce qui donne $M = 0.79$. Donc il sous-estimait x_{cis} d'environ 20%, et x_{or} de 20 à 50% (car x_{cis} vaut au maximum $\simeq 0.5$).

Chauffage de l'échantillon par absorption de la lumière

Nous détaillons ici la manière dont nous obtenons des prédictions analytiques pour les effets de chauffage discutés dans la section 2.4.2.1. Nous commençons par calculer l'effet de la conduction thermique uniquement, puis nous passons aux deux autres modes de transport : le rayonnement et la convection.

C.1 Effet de la conduction

C.1.1 Chauffage en régime photostationnaire

Considérons l'équation standard de propagation de la chaleur dans un milieu à d dimensions de diffusivité thermique D dans lequel on impose à l'intérieur du matériau un flux d'énergie volumique constant de densité ρ :

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \Delta T + \rho \quad (\text{C.1})$$

$$\text{avec } \rho = \begin{cases} P_{\text{abs}}/(Sh) & \text{dans le matériau} \\ 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

La géométrie de l'échantillon est représentée sur la figure 2.3a. Chacune des hypothèses simplificatrices suivantes conduit à surestimer le chauffage photostationnaire $\Delta T(\vec{r}, t = 0)$:

- On néglige le transport de chaleur par rayonnement et convection.
- On suppose que la puissance du faisceau de pompe est entièrement absorbée par l'échantillon.
- On simplifie la géométrie de l'échantillon et de la plaque chauffante :
 - On prend $e_{\text{lame}} = e_{\text{su}}$ (au lieu de $e_{\text{lame}} < e_{\text{su}}$), ce qui rétablit la symétrie $\pm \vec{z}$. On va voir que cela se fait au prix d'une augmentation de la composante $\Delta T_{d=1}(\vec{0}, t = 0)$.
 - On considère que le trou percé dans la plaque chauffante est circulaire (au lieu d'un carré de côté $2R_{\square}$), ce qui rétablit l'invariance par rotation. Le chauffage $\Delta T(0, t)$ dans notre configuration avec un trou carré sera intermédiaire entre les cas $R_{\text{b}} = R_{\square}$ et $R_{\text{b}} = \sqrt{2}R_{\square}$.

- On suppose que l'échauffement total est la somme de la composante purement 1d le long de z et de la composante purement 2d dans le plan (x, y) : $\Delta T(\vec{0}, t = 0) = \Delta T_{d=1}(\vec{0}, t = 0) + \Delta T_{d=2}(\vec{0}, t = 0)$. Cela revient à augmenter légèrement la distance entre l'échantillon et le thermostat, et donc à surestimer $\Delta T(\vec{0}, t = 0)$.

Nous devons donc calculer $\Delta T_{d=1}(z, 0)$ comme le profil de température d'un système 1d de section $S = L_x L_y$, de longueur $2e_{\text{su}}$, auquel on impose une puissance P_{abs} injectée dans le volume Sh autour de $z = 0$. De plus, nous devons calculer $\Delta T_{d=2}(\vec{r}, 0)$ comme le profil de température d'un système 2d d'épaisseur e_{su} , de rayon R_{\square} , auquel on impose une puissance P_{abs} injectée dans le volume Se_{su} autour de $\vec{r} = \vec{0}$. On résout ces deux problèmes avec le théorème de Gauss (voir par exemple [107]). En définissant $\sigma_d(u) = \Delta T_d(r, 0)/\Delta T_d(0, 0)$, nous obtenons :

$$\Delta T_{d=1}(0, 0) = \frac{P_{\text{abs}} e_{\text{su}}}{2\kappa S} \quad \sigma_{d=1}(|u| \leq h) = 1 - \frac{u^2}{2he_{\text{su}}} \quad \sigma_{d=1}(|u| \geq h) = 1 - \frac{|u|}{e_{\text{su}}} \quad (\text{C.2})$$

$$\Delta T_{d=2}(0, 0) = \frac{P_{\text{abs}}}{2\pi\kappa e_{\text{su}}} \tilde{g} \quad \sigma_{d=2}(|u| \leq \sqrt{\frac{S}{4}}) = 1 - \frac{2u^2}{\tilde{g}S} \quad \sigma_{d=2}(|u| \geq \sqrt{\frac{S}{4}}) = \frac{\ln \frac{R_{\square}}{|u|}}{\tilde{g}} \quad (\text{C.3})$$

avec κ la conductivité thermique du substrat de verre et $\tilde{g} = \frac{1}{2} + \ln \frac{2R_{\square}}{\sqrt{S}}$. Notons que, comme dans notre cas $h/e_{\text{su}} \approx 10^{-2}$, nous avons omis un facteur de l'ordre de $1 - h/e_{\text{su}}$ dans l'équation (C.2).

C.1.2 Dépendance temporelle de l'échauffement après l'arrêt du faisceau de pompe

Comme indiqué dans la section 2.4.2.1, on peut calculer exactement [106] la dépendance temporelle de $\Delta T(\vec{0}, t)$ pour tout profil de température initiale $\Delta T_d(u, 0)$ à partir de l'équation (2.27). En insérant les équations (C.2) et (C.3) dans l'équation (2.27) pour $r = 0$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_d(0, t)}{\Delta T_d(0, 0)} &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} L_t)^d} \int_{-R_b}^{R_b} e^{-\frac{u^2}{L_t^2}} \sigma_d(u) d^d u \\ &= \frac{2n_d}{\pi^{d/2}} \int_0^{\hat{R}_{b,t}} e^{-\hat{u}_t^2} \sigma_d(\hat{u}_t) d^d \hat{u}_t \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

où $L_t = \sqrt{4Dt}$ est la longueur thermique diffusive caractéristique, où R_b désigne la frontière avec le thermostat, et où nous avons défini $n_1 = 1$, $n_2 = \pi$. Dans la deuxième égalité, nous sommes passés à une expression adimensionnée. Chaque longueur adimensionnée par L_t est notée avec un chapeau et un indice t qui souligne le fait que ces longueurs diminuent quand t augmente : $\hat{R}_{b,t} = R_b/L_t$, $\hat{u}_t = u/L_t$, $\hat{h}_t = h/L_t$, $\hat{e}_{\text{su},t} = e_{\text{su}}/L_t$, $\hat{R}_{\square,t} = R_{\square}/L_t$, $\hat{S}_t = S/L_t^2$. Notons qu'en raison de l'exponentielle dans l'équation (C.4), la seule contribution notable à l'intégrale provient de la région $\hat{u}_t \leq 1$.

Pour $d = 1$, l'intégrale de l'équation (C.4) peut être calculée exactement si on considère $\sigma_{d=1}(|u| \leq h) = 1$. Cela revient à négliger le terme quadratique, qui est toujours plus petit

que $h/(2e_{\text{su}}) < 0.01$. On obtient :

$$\frac{\Delta T_{d=1}(0, t)}{\Delta T_{d=1}(0, 0)} = \text{erf}(\hat{e}_{\text{su}, t}) - \frac{1}{\hat{e}_{\text{su}, t}} \left[e^{-\hat{h}_t^2} - e^{-\hat{e}_{\text{su}, t}^2} \right] \simeq \frac{e_{\text{su}}}{e_{\text{su}} + L_t} \quad (\text{C.5})$$

avec erf la fonction d'erreur. Le premier résultat est analytique, tandis que le second est approximatif mais montre l'importance de la comparaison entre la longueur thermique L_t et l'épaisseur du substrat e_{su} .

Ce résultat approximatif faisant apparaître L_t est obtenu par la méthode du col. En posant $\Psi_1(\hat{u}_t) = -\hat{u}_t^2 + \ln \sigma_1(\hat{u}_t)$, l'intégrande de l'équation (C.4) s'écrit $\exp[\Psi_1(\hat{u}_t)]$. La méthode du col consiste à remplacer l'argument de l'exponentielle (ici $\Psi_1(\hat{u}_t)$) par son plus petit développement non trivial autour de son maximum (ici $\Psi_1(\hat{u}_t^*)$). Le plus souvent \hat{u}_t^* est un vrai maximum (où la dérivée est nulle) et l'expansion du second ordre donne une intégrale gaussienne qu'on peut calculer exactement. Dans le cas où l'argument est monotone sur le domaine d'intégration, \hat{u}_t^* est l'une des deux limites du domaine, et le développement du premier ordre suffit. On se trouve dans ce cas car $\Psi_1(\hat{u}_t)$ diminue de façon monotone, donc $\hat{u}_t^* = 0$. On obtient $\Psi_1(\hat{u}_t) \simeq -\hat{u}_t/e_{\text{su}}$. L'intégration permet alors de constater que la relaxation du chauffage ne se produit pas aux premiers instants et que $\Delta T_1(0, t) \propto 1/L_t$ lorsque $L_t \geq e_{\text{su}}$.

La même méthode peut être appliquée à $\Delta T_2(0, t)$ avec $\Psi_2(\hat{u}_t) = -\hat{u}_t^2 + \ln[\hat{u}_t \sigma_2(\hat{u}_t)]$. Ψ_2 a un maximum global \hat{u}_t^* , donc on doit faire une expansion du second ordre autour de \hat{u}_t^* . L'intégrande n'est non négligeable que pour $\hat{u}_t \leq (0.5\hat{R}_\square)$. En effet, cette échelle de longueur est celle à partir de laquelle la diminution logarithmique de $\sigma_2(u)$ domine sur l'augmentation du facteur u provenant de l'élément différentiel $u du$. Pour $L_t \geq \hat{R}_\square/2$, l'intégrale réduite sur l'intervalle $[0, \hat{R}_\square/2]$ est de l'ordre de $1/2 \times (\hat{R}_{\square, t}/2)^2$. On en conclut que $\Delta T_2(0, t) \propto 1/L_t^2$ lorsque $L_t \geq \hat{R}_{\square, t}/2$. En ajustant ce coefficient numérique empirique par rapport au comportement obtenu par un calcul numérique précis dans notre géométrie, on obtient la valeur de $0.55\hat{R}_\square$ citée dans la section 2.4.2.1.

Ces dépendances temporelles peuvent être résumées par l'expression simple donnée dans l'équation (2.29). Les trois lignes vertes en pointillé de la figure 2.15 correspondent à la prédiction analytique pour $\Delta T_1(0, t)$ et à l'intégration numérique pour $\Delta T_2(0, t)$ avec $\tilde{w} = 0,07$.

C.2 Transport de chaleur par rayonnement

Dans la section 2.4.2.1, nous avons montré que la limite supérieure du maximum $\Delta T(0, 0)$ du chauffage dans le régime photostationnaire est de 348 mK. Pour cela, on a supposé que l'échantillon absorbe toute la puissance entrante de la LED pompe. Comme l'échantillon reçoit 5.8 mW/cm^2 sur une surface $S = 28 \text{ mm}^2$, la puissance absorbée est $P_{\text{abs}} = 1.62 \text{ mW}$. en divisant par $P_{\text{abs}} = 348 \text{ mK}$, on obtient la conductance thermique effective $g_{\text{conduc}} = 4.65 \text{ mW/K}$. Dans les deux sections ci-dessous, nous calculerons la conductance thermique effective due aux termes de rayonnement.

D'après la loi de Stefan-Boltzmann [106], la puissance rayonnée par unité de surface d'un corps noir idéal à la température T est $\Pi_{\text{rad}} = \sigma_{\text{S.B.}} T^4$ où $\sigma_{\text{S.B.}} \simeq 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ W/K}^4/\text{m}^2$ est la constante fondamentale de Stefan-Boltzmann. Dans notre configuration, les parties internes du four où l'échantillon est placé sont isothermes donc la puissance rayonnée

par l'échantillon est compensée par la puissance réciproque rayonnée par l'environnement sur l'échantillon. Le petit chauffage $\Delta T(r, 0)$ déséquilibre légèrement cette compensation initiale des flux rayonnés, ce qui donne une puissance évacuée :

$$P_{\text{rad}} = 2\gamma \times 4 \times \sigma_{\text{S.B.}} T^3 \Delta T_{\text{d}=2}(0, 0) \int_0^{R_{\square}} \sigma_{\text{d}=2}(u) 2\pi u du \quad (\text{C.6})$$

où le premier facteur 2 tient compte du fait que les deux côtés de l'échantillon rayonnent, le facteur 4 suivant provient de la différenciation de la loi de Stefan Boltzmann permise par le fait que $\Delta T(0, 0) \ll T$ et où les notations des équations (C.2) et (C.3) ont été utilisées. Ici, $0 \leq \gamma \leq 1$ est l'émissivité, considérée à la longueur d'onde où le rayonnement du corps noir est maximal $\lambda_{\text{Wien}} = 2.89 \cdot 10^{-3}/T \simeq 7.7 \mu\text{m}$. Pour le verre à vitre, on trouve $\gamma(7.7 \mu\text{m}) \simeq 1$. Par ailleurs, l'intégrale peut être calculée exactement :

$$g_{\text{rad}} \equiv \frac{P_{\text{rad}}}{\Delta T_{\text{d}=2}(0, 0)} = 8\gamma\sigma_{\text{S.B.}} T^3 \frac{\pi}{2} \left[\frac{R_{\square}^2 - S/4}{\frac{1}{2} + \ln \frac{2R_{\square}}{\sqrt{S}}} \right]. \quad (\text{C.7})$$

Cela donne $g_{\text{rad}} \simeq 4.5 \text{ mW/K}$, presque aussi grande que $g_{\text{th}} \simeq 4.65 \text{ mW/K}$.

De l'équation (C.7), nous déduisons que la puissance totale P_{rad} évacuée par rayonnement est proportionnelle à R_{\square}^2 . Cette caractéristique provient du profil de chauffage logarithmique $\sigma_{\text{d}=2}(u)$, dont la variation spatiale est beaucoup plus lente que celle du facteur u dans l'intégrande de l'équation (C.6). Comme $P_{\text{rad}} \propto R_{\square}^2$, seulement 25% de P_{rad} vient du centre, définie par $\sqrt{x^2 + y^2} \leq R_{\square}/2$. Le rayonnement a donc lieu principalement au bord de l'échantillon. Pour évaluer si la prise en compte du rayonnement peut modifier la dépendance temporelle de $\delta T(0, t)$ donné par l'équation (2.29), nous considérons le cas extrême où le rayonnement supplanterait complètement la conduction dans le bord de l'échantillon. Dans ce cas, sur les bords, $\Delta T(r, 0)$ sera beaucoup plus petit que ce qui a été calculé avec juste la conduction dans l'équation (2.30). Cela revient à rapprocher le thermostat du centre de l'échantillon, c'est-à-dire à modifier R_{\square} d'une valeur effective $R_{\square, \text{eff}} \approx R_{\square}/2$. Par conséquent, la dépendance temporelle est facilement obtenue en remplaçant R_{\square} par $R_{\square, \text{eff}}$ dans l'équation (2.29). La dépendance temporelle reste donc inchangée, à l'exception d'une renormalisation de l'échelle de temps thermique caractéristique. Comme l'effet du rayonnement doit être compris entre ce cas extrême et le cas où seule la conduction compte, nous concluons que la dépendance temporelle prédite dans l'équation (2.29) peut absorber l'effet du rayonnement à condition de prendre $R_{\square, \text{eff}}$ comme paramètre ajustable. Comme indiqué dans la section 2.4.2.1, cela ne permet pas d'ajuster les données de la figure 2.16.

C.3 Terme de convection

Comme l'air est nettement plus chaud à l'intérieur du four qu'à l'extérieur, une part importante du transfert de chaleur entre la plaque chauffante régulée en température et l'environnement se fait vraisemblablement par convection. Comme dans le cas de la conduction et du rayonnement, nous pouvons ne pas détailler les rôles respectifs des trois modes de transfert de chaleur pour la situation stationnaire initiale, mais seulement comment chacun de ces transferts de chaleur est modifié par le léger échauffement de l'échantillon dû à l'absorption du faisceau de pompe. En d'autres termes, nous ne nous

intéressons qu'au faible déplacement du flux de convection résultant du chauffage $\Delta T(r, 0)$. En raison du caractère général et de l'importance pratique de la convection, ce problème a été étudié en profondeur [106]. Le flux thermique P_{conv} transporté par convection d'air devant une plaque verticale de longueur caractéristique $2R_{\square}$ dont la température est ΔT plus chaude que l'air environnant est :

$$P_{\text{conv}} = \tilde{H}(2R_{\square})^2 \Delta T \quad (\text{C.8})$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \frac{\kappa_{\text{air}}}{R_{\square}} \bar{\text{Nu}} & \bar{\text{Nu}} &= 0.667 \text{Ra}^{1/4} \left[\frac{\text{Pr}}{0.952 + \text{Pr}} \right]^{1/4} \\ \text{Pr} &= \frac{\nu_{\text{air}}}{D_{\text{air}}} & \text{Ra} &= \frac{(2R_{\square})^3 g}{\nu_{\text{air}} D_{\text{air}}} [\beta_{\text{air}} \Delta T] \end{aligned}$$

où $g = 9.81 \text{ m/s}^2$, $\kappa_{\text{air}} = 3.2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ est la conductivité thermique de l'air [106], $\beta_{\text{air}} \simeq \frac{1}{T_{\text{air}}}$ est le coefficient de dilatation de l'air (c'est-à-dire $1/T$ pour un gaz idéal), $\nu_{\text{air}} \simeq 2.33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ est la viscosité dynamique [106], $D_{\text{air}} \simeq 3.35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ est la diffusivité thermique [106] et $\bar{\text{Nu}}, \text{Pr}, \text{Ra}$ sont respectivement les nombres sans dimension de Nusselt, de Prandtl et de Rayleigh [106]. Nous avons spécifié les valeurs des paramètres autour de $T = 375 \text{ K}$ mais leur variation sur toute la gamme de nos températures expérimentales est négligeable.

Nous trouvons $\text{Pr} \simeq 0.693$ puis $\text{Ra} \simeq 39$ (avec $2R_{\square} = 15 \text{ mm}$ et $\Delta T \simeq 0.35 \text{ K}$) et enfin $\bar{\text{Nu}} \simeq 1.35$. En tenant compte du fait que la convection agit aussi bien sur la face supérieure que sur la face inférieure de l'échantillon, nous obtenons l'expression de la conductance effective g_{conv} associée au transfert de chaleur par convection :

$$\frac{2P_{\text{conv}}}{\Delta T} \equiv g_{\text{conv}} = 2(2R_{\square})\kappa_{\text{air}}\bar{\text{Nu}} = 0.7 \pm 0.5 \text{ mW/K} \quad (\text{C.9})$$

où l'incertitude $\pm 0.5 \text{ mW/K}$ vient du fait que pour éviter un calcul fastidieux, nous supposons que ΔT est constant sur un carré de taille comprise entre $2R_{\square} = 15 \text{ mm}$ (ce qui donne 1.2 mW/K) et $\sqrt{S} \simeq 5.5 \text{ mm}$ (ce qui donne 0.2 mW/K). Nous concluons cette section sur les transferts de chaleur en notant que nous avons finalement trouvé :

$$g_{\text{rad}} + g_{\text{conv}} \simeq g_{\text{conduc}} \quad (\text{C.10})$$

Cela justifie l'affirmation de la section 2.4.2.1 selon laquelle l'échauffement calculé en utilisant uniquement la conduction est divisée par deux si on tient compte du rayonnement et de la convection.

Comparaison entre échantillons

D.1 Paramètres

Dans le chapitre 4, on compare des données issues de différents échantillons, alors que jusque là, on se concentrait principalement sur l'échantillon à $p_{\text{chr}} = 1\%$. On rassemble ici tous les paramètres expérimentaux nécessaires au calcul de l'effet du clouage pour nos trois échantillons.

Facteur de forme La qualité des électrodes interdigitées des différents échantillons varie entre les échantillons. Le facteur de forme des électrodes, défini dans la section 2.1.2, vaut 1.51 m pour $p_{\text{chr}} = 1\%$, 2.10 m pour $p_{\text{chr}} = 2\%$ et 1.69 m pour $p_{\text{chr}} = 4\%$.

Température Les mesures ont été faites aux mêmes températures de consigne pour tous les p_{chr} , mais elles ne correspondent malheureusement pas aux mêmes températures réelles (constaté sur la figure 3.2). Typiquement, à $T = 370$ K, $\tau_{\alpha}(1\%) = 8$ s et $\tau_{\alpha}(4\%) = 21$ s sont proches, alors que $\tau_{\alpha}(2\%) = 68$ s. Les paramètres de la loi VFT pour chaque échantillon sont présentés dans le tableau D.1. Quand on veut travailler à température fixée, il faut donc si possible travailler à τ_{α} fixé.

TABLE D.1 – Paramètres de l'ajustement par une loi VFT de $\tau_{\alpha}(T)$ pour tous les échantillons, en fixant $\tau_0 = 1$ ps.

p_{chr}	D	T_0 (K)	T_g (K)
0%	7.06	299.7	365.4
1%	6.98	300.6	365.6
2%	8.39	294.1	370.6
4%	7.59	297.3	367.3

Puissance lumineuse Entre le premier échantillon fabriqué ($p_{\text{chr}} = 2\%$) et les suivants, l'alimentation des LEDs de pompe a été remplacée, et leur puissance lumineuse maximale a été modifiée (voir le tableau D.2).

TABLE D.2 – Valeurs de la puissance maximale (W/m^2) des LEDs de pompe.

p_{chr}	$P(365 \text{ nm})$	$P(450 \text{ nm})$
1% et 4%	58.1	64.8
2%	64.3	68.2

Paramètre d'absorption La méthode permettant de déterminer Π_{trans} et Π_{cis} pour les différents types d'illumination est décrite dans la section 3.2.2.2. Comme on possède aussi des mesures avec les 2 LEDs allumées en même temps, et que les processus d'absorption à chaque longueur d'onde sont indépendants, la valeur de Π_i trouvée pour 2 LEDs peut s'exprimer en fonction des autres :

$$\Pi_i(\lambda_1 || \lambda_2) = \frac{\Pi_i(\lambda_1)\Pi_i(\lambda_2)(P(\lambda_1) + P(\lambda_2))}{\Pi_i(\lambda_1)P(\lambda_2) + \Pi_i(\lambda_2)P(\lambda_1)}. \quad (\text{D.1})$$

Cela permet de contraindre un peu plus l'ajustement, et d'obtenir le tableau D.3.

TABLE D.3 – Valeurs de Π ($\text{W} \cdot \text{s}/\text{m}^2$) déterminées pour chaque LED de pompe par ajustement de $x_{\text{cis}}(P, T = 380 \text{ K})$ avec l'équation (3.46).

p_{chr}	Π_{trans}		Π_{cis}	
	365 nm	450 nm	365 nm	450 nm
1%	774.4	1966.8	1370.8	410.5
2%	1858.4	3527.3	30 669.9	496.4
4%	1541.3	5335.2	401.8	463.7

D.2 Hétérogénéité spatiale des isomérisations

On souhaite explorer une gamme de fraction clouées en changeant le dopage p_{chr} en chromophores, donc en comparant nos trois échantillons à 1, 2 et 4%. Dans l'hypothèse d'un film infiniment fin, et tant qu'on reste dans un régime très dilué, le dopage p_{chr} en chromophores ne devrait pas faire varier x_{or} , x_{cis} et τ_{spont} , quantités nécessaires à la détermination de $\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\varphi}/\mathcal{K}_{\text{pin}}$. Dans le cas contraire, il y a une variation d'absorption avec la profondeur, qui est d'autant plus marquée que p_{chr} est élevée, car le matériau est alors plus opaque, et cela peut affecter x_{cis} et τ_{spont} . Le but est ici de tester cette hypothèse en comparant $x_{\text{cis}}(T)$ et $\tau_{\text{spont}}(T)$ pour différents dopages.

Fraction de cis Si on prend en compte l'épaisseur de l'échantillon, les chromophores en profondeur reçoivent moins de lumière que ceux de la surface. Par conséquent, ils s'isomérisent et s'orientent moins, et cela d'autant plus que p_{chr} augmente. On s'attend donc à ce que x_{cis} diminue avec p_{chr} , et c'est bien ce qu'on observe sur la figure 4.1. Il semble qu'une dépendance en $\sqrt{p_{\text{chr}}}$ corresponde assez bien aux données, comme on peut le voir sur sur la figure D.1.

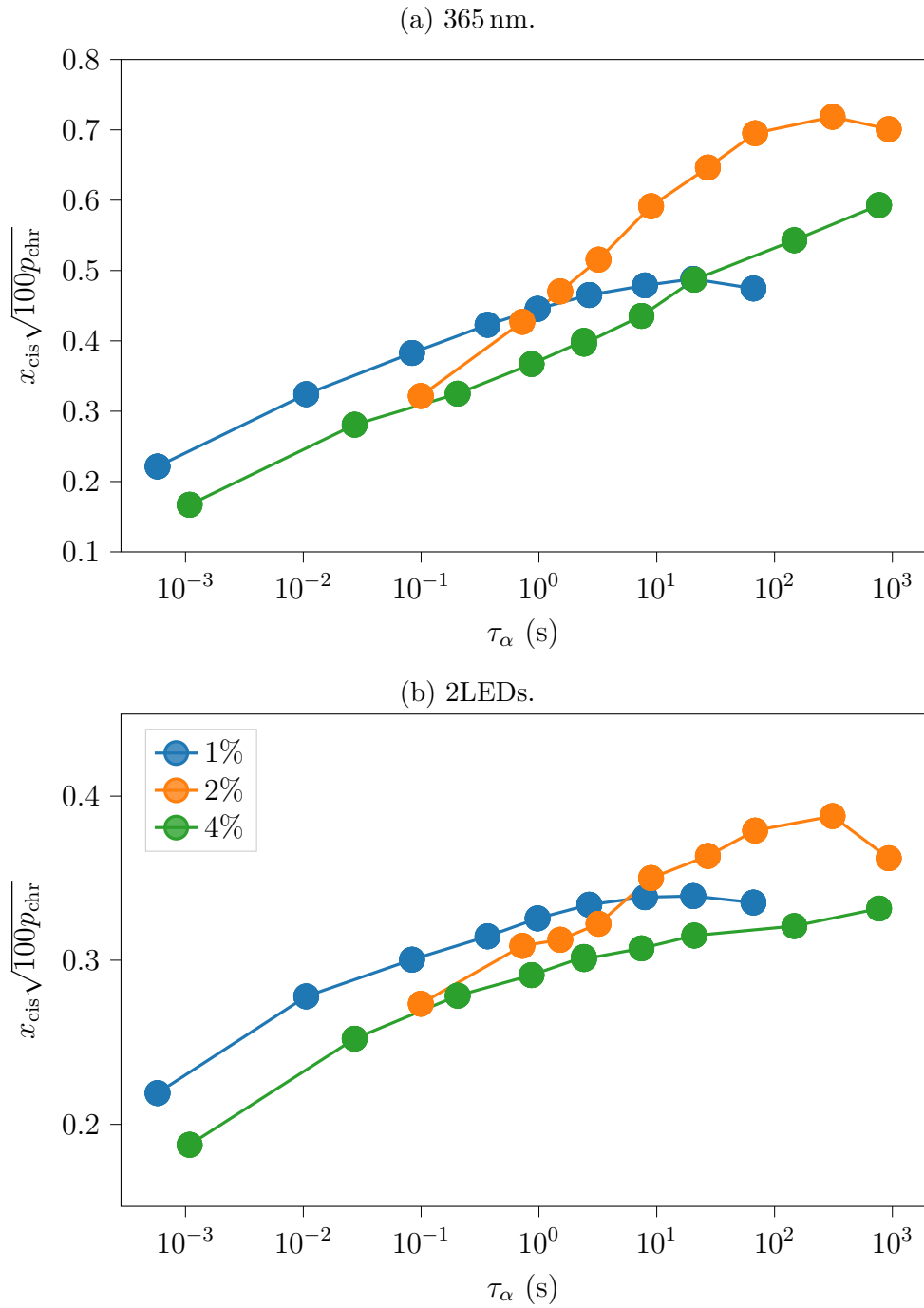


FIGURE D.1 – Dépendance de $x_{\text{cis}}\sqrt{100p_{\text{chr}}}$ avec τ_α à puissance maximale fixée pour différents dopages p_{chr} .

Temps d'isomérisation spontanée des cis Si on néglige la variation d'absorption avec la profondeur, l'effet de l'illumination sur la relaxation de la matrice est homogène dans tout l'échantillon. Ainsi, sans interactions entre chromophores, le temps caractéristique τ_{spont} d'isomérisation spontanée des cis, mesuré dans la section 3.2.2.1, ne doit pas varier avec le dopage. Dans le cas contraire, comme le flux d'isomérisation est plus important en surface, le matériau y est plus fluide, d'autant plus que p_{chr} est grand. Cela fait localement diminuer τ_{spont} avec p_{chr} . En revanche, plus en profondeur, une minorité de cis se trouvent dans des zones d'autant moins fluides que p_{chr} augmente. La compétition entre ces deux tendances se ressent sur le temps moyen mesuré, qui peut avoir un comportement non monotone. C'est bien ce qu'on voit sur la figure 4.2, où le temps τ_{spont} varie peu avec p_{chr} , mais de manière non monotone : il diminue entre 1% et 2%, puis remonte légèrement.

Paramètre d'orientation Le paramètre d'orientation x_{or} est aussi influencé par deux effets inverses qui entrent en compétition. En profondeur, il y a moins d'isomérisations donc les chromophores ont moins de chances de s'orienter, mais la matrice est rigide donc l'orientation dure longtemps. Au contraire, à la surface, l'orientation se crée beaucoup plus vite mais est aussi défaite plus vite par la matrice plus fluide. On observe sur la figure 4.6 que x_{or} est similaire pour les échantillons à 1% et 2%, mais est beaucoup plus faible à 4%, où la photofluidisation à la surface est plus forte. Ainsi, contrairement à ce qu'on attendait, augmenter la fraction de chromophore p_{chr} ne permet pas forcément d'augmenter la fraction clouée.

En conclusion, l'hypothèse de l'échantillon infiniment fin qu'on avait implicitement faite dans notre modèle n'est pas vérifiée, car la fraction x_{cis} de cis, leur temps τ_{spont} d'isomérisation spontanée et le paramètre d'orientation x_{or} varient avec le dopage.

Expérience à deux faisceaux

Si on arrivait à supprimer l'orientation pendant l'illumination, les effets autres que le clouage à l'origine des sauts diélectriques pourraient être mesurés directement, au lieu d'être modélisés/calculés, notamment la photofluidisation. On propose sur la figure E.1 un montage à deux faisceaux pompe non polarisés arrivant avec des angles d'incidence différents sur l'échantillon, ce qui permettrait d'interagir avec tous les chromophores, quelle que soit leur orientation.

La pompe non polarisée passe dans un prisme de Wollaston, qui la sépare en deux faisceaux aux polarisations perpendiculaires l'une à l'autre. L'un d'entre eux est dépolarisé, puis les deux sont amenés sur l'échantillon avec des angles d'incidence différents. Cela permet de n'avoir aucune direction dans laquelle un chromophore ne peut pas se coupler à la lumière. Ce montage est compatible avec celui qui a été utilisé dans la thèse (figure 2.6), en montant le prisme sur une monture basculante. Le matériel a déjà été acheté chez Thorlabs, mais l'expérience n'a pas pu être montée par manque de temps.

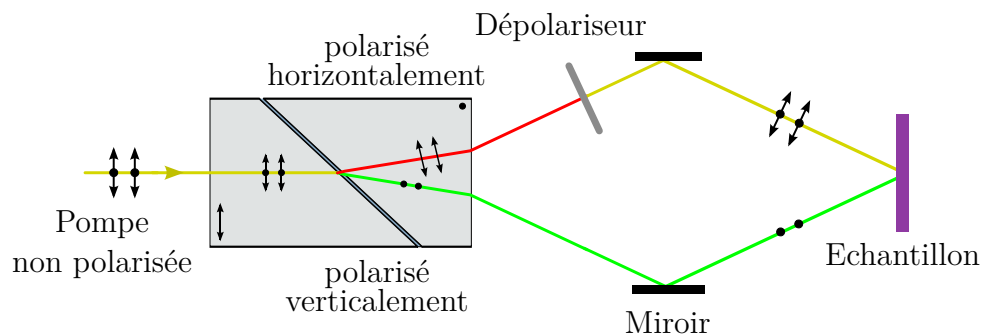


FIGURE E.1 – Schéma de l'expérience à deux faisceaux pompe. Schéma du prisme de Wollaston tiré de [117].

Bruit sur les mesures diélectriques

Sur la figure 2.14, nous observons que la dépendance temporelle de x_{cis} est beaucoup moins bruitée que celle des signaux diélectriques $\delta [C]$ et $\delta [G/\omega]$. Cela n'est pas surprenant car les sauts diélectriques sont assez difficiles à mesurer. Par exemple, à 385 K et $f = 3$ Hz, nous avons $\delta [C]_{\text{ph}} = 366 \pm 10$ fF, $\delta [G/\omega]_{\text{ph}} = 166 \pm 7$ fF. De plus, la précision de ± 10 fF provient du fait que l'admittance photostationnaire et sa contrepartie "iso" sont obtenues après une moyenne sur plusieurs dizaines de secondes. Nous nous attendons donc à une augmentation du bruit lors de la mesure de la dépendance temporelle, puisque qu'on ne peut plus faire ce moyennage.

On peut remarquer sur la figure 2.16 que le saut dispersif est moins bruité à $T_a = 373.3$ K qu'à $T_b = 385$ K, alors que le saut dispersif $\delta [G/\omega]_{\text{ph}} = 96 \pm 7$ fF à T_a est un peu plus petit qu'à T_b . Les conditions expérimentales générales, comme la précision de la régulation de la température ou la valeur globale de l'admittance mesurée \mathcal{Y}_m , ne changent pas lorsque l'on abaisse la température de seulement 3%, donc cette diminution du bruit est dominée par un bruit physique. Celui-ci pourrait être du bruit en $1/f$, ou alors provenir du théorème fluctuation-dissipation (FDT). Notre expérience ne vise ni ne prétend mesurer avec précision le bruit physique, ce qui nécessiterait un travail beaucoup plus approfondi pour obtenir la densité spectrale du bruit. Cependant, la figure 2.16 suggère que notre dispositif est proche d'être optimal pour étudier le couplage entre l'excitation optique des chromophores et la réponse diélectrique du verre dopé. En effet, en raison du caractère fondamental du bruit physique, nous ne pouvons pas espérer réduire le bruit de manière significative. Dans le cas où le bruit mesuré serait un bruit thermique (et non un bruit résistif), nous pourrions en principe obtenir des signaux diélectriques plus propres en augmentant la source de tension (ici fixée à $3 V_{\text{rms}}$). En pratique, c'est malheureusement impossible car il y a un fort risque de claquage électrique de l'échantillon au dessus de $\approx 10 V_{\text{rms}}$. Cela est dû à de rares défauts dans le processus de photolithographie qui créent quelques zones où les dents des électrodes sont beaucoup plus proches les unes des autres que ℓ .

Bibliographie

- [1] R Edgeworth, B J Dalton, and T Parnell. The pitch drop experiment. *European Journal of Physics*, 5(4) :198–200, October 1984. ISSN 0143-0807, 1361-6404. doi :[10.1088/0143-0807/5/4/003](https://doi.org/10.1088/0143-0807/5/4/003).
- [2] Steve Nadis. Ig Nobels hail world’s longest-running experiment. *Nature*, 437(7061) : 938–939, October 2005. ISSN 1476-4687. doi :[10.1038/437938b](https://doi.org/10.1038/437938b).
- [3] Rajsekhar Das, Bhanu Prasad Bhowmik, Anand B Puthirath, Tharangattu N Narayanan, and Smarajit Karmakar. Soft pinning : Experimental validation of static correlations in supercooled molecular glass-forming liquids. *PNAS Nexus*, 2(9) : pgad277, September 2023. ISSN 2752-6542. doi :[10.1093/pnasnexus/pgad277](https://doi.org/10.1093/pnasnexus/pgad277).
- [4] Genki Kikumoto, Naohiro Torii, Koji Fukao, C. Patrick Royall, Haruhiko Yao, Yasuo Saruyama, and Soichi Tatsumi. Towards the ideal glass transition by pinning in a dimer-polymer mixture. March 2020.
- [5] Paul Datin. *Manipulation optique de molécules pour l’étude de la transition vitreuse*. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), December 2019. URL www.theses.fr/2019SACLS498.
- [6] C. A. Angell, P. H. Poole, and J. Shao. Glass-forming liquids, anomalous liquids, and polyamorphism in liquids and biopolymers. *Il Nuovo Cimento D*, 16(8) :993–1025, August 1994. ISSN 0392-6737. doi :[10.1007/BF02458784](https://doi.org/10.1007/BF02458784).
- [7] Ludovic Berthier and Giulio Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, 83(2) :587–645, June 2011. doi :[10.1103/RevModPhys.83.587](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.587).
- [8] Andrea Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, 476(4-6) : 51–124, June 2009. ISSN 03701573. doi :[10.1016/j.physrep.2009.03.003](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.03.003).
- [9] Hans Vogel. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys. Z.*, 22 :645–646, 1921.
- [10] Gordon S. Fulcher. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6) :339–355, 1925. ISSN 1551-2916. doi :[10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x).

- [11] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1) :245–257, October 1926. ISSN 08631786. doi :[10.1002/zaac.19261560121](https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121).
- [12] Walter. Kauzmann. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2) :219–256, October 1948. ISSN 0009-2665. doi :[10.1021/cr60135a002](https://doi.org/10.1021/cr60135a002).
- [13] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, 108(21) :9016–9026, June 1998. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.476348](https://doi.org/10.1063/1.476348).
- [14] Annick Lesne and Michel Laguës. The Percolation Transition. In *Scale Invariance : From Phase Transitions to Turbulence*, pages 167–195. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-15123-1. doi :[10.1007/978-3-642-15123-1_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15123-1_5).
- [15] W. Kob. Course 5 : Supercooled Liquids, the Glass Transition, and Computer Simulations. In Jean-Louis Barrat, Mikhail Feigelman, Jorge Kurchan, and Jean Dalibard, editors, *Slow Relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*, Les Houches-École d’Été de Physique Theorique, pages 199–269, Berlin, Heidelberg, 2003. Springer. ISBN 978-3-540-44835-8. doi :[10.1007/978-3-540-44835-8_5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-44835-8_5).
- [16] Walter Kob and Hans C. Andersen. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture. II. Intermediate scattering function and dynamic susceptibility. *Physical Review E*, 52(4) :4134–4153, October 1995. ISSN 1063-651X, 1095-3787. doi :[10.1103/PhysRevE.52.4134](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.52.4134).
- [17] Eric R. Weeks, J. C. Crocker, Andrew C. Levitt, Andrew Schofield, and D. A. Weitz. Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition. *Science*, 287(5453) :627–631, January 2000. doi :[10.1126/science.287.5453.627](https://doi.org/10.1126/science.287.5453.627).
- [18] Ranko Richert. Origin of dispersion in dipolar relaxations of glasses. *Chemical Physics Letters*, 216(1) :223–227, December 1993. ISSN 0009-2614. doi :[10.1016/0009-2614\(93\)E1251-B](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)E1251-B).
- [19] Glenn H. Fredrickson and Hans C. Andersen. Kinetic Ising Model of the Glass Transition. *Physical Review Letters*, 53(13) :1244–1247, September 1984. doi :[10.1103/PhysRevLett.53.1244](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1244).
- [20] J. Jäckle and S. Eisinger. A hierarchically constrained kinetic Ising model. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 84(1) :115–124, February 1991. ISSN 1431-584X. doi :[10.1007/BF01453764](https://doi.org/10.1007/BF01453764).
- [21] Juan P. Garrahan. Glassiness through the emergence of effective dynamical constraints in interacting systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(7) :1571, February 2002. ISSN 0953-8984. doi :[10.1088/0953-8984/14/7/314](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/7/314).
- [22] Camille Scalliet, Benjamin Guiselin, and Ludovic Berthier. Thirty Milliseconds in the Life of a Supercooled Liquid. *Physical Review X*, 12(4) :041028, December 2022. doi :[10.1103/PhysRevX.12.041028](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.041028).

-
- [23] Giulio Biroli and Jean-Philippe Bouchaud. The RFOT Theory of Glasses : Recent Progress and Open Issues. *Comptes Rendus. Physique*, 24(S1) :1–15, June 2023. ISSN 1878-1535. doi :[10.5802/crphys.136](https://doi.org/10.5802/crphys.136).
- [24] Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, and Gilles Tarjus. Are defect models consistent with the entropy and specific heat of glass formers? *The Journal of Chemical Physics*, 123(4) :044510, August 2005. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.1955527](https://doi.org/10.1063/1.1955527).
- [25] David Chandler and Juan P. Garrahan. Thermodynamics of coarse-grained models of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 123(4) :044511, August 2005. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.1955528](https://doi.org/10.1063/1.1955528).
- [26] 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 assessment. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(50) :R1143, December 2005. ISSN 0953-8984. doi :[10.1088/0953-8984/17/50/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/50/R01).
- [27] Giulio Biroli and Jean-Philippe Bouchaud. The Random First-Order Transition Theory of Glasses : A Critical Assessment. In *Structural Glasses and Supercooled Liquids*, pages 31–113. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. ISBN 978-1-118-20247-0. doi :[10.1002/9781118202470.ch2](https://doi.org/10.1002/9781118202470.ch2).
- [28] François Sausset, Gilles Tarjus, and Pascal Viot. Thermodynamics and structure of simple liquids in the hyperbolic plane. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2009(04) :P04022, April 2009. ISSN 1742-5468. doi :[10.1088/1742-5468/2009/04/P04022](https://doi.org/10.1088/1742-5468/2009/04/P04022).
- [29] D. Coslovich and G. Pastore. Understanding fragility in supercooled Lennard-Jones mixtures. I. Locally preferred structures. *The Journal of Chemical Physics*, 127(12) :124504, September 2007. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.2773716](https://doi.org/10.1063/1.2773716).
- [30] Martin Goldstein. Viscous Liquids and the Glass Transition : A Potential Energy Barrier Picture. *The Journal of Chemical Physics*, 51(9) :3728–3739, November 1969. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/1.1672587](https://doi.org/10.1063/1.1672587).
- [31] Pablo G. Debenedetti and Frank H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825) :259–267, March 2001. ISSN 1476-4687. doi :[10.1038/35065704](https://doi.org/10.1038/35065704).
- [32] 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, July 1965. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/1.1696442](https://doi.org/10.1063/1.1696442).
- [33] Kurt Binder and Walter Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids : An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific, 2011. ISBN 978-981-4350-17-4.
- [34] Gilles Tarjus. An overview of the theories of the glass transition. In Ludovic Berthier, Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, Luca Cipelletti, and Wim van Saarloos, editors, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press, July 2011. ISBN 978-0-19-969147-0. doi :[10.1093/acprof:oso/9780199691470.003.0002](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199691470.003.0002).

- [35] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. p-spin-interaction spin-glass models : Connections with the structural glass problem. *Physical Review B*, 36(10) :5388–5397, October 1987. doi :[10.1103/PhysRevB.36.5388](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.5388).
- [36] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes. Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition. *Physical Review A*, 35(7) :3072–3080, April 1987. doi :[10.1103/PhysRevA.35.3072](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.35.3072).
- [37] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Random solutions from a regular density functional Hamiltonian : a static and dynamical theory for the structural glass transition. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 22(5) :L149, March 1989. ISSN 0305-4470. doi :[10.1088/0305-4470/22/5/003](https://doi.org/10.1088/0305-4470/22/5/003).
- [38] Laurent P. Lévy. Critical dynamics of metallic spin glasses. *Physical Review B*, 38(7) :4963–4973, September 1988. doi :[10.1103/PhysRevB.38.4963](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.4963).
- [39] Caroline Crauste-Thibierge. *Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse*. These de doctorat, Paris 6, January 2009. URL www.theses.fr/2009PA066308.
- [40] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes. Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Physical Review A*, 40(2) :1045–1054, July 1989. doi :[10.1103/PhysRevA.40.1045](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.1045).
- [41] 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, October 2004. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.1796231](https://doi.org/10.1063/1.1796231).
- [42] Benjamin Guiselin, Gilles Tarjus, and Ludovic Berthier. Static self-induced heterogeneity in glass-forming liquids : Overlap as a microscope. *The Journal of Chemical Physics*, 156(19) :194503, May 2022. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/5.0086517](https://doi.org/10.1063/5.0086517).
- [43] Jean-Philippe Bouchaud and Giulio Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales. *Physical Review B*, 72(6) :064204, August 2005. doi :[10.1103/PhysRevB.72.064204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064204).
- [44] Thomas Speck. Modeling non-linear dielectric susceptibilities of supercooled molecular liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 155(1) :014506, July 2021. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/5.0056657](https://doi.org/10.1063/5.0056657).
- [45] Eric Bertin and François Ladieu. Nonlinear dielectric response in glasses : restoring forces and avoided spin-glass criticality. December 2023.
- [46] C. Crauste-Thibierge, C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, G. Biroli, and J-P. Bouchaud. Evidence of Growing Spatial Correlations at the Glass Transition from Nonlinear Response Experiments. *Physical Review Letters*, 104(16) :165703, April 2010. doi :[10.1103/PhysRevLett.104.165703](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.165703).

- [47] S. Albert, Th. Bauer, M. Michl, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Loidl, P. Lunkenheimer, R. Tourbot, C. Wiertel-Gasquet, and F. Ladieu. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers. *Science*, 352(6291) : 1308–1311, June 2016. doi :[10.1126/science.aaf3182](https://doi.org/10.1126/science.aaf3182).
- [48] Ludovic Berthier and Walter Kob. Static point-to-set correlations in glass-forming liquids. *Physical Review E*, 85(1) :011102, January 2012. doi :[10.1103/PhysRevE.85.011102](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.011102).
- [49] Chiara Cammarota and Giulio Biroli. Ideal glass transitions by random pinning. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(23) :8850–8855, June 2012. doi :[10.1073/pnas.1111582109](https://doi.org/10.1073/pnas.1111582109).
- [50] Walter Kob and Daniele Coslovich. Nonlinear dynamic response of glass-forming liquids to random pinning. *Physical Review E*, 90(5) :052305, November 2014. doi :[10.1103/PhysRevE.90.052305](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.052305).
- [51] Chiara Cammarota and Giulio Biroli. Random pinning glass transition : Hallmarks, mean-field theory and renormalization group analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 138(12) :12A547, March 2013. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/1.4790400](https://doi.org/10.1063/1.4790400).
- [52] Shreyas Gokhale, K. Hima Nagamanasa, Rajesh Ganapathy, and A. K. Sood. Growing dynamical facilitation on approaching the random pinning colloidal glass transition. *Nature Communications*, 5(1) :4685, August 2014. ISSN 2041-1723. doi :[10.1038/ncomms5685](https://doi.org/10.1038/ncomms5685).
- [53] Ian Williams, Francesco Turci, James E. Hallett, Peter Crowther, Chiara Cammarota, Giulio Biroli, and C. Patrick Royall. Experimental determination of configurational entropy in a two-dimensional liquid under random pinning. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 30(9) :094003, February 2018. ISSN 0953-8984. doi :[10.1088/1361-648X/aaa869](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaa869).
- [54] Denis Morineau and Christiane Alba-Simionesco. Liquids in confined geometry : How to connect changes in the structure factor to modifications of local order. *The Journal of Chemical Physics*, 118(20) :9389–9400, May 2003. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.1568932](https://doi.org/10.1063/1.1568932).
- [55] Friedrich Kremer and Andreas Schönhals, editors. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-642-62809-2 978-3-642-56120-7. doi :[10.1007/978-3-642-56120-7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-56120-7).
- [56] Frohlich H. *Theory Of Dielectrics*. The Clarendon Press, 1949. URL <http://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.474977>.
- [57] P. Lunkenheimer and A. Loidl. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials : alpha-relaxation and excess wing. *Chemical Physics*, 284(1) :205–219, November 2002. ISSN 0301-0104. doi :[10.1016/S0301-0104\(02\)00549-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00549-9).

- [58] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8 :161–210, January 1967. ISSN 00323861. doi :[10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3).
- [59] Kevin G. Yager and Christopher J. Barrett. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 182(3) :250–261, September 2006. ISSN 10106030. doi :[10.1016/j.jphotochem.2006.04.021](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021).
- [60] Teresa Cusati, Giovanni Granucci, Maurizio Persico, and Gloria Spighi. Oscillator strength and polarization of the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ band of trans-azobenzene : A computational study. *The Journal of Chemical Physics*, 128(19) :194312, May 2008. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.2925678](https://doi.org/10.1063/1.2925678).
- [61] H. M. Dhammika Bandara and Shawn C. Burdette. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews*, 41(5) :1809–1825, February 2012. ISSN 1460-4744. doi :[10.1039/C1CS15179G](https://doi.org/10.1039/C1CS15179G).
- [62] Z. Sekkat, D. Morichère, M. Dumont, R. Loucif-Saïbi, and J. A. Delaire. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films. *Journal of Applied Physics*, 71(3) :1543–1545, February 1992. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi :[10.1063/1.351228](https://doi.org/10.1063/1.351228).
- [63] S. Yu. Grebenkin and B. V. Bol’shakov. Rotational Mobility of Guest Molecules in o-Terphenyl below Tg. *J. Phys. Chem. B*, 110(17) :8582–8586, May 2006. ISSN 1520-6106. doi :[10.1021/jp057487o](https://doi.org/10.1021/jp057487o).
- [64] Jacques A. Delaire and Keitaro Nakatani. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chem. Rev.*, 100(5) :1817–1846, May 2000. ISSN 0009-2665. doi :[10.1021/cr980078m](https://doi.org/10.1021/cr980078m).
- [65] S. Yu. Grebenkin and V. M. Syutkin. Librations of Probe Molecules in Polymeric Matrixes. *J. Phys. Chem. B*, 118(9) :2568–2575, March 2014. ISSN 1520-6106. doi :[10.1021/jp412476s](https://doi.org/10.1021/jp412476s).
- [66] Zouheir Sekkat, Jonathan Wood, and Wolfgang Knoll. Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans \rightarrow Cis Photoisomerization. *J. Phys. Chem.*, 99(47) :17226–17234, November 1995. ISSN 0022-3654. doi :[10.1021/j100047a029](https://doi.org/10.1021/j100047a029).
- [67] Vladimir Toshchevnikov, Tatiana Petrova, and Marina Saphiannikova. Kinetics of light-induced ordering and deformation in LC azobenzene-containing materials. *Soft Matter*, 13(15) :2823–2835, April 2017. ISSN 1744-6848. doi :[10.1039/C7SM00115K](https://doi.org/10.1039/C7SM00115K).
- [68] Vladimir Toshchevnikov, Jaroslav Ilnytskyi, and Marina Saphiannikova. Photoisomerization Kinetics and Mechanical Stress in Azobenzene-Containing Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(5) :1094–1098, March 2017. doi :[10.1021/acs.jpcclett.7b00173](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00173).
- [69] S. Grebenkin and V. M. Syutkin. Isomerization and reorientation of Disperse Red 1 in poly(ethyl methacrylate). *The Journal of Chemical Physics*, 155(16) :164901, October 2021. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/5.0063031](https://doi.org/10.1063/5.0063031).

- [70] S. Grebenkin, B. Bol'shakov, and V. M. Syutkin. Study of Molecular Dynamics in Poly(n-alkyl methacrylates) by Light Induced Absorption Anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(32) :9800–9807, August 2014. ISSN 1520-6106. doi :[10.1021/jp504276y](https://doi.org/10.1021/jp504276y).
- [71] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloe. *Quantum Mechanics, Volume 2*, volume 2, chapter XIII. John Wiley & Sons, Ltd, June 1986. ISBN 978-3527345540. URL ui.adsabs.harvard.edu/abs/1986qmv2.book.....C.
- [72] E. Dzik, P. Datin, J.-P. Dognon, C. Fajolles, C. Wiertel-Gasquet, D. Carrière, and F. Ladieu. Simultaneously measuring the dichroism and the dielectric response of an azobenzene-doped organic glass former. *Review of Scientific Instruments*, 94(12) : 123904, December 2023. ISSN 0034-6748. doi :[10.1063/5.0170213](https://doi.org/10.1063/5.0170213).
- [73] Sally R. Hair, Gregg A. Taylor, and L. Wayne Schultz. An easily implemented flash photolysis experiment for the physical chemistry laboratory : The isomerization of 4-anilino-4'-nitroazobenzene. *Journal of Chemical Education*, 67(8) :709, August 1990. ISSN 0021-9584. doi :[10.1021/ed067p709](https://doi.org/10.1021/ed067p709).
- [74] S. Yu. Grebenkin and V. M. Syutkin. Dynamical heterogeneity in glassy n-butanol. *Physical Review B*, 76(5) :054202, August 2007. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi :[10.1103/PhysRevB.76.054202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054202).
- [75] R. Richert. Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices. *Macromolecules*, 21(4) :923–929, April 1988. ISSN 0024-9297. doi :[10.1021/ma00182a013](https://doi.org/10.1021/ma00182a013).
- [76] G. Smets. Photochromic phenomena in the solid phase. In *Unusual Properties of New Polymers*, Advances in Polymer Science, pages 17–44, Berlin, Heidelberg, 1983. Springer. ISBN 978-3-540-39515-7. doi :[10.1007/BFb0025248](https://doi.org/10.1007/BFb0025248).
- [77] R. Richert. Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices. *Macromolecules*, 21(4) :923–929, April 1988. ISSN 0024-9297, 1520-5835. doi :[10.1021/ma00182a013](https://doi.org/10.1021/ma00182a013).
- [78] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Photobleaching technique for measuring ultraslow reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10489–10497, October 1993. ISSN 0022-3654. doi :[10.1021/j100142a037](https://doi.org/10.1021/j100142a037).
- [79] Ali Dhinojwala, George K. Wong, and John M. Torkelson. Quantitative analysis of rotational dynamics in doped polymers above and below the glass transition temperature : a novel application of second-order nonlinear optics. *Macromolecules*, 25(26) :7395–7397, December 1992. ISSN 0024-9297. doi :[10.1021/ma00052a050](https://doi.org/10.1021/ma00052a050).
- [80] Ali Dhinojwala, George K. Wong, and John M. Torkelson. Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene : alpha -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8) :6046–6054, April 1994. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.467115](https://doi.org/10.1063/1.467115).

- [81] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. Polarization holography 1 : A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 23 (23) :4309, December 1984. ISSN 0003-6935, 1539-4522. doi :[10.1364/AO.23.004309](https://doi.org/10.1364/AO.23.004309).
- [82] C. H. Wang and J. L. Xia. Holographic grating relaxation studies of photo processes of azobenzenes in polymer hosts. *J. Phys. Chem.*, 96(1) :190–194, January 1992. ISSN 0022-3654, 1541-5740. doi :[10.1021/j100180a037](https://doi.org/10.1021/j100180a037).
- [83] Qiang Wu, Yumin Liang, Jingjun Xu, Yuquan Shen, Guangyin Zhang, Simin Liu, Qian Sun, and Xiaobo Chen. Holographic recording and light amplification in doped polymer film. *Opt. Lett.*, 20(5) :504, March 1995. ISSN 0146-9592, 1539-4794. doi :[10.1364/OL.20.000504](https://doi.org/10.1364/OL.20.000504).
- [84] Yichun Liu, Xianggui Kong, Shihua Huang, Haiyu Wang, Mingzhen Tian, Jiaqi Yu, and Jiulin Lin. Multiple-hologram storage for thin layers of Methyl Orange dyes in polyvinyl alcohol matrices. *Opt. Lett.*, 20(13) :1495, July 1995. ISSN 0146-9592, 1539-4794. doi :[10.1364/OL.20.001495](https://doi.org/10.1364/OL.20.001495).
- [85] M. Ivanov, T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, and V. Dragostinova. Photoinduced changes in the refractive index of azo-dye/polymer systems. *Appl. Phys. Lett.*, 66 (17) :2174–2176, April 1995. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi :[10.1063/1.113937](https://doi.org/10.1063/1.113937).
- [86] Pengfei Wu, Wenju Chen, Xiong Gong, Guilan Zhang, and Guoqing Tang. Red-band holographic storage in azo dye sensitized by noncoherent light. *Opt. Lett.*, 21(6) :429, March 1996. ISSN 0146-9592, 1539-4794. doi :[10.1364/OL.21.000429](https://doi.org/10.1364/OL.21.000429).
- [87] B. Fleck, D. A. Dowling, and L. Wenke. An application of azo-dye-doped polymer films in optical signal processing using Fourier holograms. *Journal of Modern Optics*, 43(7) :1485–1493, July 1996. ISSN 0950-0340. doi :[10.1080/09500349608232820](https://doi.org/10.1080/09500349608232820).
- [88] Christopher J. Barrett, Almeria L. Natansohn, and Paul L. Rochon. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *J. Phys. Chem.*, 100(21) :8836–8842, January 1996. ISSN 0022-3654, 1541-5740. doi :[10.1021/jp953300p](https://doi.org/10.1021/jp953300p).
- [89] Hideyuki Nakano, Takahiro Tanino, Toru Takahashi, Hiroyuki Ando, and Yasuhiko Shirota. Relationship between molecular structure and photoinduced surface relief grating formation using azobenzene-based photochromic amorphous molecular materials. *J. Mater. Chem.*, 18(2) :242–246, 2008. ISSN 0959-9428, 1364-5501. doi :[10.1039/B713400B](https://doi.org/10.1039/B713400B).
- [90] Xu Li, Hao Huang, Bing Wu, Chuyi Liao, and Xiaogong Wang. Comparative study of photoinduced surface-relief-gratings on azo polymer and azo molecular glass films. *RSC Adv.*, 11(55) :34766–34778, 2021. ISSN 2046-2069. doi :[10.1039/D1RA06111A](https://doi.org/10.1039/D1RA06111A).
- [91] Christopher J. Barrett, Paul L. Rochon, and Almeria L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 109(4) :1505–1516, July 1998. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/1.476701](https://doi.org/10.1063/1.476701).

-
- [92] Philippe Lefin, Céline Fiorini, and Jean-Michel Nunzi. Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure Appl. Opt.*, 7(1) :71–82, January 1998. ISSN 0963-9659, 1361-6617. doi :[10.1088/0963-9659/7/1/011](https://doi.org/10.1088/0963-9659/7/1/011).
- [93] Jayant Kumar, Lian Li, Xin Li Jiang, Dong-Yu Kim, Taek Seung Lee, and Sukant Tripathy. Gradient force : The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 72(17) :2096–2098, April 1998. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi :[10.1063/1.121287](https://doi.org/10.1063/1.121287).
- [94] Y.B. Gaididei, P.L. Christiansen, and P.S. Ramanujam. Theory of photoinduced deformation of molecular films. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 74(2) : 139–146, February 2002. ISSN 0946-2171, 1432-0649. doi :[10.1007/s003400100779](https://doi.org/10.1007/s003400100779).
- [95] Milena Merkel, Amala Elizabeth, Marcus Böckmann, Harry Mönig, Cornelia Denz, and Nikos L. Doltsinis. Understanding the formation of surface relief gratings in azo-polymers : A combined molecular dynamics and experimental study. *J. Chem. Phys.*, 158(10) :104905, March 2023. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/5.0136327](https://doi.org/10.1063/5.0136327).
- [96] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, and S. K. Tripathy. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters*, 73(13) :1817–1819, September 1998. ISSN 0003-6951. doi :[10.1063/1.122292](https://doi.org/10.1063/1.122292).
- [97] Ludovic Berthier, Daniele Coslovich, Andrea Ninarello, and Misaki Ozawa. Equilibrium Sampling of Hard Spheres up to the Jamming Density and Beyond. *Physical Review Letters*, 116(23) :238002, June 2016. doi :[10.1103/PhysRevLett.116.238002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.238002).
- [98] Vassiliy Lubchenko and Peter G. Wolynes. Photon Activation of Glassy Dynamics : A Mechanism for Photoinduced Fluidization, Aging, and Information Storage in Amorphous Materials. *J. Phys. Chem. B*, 124(38) :8434–8453, September 2020. ISSN 1520-6106, 1520-5207. doi :[10.1021/acs.jpcc.0c06515](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06515).
- [99] James D. Wuest and Olivier Lebel. Anarchy in the solid state : structural dependence on glass-forming ability in triazine-based molecular glasses. *Tetrahedron*, 65(36) : 7393–7402, September 2009. ISSN 0040-4020. doi :[10.1016/j.tet.2009.07.026](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.07.026).
- [100] Olivier Lebel, Thierry Maris, Marie-Eve Perron, Eric Demers, and James D. Wuest. The Dark Side of Crystal Engineering : Creating Glasses from Small Symmetric Molecules that Form Multiple Hydrogen Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 128(32) :10372–10373, 2006. doi :[10.1021/ja063353s](https://doi.org/10.1021/ja063353s).
- [101] *Exceptional Dimensional Stability and Surface Quality in Thin, Large-Size Sheets*. Corning-Incorporated, 2021. URL www.corning.com/media/cn/cdt/documents/EAGLE%20XG_PI%20Sheet_2021.pdf.
- [102] Grzegorz Pawlik, Antoni C. Mitus, Andrzej Miniewicz, and Francois Kajzar. Kinetics of diffraction gratings formation in a polymer matrix containing azobenzene chromophores : Experiments and Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 119(13) :6789–6801, October 2003. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi :[10.1063/1.1603736](https://doi.org/10.1063/1.1603736).

- [103] Stefan Kämmerer, Walter Kob, and Rolf Schilling. Dynamics of the rotational degrees of freedom in a supercooled liquid of diatomic molecules. *Physical Review E*, 56(5) :5450–5461, November 1997. ISSN 1063-651X, 1095-3787. doi :[10.1103/PhysRevE.56.5450](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.5450).
- [104] Vincent Dupuis. *Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés*. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, September 2002. URL <https://theses.hal.science/tel-00002623>.
- [105] David Chandler and Juan P. Garrahan. Dynamics on the Way to Forming Glass : Bubbles in Space-Time. *Annual Review of Physical Chemistry*, 61(1) :191–217, March 2010. ISSN 0066-426X, 1545-1593. doi :[10.1146/annurev.physchem.040808.090405](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.040808.090405).
- [106] John H. Lienhard. *A Heat Transfer Textbook : Fifth Edition*. Courier Dover Publications, December 2019. ISBN 978-0-486-83735-2.
- [107] G. Plumereau, P. Aranda, P. Ailloud, P. Berger, D. Boutard, and F. Ladieu. Noise-induced local heatings in beam irradiation. *Journal of Applied Physics*, 85(1) : 134–147, January 1999. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi :[10.1063/1.369432](https://doi.org/10.1063/1.369432).
- [108] Peter Lunkenheimer, Alois Loidl, Birte Riechers, Alessio Zaccone, and Konrad Samwer. Thermal expansion and the glass transition. *Nature Physics*, 19(5) : 694–699, May 2023. ISSN 1745-2481. doi :[10.1038/s41567-022-01920-5](https://doi.org/10.1038/s41567-022-01920-5).
- [109] Vassiliy Lubchenko and Peter G. Wolynes. The Microscopic Quantum Theory of Low Temperature Amorphous Solids. In *Advances in Chemical Physics*, pages 95–206. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN 978-0-470-17542-2. doi :[10.1002/9780470175422.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470175422.ch3).
- [110] Jacob D. Stevenson and Peter G. Wolynes. Thermodynamic-Kinetic Correlations in Supercooled Liquids : A Critical Survey of Experimental Data and Predictions of the Random First-Order Transition Theory of Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31) :15093–15097, August 2005. ISSN 1520-6106. doi :[10.1021/jp052279h](https://doi.org/10.1021/jp052279h).
- [111] Li-Min Wang and C. Austen Angell. Response to "Comment on 'Direct determination of the fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry : Kinetic versus thermodynamic fragilities'" [J. Chem. Phys. 118, 10351 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 118(22) :10353–10355, June 2003. ISSN 0021-9606. doi :[10.1063/1.1571815](https://doi.org/10.1063/1.1571815).
- [112] Ranko Richert and Susan Weinstein. Nonlinear Dielectric Response and Thermodynamic Heterogeneity in Liquids. *Physical Review Letters*, 97(9) :095703, September 2006. doi :[10.1103/PhysRevLett.97.095703](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.095703).
- [113] F. Alvarez, A. Alegría, and J. Colmenero. Interconnection between frequency-domain Havriliak-Negami and time-domain Kohlrausch-Williams-Watts relaxation functions. *Physical Review B*, 47(1) :125–130, January 1993. doi :[10.1103/PhysRevB.47.125](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.125).
- [114] Fabien Portier. *Etude expérimentale de deux systèmes élastiques bidimensionnels : électrons à la surface de l'hélium superfluide et vortex dans BSCCO (2212)*. These de doctorat, Paris 6, January 2002. URL www.theses.fr/2002PA066461.

-
- [115] Alexandre Meunier and Olivier Lebel. A Glass Forming Module for Organic Molecules : Making Tetraphenylporphyrin Lose its Crystallinity. *Organic Letters*, 12(9) : 1896–1899, 2010. doi :[10.1021/ol100139t](https://doi.org/10.1021/ol100139t).
- [116] Kirill A. Kolmakov. An efficient, “green” approach to aryl amination of cyanuric chloride using acetic acid as solvent. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45(2) : 533–539, 2008. doi :[10.1002/jhet.5570450236](https://doi.org/10.1002/jhet.5570450236).
- [117] Cepheiden. Schematic illustration for a Wollaston prism, June 2008. URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wollaston_Prism_DE.svg.

still
I ate 'nt dead
Granny Weatherwax

Titre : Relever le défi de la transition vitreuse par manipulation optique de molécules

Mots clés : transition vitreuse, clouage aléatoire, optique

Résumé : Pourquoi la viscosité des liquides surfondus augmente-t-elle si brusquement à l'approche de la température T_g de transition vitreuse ? Cette transition dynamique peut s'expliquer, ou non, par une transition thermodynamique sous-jacente. L'une des prédictions fortes et spécifiques de RFOT (principale théorie thermodynamique) est le clouage aléatoire : il serait possible d'atteindre la phase de verre idéal en piégeant une fraction critique de molécules choisies au hasard dans la matrice vitreuse. On devrait alors observer une forte augmentation du temps de relaxation du système, même pour une fraction de molécules clouées très inférieure au seuil de percolation.

Cette thèse a pour but de mesurer expérimentalement l'effet du clouage aléatoire sur un verre structural. Dans une matrice vitreuse organique, on mélange une petite quantité (environ 1%) de dérivés d'azobenzène, qui s'isomérisent et s'orientent sous l'effet de la lumière. L'orientation est créée et mesurée en temps réel par un montage optique pompe-sonde. La dynamique vitreuse est suivie, aussi en temps réel, par spectroscopie diélectrique.

On observe une diminution significative du temps de relaxation structurale autour de T_g sous l'effet de la lumière. Grâce à de récentes prédictions

faites par RFOT, nous interprétons cette diminution comme la photofluidisation produite par les isomérisations photo-induites des azobenzènes, qui diminuent les barrières d'énergie à franchir pour relaxer.

Une étude numérique et expérimentale de la relaxation à l'échelle d'une hétérogénéité dynamique prouve que la dynamique est beaucoup influencée par le forçage par les isomérisations et la photofluidisation que par l'effet du clouage aléatoire. De plus, on montre qu'il serait possible de discriminer entre plusieurs lois de relaxation locale (Debye ou Havriliak-Negami, par exemple), mais que les limites de notre dispositif expérimental nous empêchent de conclure à ce propos.

Enfin, on propose une manière de prendre en compte le forçage par les isomérisations et la photofluidisation en combinant nos mesures optiques et diélectriques pour en extraire l'effet du clouage aléatoire.

On conclut que la relaxation vitreuse semble bien ralentie quand la fraction clouée augmente, et que l'expérience semble bien compatible avec les prédictions de RFOT sur le clouage aléatoire. Cela apporte un argument fort en faveur des théories thermodynamiques de la transition vitreuse.

Title : Taking up the challenge of the glass transition by optical manipulations of molecules

Keywords : glass transition, random pinning, optics

Abstract : Why do supercooled liquids dynamics slow down so abruptly upon cooling towards the glass transition temperature T_g ? This dynamic transition may (or not) be explained by an underlying thermodynamic transition. One of the strong and specific predictions of RFOT (the main thermodynamic theory) is random pinning: it should be possible to reach the ideal glass phase by pinning a critical fraction of molecules chosen at random in the glass matrix. A sharp increase in the relaxation time of the system should then be observed, even for a pinned fraction well below the percolation threshold.

The aim of this thesis is to experimentally measure the effect of random pinning on a structural glass. In an organic glass matrix, we mix a small amount (around 1%) of azobenzene-grafted molecules, which isomerize and orient themselves under illumination. The orientation is created and measured in real time by a pump-probe optical setup. Glass dynamics is monitored, also in real time, by dielectric spectroscopy.

We observe a significant decrease in structural relaxation time around T_g under illumination. Thanks to recent predictions made by RFOT, we

interpret this decrease as photofluidization caused by photo-induced isomerizations of azobenzenes, which lower the free energy barriers.

A numerical and experimental study of relaxation at the scale of a dynamic heterogeneity proves that the dynamics is much more influenced by the forcing by isomerizations and photofluidization than by the effect of random pinning. In addition, we show that it would be possible to discriminate between several local relaxation laws (Debye or Havriliak-Negami, for example), but that the limitations of our experimental set-up prevent us from reaching any conclusions in this respect.

Finally, we propose a way of taking into account the forcing by isomerizations and the photofluidization by combining our optical and dielectric measurements to extract the effect of random pinning.

We conclude that glassy relaxation does indeed appear to slow down as the pinned fraction increases, and that the experiment seems well compatible with RFOT's predictions of random pinning. This provides a strong argument in favor of thermodynamic theories of the glass transition.