



Influence d'un cisaillement oscillant sur la dynamique de vieillissement microscopique d'un verre colloïdal

Virgile Viasnoff

► To cite this version:

Virgile Viasnoff. Influence d'un cisaillement oscillant sur la dynamique de vieillissement microscopique d'un verre colloïdal. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . pastel-00000272

HAL Id: pastel-00000272

<https://pastel.hal.science/pastel-00000272>

Submitted on 15 Sep 2010

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

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

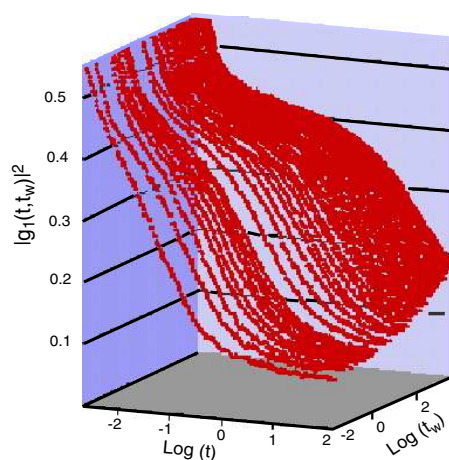
UNIVERSITE PARIS VI - Pierre et Marie Curie

THESE
pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI
Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement par
Virgile VIASNOFF

sujet de la thèse :

**Influence d'un cisaillement oscillant sur la dynamique microscopique de
vieillissement d'un verre colloïdal**



Soutenue le 19 février 2003 devant le jury composé de :

Mme	Anne-Marie CAZABAT	
M.	Jean-Philippe BOUCHAUD	rapporteur
M.	Didier CHATENAY	
M.	François LEQUEUX	directeur de thèse
M.	Didier ROUX	
M.	Grégoire PORTE	rapporteur

*A Béatrice, à mes parents et grands parents,
qui adoreront, c'est sûr, ces chinoiseries.*

Remerciements

LE PARADOXE de ce travail sur les systèmes répulsifs est qu'il est le fruit de toutes les interactions attractives qui ont jalonné ces trois années.

Chronologiquement parlant je voudrais remercier Jim, qui, il y a 6 ans m'a donné l'occasion de jouer les apprentis chercheurs pour la première fois. Il m'a présenté Armand et François. L'un est devenu depuis, l'hôte hospitalier de mes pauses cafés ainsi que le garant de ma forme physique, le second, ce Vésuve de l'hypothèse, cet Etna de la conjecture est et restera mon directeur de thèse. Que tous trois soient ici remerciés pour leur aide, leur confiance, leur talent et leur amitié.

Il y a ceux aussi qui m'ont suivi d'un peu plus loin, mais à qui ce travail doit beaucoup tant sur le plan des idées que de la réalisation expérimentale.: Jean-Philippe Bouchaud qui a accepté d'être mon rapporteur, Jorge Kurchan à qui je dois un extraordinaire mois de juillet aux Houches, Ludovic Berthier qui a énormément contribué à clarifier mes idées. Mais aussi Taco Nicolaï et Jean Louis Barrat à qui je dois nombre de discussions éclairantes. David Pine qui m'a introduit à la vie californienne et dont les conseils m'ont été plus que profitables. Frank Scheffold et Luca Cipeletti enfin, pour toute la partie instrumentale.

Ceux qui m'ont aiguillé: Guillaume Reydellet avec qui j'ai découvert les joies de la matière molle, Anne-Marie Cazabat qui a présidée à ma destinée universitaire depuis mon entrée à Normale Sup jusqu'à ma thèse en passant par mon DEA.

Ceux qui le temps d'une ou plusieurs lectures se sont penchés sur mon travail: Didier Chate-nay, Grégoire Porte et Didier Roux

Celle qui m'a soutenu financièrement et matériellement pendant mes années au statut incertain et dont la force d'organisation et de "Forward to all" me laisse admiratif: Françoise Lafuma. Celle qui m'a vaillamment secondé dans toutes mes commandes et autres démarches administrative, toujours avec bonne humeur et gentillesse: Isabelle.

Ceux enfin que la coutume nomme "mes compagnons d'infortune": l'inimitable C.Chassenieux, le semillant Christian F, Pascal H, Julien L.R, Fanny M, Gauthier P, Etienne R, Yvette T, l'inénarrable Denis B et le très efficace Stéphane J et tous ceux des différents labo dans lesquels j'ai fait escale. A vous tous merci

Enfin une reconnaissance toute spéciale aux six femmes de ma thèse:

Celle de ma vie, Béatrice, sans les remarques de laquelle cette thèse serait en noir et blanc et truffée d'encore plus de fôtes d'orthographe. Tes "on va au ciné ce soir" m'ont donné un grand recul sur mon travail.

Celle de ma voix, Evelyne, dont l'intérêt pour mes travaux m'ont conduit à toujours leur trouver plus de lustre.

Celle de mes débuts, Jasna dont les émerveillements successifs ont toujours été un moteur pour moi. Bon courage pour la fin de ton travail.

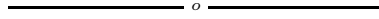
Celle de mes déboires, La Gourde (je n'ai jamais su son vrai nom) qui m'a permis de me rendre chaque jour au labo alors que mon service militaire m'affectait au département découpe de journaux belges du SIRPA.

Celle de mes folies, Hélène dont l'impact sur ce travail est difficilement mesurable tant par son énergie, ses attentions amicales et son enthousiasme que 300 pages ne suffiraient pas à décrire.

Celle enfin de mes repas et de mes courses en montagnes, Guillemette, dont la franchise, l'amitié et l'allant m'ont toujours étonné.

Résumé

Ce travail expérimental cherche à mieux caractériser les effets du cisaillement sur le vieillissement d'un verre colloïdal au niveau microscopique. La dynamique des réarrangements d'un tel système est étudiée au moyen d'une technique de diffusion multiple de la lumière (MSDWS) développée au cours de cette thèse. Nous montrons que la cessation d'un cisaillement de forte amplitude est, au niveau microscopique, l'équivalent pour ces systèmes d'une trempe thermique pour d'autres systèmes vitreux. Notre système est en effet rajeuni par un fort cisaillement puis présente un comportement de vieillissement classique à la cessation de celui-ci. De surcroît, nous montrons qu'un cisaillement de faible amplitude permet au système de vieillir plus vite. Nous appelons ce comportement le survieillissement. Ces deux effets antagonistes (rajeunissement et survieillissement) sont aussi observés sur des polymères vitreux soumis à des marches de température. Nous montrons enfin que le modèle SGR fournit une description unifiée de ces comportements similaires pour différents types de perturbation. Ceux-ci mettent en lumière l'élargissement de la distribution de temps de relaxation au sein de ce type de matériaux soumis à des perturbations extérieures.



Summary

This experimental work tries to better characterize the effects of shearing upon the aging of colloidal glasses at a microscopic level. The rearrangement dynamics of the system is studied via a multiple light scattering technique (MSDWS) especially developed in this thesis. We show that under high oscillatory shear the system is rejuvenated and that it starts aging when the shear is stopped. Hence, at a microscopic level, high shear is equivalent for these systems to thermal quench for other glassy materials. Furthermore we show that a gentle oscillatory shear help the system to age. We coined this phenomena "overaging". These two antagonistic effects (rejuvenation and overaging) are also observed on glassy polymer submitted to temperature steps. We eventually give a unified description of these effects for the different perturbation within the frame of the SGR model. It clearly shows that an external perturbation broadens the distribution of relaxation for these systems.

Contents

1. Introduction	13
1.1 Quelques repères de phénoménologie.	14
1.1.1 Vieillissement simple	14
1.1.2 Effet Kovacs	15
1.1.3 Objectif central du travail.	15
1.2 Système et technique	16
1.3 Quelques repères de théorie.	18
1.3.1 Théorie MCT et modèle p-spin	19
1.3.2 Modèles phénoménologiques.	20
1.3.3 Modèle SGR	20
1.4 Quelques repères de lecture.	20
2. Technique de Diffusion Multiple Multispeckle (MSDWS)	23
2.1 Description de l'acquisition aux temps longs	26
2.1.1 Montage CCD multispeckle (*)	26
2.1.1.1 Description	26
2.1.1.2 Ajustement de la taille du speckle	28
2.1.1.3 Mesure du facteur de normalisation	29
2.1.2 Algorithme de calcul	31
2.1.2.1 Calcul simple de la fonction de corrélation	31
2.1.2.2 Calcul en parallèle des fonctions de corrélation	32
2.1.2.3 Exemple de la prise de gélatine	34
2.2 Description de l'acquisition aux temps courts	35
2.2.1 Position du problème	35
2.2.2 Technique Double cellule (*)	36
2.2.2.1 Principe théorique	36
2.2.2.2 Montage expérimental	37
2.2.2.3 Difficultés expérimentales	38
2.2.2.4 Verre fritté oscillant	38
2.2.3 Superposition des deux techniques	39
2.2.3.1 Normalisation	39

2.2.3.2	Validation	39
2.2.4	Récapitulation des différentes techniques	40
2.3	Cellule de cisaillement	41
2.3.1	Cahier des charges	41
2.3.2	Solutions technologiques	42
3.	Mesures expérimentales, mise en évidence du survieillissement	45
3.1	Rajeunissement total et vieillissement simple (*)	48
3.1.1	Choix du système	49
3.1.2	Protocole expérimental	49
3.1.3	Rajeunissement total	50
3.1.4	Vieillissement simple, caractérisation	51
3.1.5	Détermination de la phase vitreuse	53
3.2	Rajeunissement partiel et survieillissement (*)	54
3.2.1	Stratégie	54
3.2.2	Forts cisaillements	56
3.2.3	Faibles cisaillements	58
3.2.4	Cisaillements intermédiaires	59
3.2.4.1	Conclusion	61
4.	Comparaison avec les verres de spin	63
4.1	Rajeunissement et effet mémoire dans les verres de spin	65
4.1.1	Histoire thermique	65
4.1.2	Les quantités mesurées	65
4.1.3	Résultats expérimentaux	65
4.2	Comparaison des résultats	66
4.2.1	Comparaison des protocoles expérimentaux	66
4.2.2	Grands ΔT , grands γ_0	67
4.2.3	ΔT et γ_0 intermédiaires	68
4.2.4	Petits ΔT , petits γ_0	69
4.3	Détermination des âges effectifs	69
4.4	Conclusion	71
5.	Survieillissement dans les polymères vitreux	73
5.1	Synthèse du polymère	75
5.2	Montage et protocole expérimental	75
5.2.1	Description du montage	75
5.2.2	Protocole expérimental	76
5.3	Résultats expérimentaux (*)	78
5.3.1	Vieillissement simple	78
5.3.2	Marche en température	78
5.4	Perspectives	79

6. Description de la phénoménologie par le modèle SGR	81
6.1 Modèle de pièges	82
6.1.1 Hypothèses et méthode de résolution	82
6.1.1.1 Hypothèses (*)	82
6.1.1.2 Méthode de résolution	83
6.1.2 Vieillissement simple	84
6.1.2.1 Comportement asymptotique (*)	84
6.1.2.2 Full aging ou sub aging apparent?	85
6.1.3 Marche positive en température (*)	86
6.1.3.1 Grandes marches $\Delta T > T_g - T_0$	86
6.1.3.2 Petites marches $\Delta T \ll T_0$	86
6.1.3.3 Pertinence de la description en terme d'âge effectif	87
6.1.3.4 ΔT intermédiaires	90
6.2 Modèle Soft Glassy Rheology (SGR) (*)	92
6.2.1 Calcul des fonctions de fluage	93
6.2.2 Influence du cisaillement sur la dynamique du système	94
6.2.2.1 Technique de résolution	94
6.2.2.2 Faible cisaillement: $k\gamma_0^2 \lesssim 1$	95
6.2.2.3 Cisaillements intermédiaires.	96
6.2.2.4 Fort cisaillements: $k\gamma_0^2 \gg \bar{E}$.	96
6.3 Conclusion	97
7. Comparaison quantitative	99
7.1 Position du problème	100
7.1.1 Lien entre $C(t, t + t_w)$ et $g_1(t_w, t + t_w)$	100
7.1.2 Paramètres de fit du modèle	101
7.2 Comparaison quantitative	102
7.2.1 Protocole de fit	102
7.2.2 Vieillissement simple	102
7.2.3 Fit des fonctions cisillées	103
7.2.4 Conclusion	105
8. Modifications du modèle SGR	107
8.1 Modification des hypothèses	108
8.2 Existence d'une réponse linéaire	109
8.2.1 Modèle SGR	109
8.2.2 Modèle SGRm	110
8.3 Module élastique instantané.	110
8.4 Similitude cisaillement-température.	111
8.5 Module de relaxation en régime non linéaire.	112
8.6 Existence d'un cisaillement critique.	113
8.7 Fonctions de corrélation, inclusion des temps courts	114
8.7.1 $k_0 \gg \kappa$	115
8.7.2 $k_0 \ll \kappa$	116

8.8	Critiques et Conclusion	117
9.	Expériences d'échos, dynamique forcée	119
9.1	Technique expérimentale et calibrations	120
9.1.1	Résolution temporelle	120
9.1.2	Influence de la phase $\bar{\phi}$	121
9.1.3	Décorrélation spontanée	122
9.1.4	Influence de la largeur finie du faisceau laser	122
9.2	Etude de la dynamique forcée. (*)	122
9.2.1	Dynamique sous cisaillement	122
9.2.1.1	Étude expérimentale.	123
9.2.1.2	Prédictions du modèle SGR	124
9.2.1.3	Prédictions du modèle SGRm	125
9.2.2	Absence de rajeunissement par arrêt du cisaillement	126
9.3	Vers une mesure des hétérogénéités spatiales des propriétés rhéologiques	127
9.3.1	Disymétrie des contre échos.	127
9.3.2	Observations expérimentales	130
9.4	Conclusion	132
10.	Publications	141

Introduction

BIEN que présents dans de nombreux domaines quotidiens et industriels, les systèmes colloïdaux denses restent des matériaux dont la physique est loin d'être entièrement comprise. S'il est vrai que de nombreux travaux expérimentaux ont relativement bien caractérisé les écoulements macroscopiques de tels systèmes (apparition d'une contrainte seuil, rheofluidification ou rhéoépaississement, apparition de bande de cisaillement etc...), l'explication microscopique de la phénoménologie observée reste encore balbutiante (bien que certaines approches prometteuses aient récemment vu le jour). Le premier pas conceptuel pour sortir d'une description phénoménologique est de reconnaître en ces systèmes une grande parenté avec les systèmes vitreux. Cette idée, présente depuis une bonne dizaine d'années, a permis une meilleure description de leur dynamique microscopique. Un des buts du travail que nous présentons ici est de renforcer encore cette similitude en comparant en détail le comportement d'une solution colloïdale dense avec celui d'autres systèmes vitreux.

S'il est déjà ardu de construire des modèles décrivant leur dynamique spontanée, l'étude de l'influence d'un forçage extérieur sur cette dynamique l'est encore plus. En effet la zone de réponse linéaire de ces systèmes est souvent peu étendue. Expérimentalement on constate qu'une perturbation extérieure, mécanique par exemple, modifie le spectre des temps de relaxation du système, même pour de faibles amplitudes. C'est justement cette modification qui sera la préoccupation majeure des chapitres qui vont suivre.

Nous adoptons une approche en trois temps:

- Tout d'abord développer une technique expérimentale capable de suivre la dynamique du verre colloïdal sous et après le cisaillement. Cela nous permettra de dégager certains traits phénoménologiques dont le plus marquant a été baptisé "survieillissement".
- Nous effectuons ensuite une comparaison avec d'autres systèmes vitreux: verres de spins et polymères. Nous montrons que la phénoménologie observée est commune à ces trois systèmes.
- Enfin nous décrivons en terme d'élargissement de la distribution de temps de relaxation nos observations par le modèle SGR. Ce travail constitue à notre connaissance, la première vraie "critique" expérimentale de ce modèle.

1.1 Quelques repères de phénoménologie.

1.1.1 Vieillissement simple

De nombreux systèmes physiques (polymères [1], métaux [2], colloïdes [3–5], systèmes magnétiques [6] ou diélectriques [7] etc..) présentent une région de leur diagramme de phase dans laquelle le temps de mise à l'équilibre thermodynamique est expérimentalement infini¹. Cette partie du diagramme est appelé phase vitreuse. Il s'ensuit que l'étude des propriétés physiques de tels systèmes ne peut se baser sur la thermodynamique d'équilibre. On pourrait alors penser que chacun d'eux possède ses propres lois d'évolution. Au contraire, la phénoménologie observée présente une grande universalité d'un point de vu qualitatif. La propriété fondamentale de ces systèmes est que leur comportement physique à un instant donné dépend de toute leur histoire passée. Ainsi les grandeurs physiques habituellement mesurées (fonctions réponse ou de corrélation, grandeurs thermodynamiques etc...) dépendent-elles non seulement du temps t écoulé depuis le début de la mesure, mais aussi de toute la séquence temporelle² des états du diagramme de phase traversés par le système avant la mesure [8]³. On voit donc la nécessité de définir des histoires dites de référence, les plus simples possible, qui mettent en lumière certains mécanismes propres aux systèmes vitreux.

L'histoire la plus couramment utilisée est la trempe thermique. Une chute brutale de température amène le système depuis un état d'équilibre dans un état vitreux. La température ainsi que toutes les autres grandeurs du diagramme de phase sont ensuite maintenues constantes pendant toute l'histoire du système. L'évolution de celui-ci est alors appelé vieillissement simple et se caractérise par une lente dérive de ses propriétés physiques avec le temps t_w passé dans la phase vitreuse. Pour ce type d'histoire, t_w est appelé âge du système. Ce qui différencie le vieillissement simple d'un autre phénomène transitoire est que la seule échelle de temps de relaxation est l'âge du système lui-même. Ce phénomène ne possède donc aucune échelle intrinsèque. Un tel comportement a été observé sur quantité de systèmes vitreux. Nous ne citerons ici que quelques exemples: polymères [1], verre de spin [9], colloïdes [10], verres métallique [2], verres moléculaires [11], matériaux diélectriques [7], verres d'électrons [12].

Afin de suivre un tel vieillissement on peut mesurer ou calculer des grandeurs macroscopiques à un temps telles que la susceptibilité à une fréquence ω fixée: $\chi''_\omega(t_w)$ [13], le volume libre de l'échantillon $V(t_w)$ [14], une chaleur spécifique $C_p(t_w)$, un temps de décroissance caractéristique $\tau(t_w)$ [15] etc...

On peut aussi s'intéresser à des grandeurs à deux temps telles que les fonctions réponse [comme les fonctions de relaxation de l'aimantation $M(t, t_w)$ [6], de la contrainte $J(t, t_w)$ [1] ou bien encore aux fonctions de corrélation [par exemple celle de la densité avec le facteur de structure dynamique $S_q(t, t_w)$ [16]]. Ces fonctions dépendent à la fois de l'âge t_w auquel la sollicitation a débuté et du temps t écoulé depuis le début de la sollicitation. Il est alors légitime de se poser

¹ L'existence ou non d'un état d'équilibre est une question ouverte et dépend certainement des systèmes considérés. Nous supposons dans cette étude que le temps de mise à l'équilibre est infini, non dans une fin de controverse, mais comme constatation expérimentale pour les échelles de temps mises en jeu dans nos expériences.

² et pas seulement de la trajectoire. En effet ces systèmes peuvent se "souvenir" de l'ordre des états par lesquels ils sont passés et du temps où ils y sont restés.

³ Remarquons que ceci constitue de fait la définition du diagramme de phase dont les axes représentent tous les paramètres extérieurs influant sur l'histoire de l'échantillon. Ainsi des grandeurs telles que l'amplitude du cisaillement ou de la contrainte mécanique sont considérées au même titre que la température ou la densité.

la question suivante: la donnée d'une seule valeur de $V, \chi''_{\omega}, \tau, C_p \dots$ est elle suffisante pour définir entièrement le système?

1.1.2 Effet Kovacs

Les expériences réalisées par Kovacs en 1963 [14, 17] sur des polymères vitreux, permettent de répondre à cette question. Considérons deux expériences de vieillissement simple effectuées à deux températures différentes T_1 et T_2 avec $T_2 < T_1 < T_g$. Mesurons alors le volume libre, $V_{T_i}(t_w)$, du système polymérique vitreux au cours du temps. Une représentation schématique des résultats est donnée figure 1.1. On remarque tout d'abord que la vitesse d'évolution du système

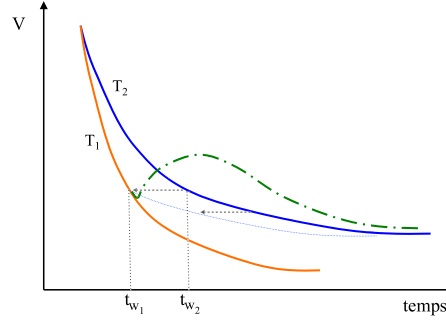


Fig. 1.1: Schéma des résultats de l'expérience de Kovacs. L'évolution de volume libre aux températures T_1 et T_2 sont représentées en trait plein. L'évolution après le réchauffement (---) est non monotone. La courbe en pointillé représente la translation temporelle de l'évolution à T_2 .

est d'autant plus élevée que la température est haute. Dans une troisième expérience, on effectue d'abord une trempe à T_1 puis, au bout d'un temps t_{w1} , on abaisse la température à T_2 . Il existe alors un temps t_{w2} tel que $V_{T_1}(t_{w1}) = V_{T_2}(t_{w2})$. On pourrait alors s'attendre à ce que le volume spécifique précédemment à T_1 et maintenant à T_2 soit tel que $V_{T_1 \rightarrow T_2}(t + t_{w1}) = V_{T_2}(t + t_{w2})$. Or, l'évolution résultant du changement de température est très différente d'une simple translation temporelle de la courbe de vieillissement simple à T_2 . Elle présente une évolution non monotone du volume libre comme représenté figure 1.1. Cette expérience prouve à l'évidence que la donnée d'une seule valeur n'est pas suffisante pour décrire l'état du système.

Comment alors décrire la dynamique microscopique sous jacente à ce genre de comportement?

1.1.3 Objectif central du travail.

Une des descriptions possibles est de considérer la distribution de temps de relaxation microscopiques dans le matériau. En effet, si de nombreux doutes existent quant à l'existence d'une vraie transition *thermodynamique*, la transition vitreuse est certainement une transition *dynamique*. Lorsque, par exemple, la densité en particules frustre les mouvements individuels on voit apparaître un dédoublement du spectre de temps de relaxation. (cf figure1.2)[18]

Une partie de la distribution correspond à des temps très rapides liés à la possibilité de mouvements locaux (relaxation β). Une autre partie aux temps plus longs (parfois séparés de 10

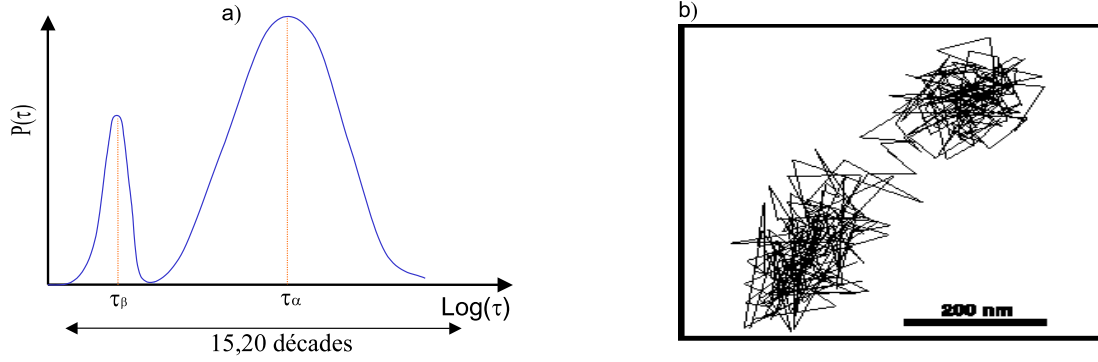


Fig. 1.2: a) représentation schématique de la distribution bimodale des temps de relaxation dans un système vitreux. b) Déplacement réel suivi par microscopie confocale d'une particule colloïdale dans un verre de sphères dures (ref). On reconnaît un mouvement localisé (β) et un mouvement à plus longue distance(α) [19].

décades des temps précédents) met en jeu des processus de relaxation collectifs et/ou hétérogènes engageant un grand nombre de particules dans des réarrangements à plus grande échelle. Ces modes de relaxation sont appelés modes α . De plus cette distribution est très large comme le prouve la forme des fonctions de relaxation qui sont souvent assimilées à des exponentielles étirées $e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta}$ avec $\beta < 1$ [18]. Le système se réorganise dans des configurations de plus en plus stables rendant ainsi les restructurations à grandes échelles de plus en plus difficiles [20]. Le vieillissement simple peut alors être compris comme une dérive de cette distribution α vers des temps de relaxation de plus en plus longs, la distribution β étant, elle, à l'équilibre [21, 22].

Comment comprendre dans ce cadre l'évolution non monotone de l'effet Kovacs? A un changement de température doit correspondre un changement de **forme** de la distribution [23]. L'évolution de la distribution ne dépend donc pas seulement d'une valeur caractéristique (disons, la valeur moyenne de la distribution), mais aussi sa forme exacte. Notre travail expérimental sera entièrement tourné vers l'étude des formes et des changements de formes des distributions de temps de relaxation sous l'influence d'une perturbation extérieure (changements de température et cisaillements mécaniques). Pourquoi une telle étude? Parce qu'elle constitue une première étape vers des comparaisons quantitatives entre modèles et expériences et parce que de la sensibilité de ces changements de forme à l'amplitude de la perturbation dépend grandement le type de description théorique applicable aux systèmes.

1.2 Système et technique

Afin de tirer des informations sur la forme des distributions de temps de relaxation, il nous faut travailler avec des quantités à deux temps telles que celles citées un peu plus haut. De plus le suivi précis de l'évolution de la forme exige un bon échantillonnage tant en t qu'en t_w . La mesure des fonctions réponse présentent l'inconvénient de nécessiter une expérience pour chaque t_w ; alors, qu'en principe, une seule expérience suffit à mesurer les fonctions de corrélation pour

tout t et tout t_w . Notre choix s'est donc porté sur des techniques de diffusion de la lumière qui permettent une détermination non invasive des fonctions de corrélation de position des particules. Nous avons choisi un système vitreux aisément observable par ce type de technique: les verres colloïdaux.

Il y a une dizaine d'années le groupe de P.Pusey [24, 25] a montré que l'on pouvait utiliser les systèmes colloïdaux comme des modèles de systèmes présentant une transition vitreuse. En effet ces systèmes se figent dans un état désordonné lorsque la fraction volumique en particules augmente. La concentration pour laquelle cette transition se produit dépend grandement des interactions entre les particules ainsi que de leur polydispersité. De plus, van Megen a mesuré le facteur de structure dynamique $S_q(t)$ pour des systèmes à l'équilibre proche de leur concentration critique [26, 27]. Comme le montre la figure 1.3, ce facteur de structure présente une décroissance en deux temps en accord avec une distribution bimodale des temps de relaxation.

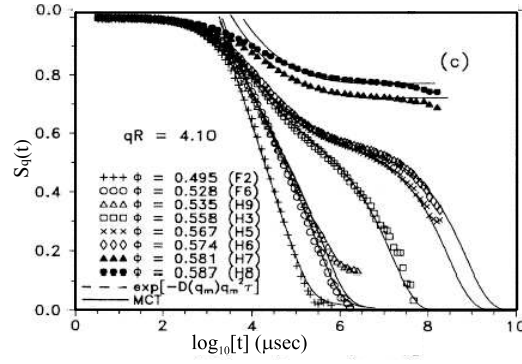


Fig. 1.3: Facteurs de structure dynamiques à l'équilibre d'une solution de sphères dures pour différentes fractions volumiques. $S(q, t)$ présente une décroissance en deux temps convenablement fittée par la théorie MCT. Au delà de 58%, le facteur de structure ne présente plus de décroissance à temps longs, du moins sur l'échelle de temps accessible à ces expériences [16]

Pourtant les expériences de van Megen peuvent difficilement mesurer ces mêmes facteurs de structure dans la phase vitreuse car elles nécessitent des temps d'acquisition trop longs pendant lesquels le système continue d'évoluer. Ainsi, si ce genre de systèmes sont de bons candidats pour notre étude, ils représentent cependant une gageure instrumentale. Au cours de cette thèse nous montrerons comment, en nous appuyant sur les travaux de Cipelletti *et al* [28] et Scheffold *et al* [29], nous avons mis au point une technique de diffusion multiple de la lumière capable de mesurer des fonctions de corrélation de l'intensité lumineuse sur plus de douze décades, pour des systèmes non ergodiques présentant des comportements transitoires. Cette technique développée par plusieurs groupes de façon simultanée [30–33] a été baptisée Diffusion Multiple Multispeckle (MSDWS).

Se pose alors un autre problème. La dynamique microscopique de tels systèmes est peu

dépendante de la température. En effet, la variation de la fraction volumique critique avec la température est quasi nulle dans toute la gamme accessible sans détérioration des particules ou du solvant. La technique pratiquée par nombre de rhéologues et par van Meegen pour réinitialiser leur système est de le cisailé à forte amplitude. De plus, certaines expériences de rhéologies concomitantes avec ce travail ont montré que ces systèmes colloïdaux présentent après la cessation d'un cisaillement violent, un vieillissement rhéologique de leur module de relaxation macroscopique comparable au vieillissement simple après une trempe thermique. Ces mesures ont été effectuées sur des suspensions denses de particules de silice [34] (cf figure 1.4) ou de microgel [35].

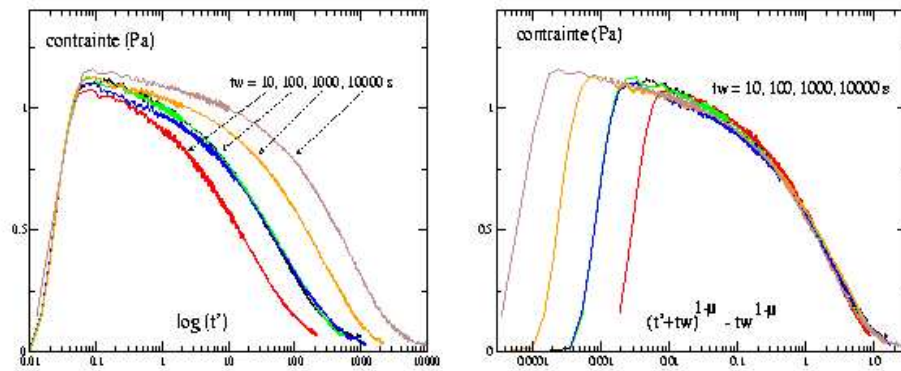


Fig. 1.4: Module de relaxation élastique d'une suspension concentrée de sphères de silice pour différents âges du système. L'âge est défini comme le temps écoulé depuis la cessation du fort pré-cisaillement. La décroissance du module est d'autant plus lente que le système est vieux. L'ensemble des courbes peut se remettre à l'échelle (figure (b)) [34].

Il y a là une autre question intéressante qui émerge: dans quelle mesure le cisaillement est-il équivalent à la température pour de tels systèmes. Une telle similitude est postulée de façon claire par Liu *et al* [36, 37] dans la proposition d'un diagramme de phase incluant l'amplitude du forçage mécanique comme paramètre. Cette question constitue un autre axe de lecture de ce travail. En étudiant l'influence du cisaillement sur notre verre colloïdal nous tentons de comparer l'effet d'histoires thermiques et mécaniques sur des systèmes vitreux. Nous espérons pouvoir ainsi avoir une idée plus claire de la pertinence de "l'équivalence" supposée entre la température et le cisaillement.

1.3 Quelques repères de théorie.

En plus d'être une délicate question expérimentale, l'influence du cisaillement sur la dynamique microscopique et le comportement macroscopique des systèmes vitreux reste un vrai problème théorique. Si l'intuition admet sans trop de gêne que l'application d'une contrainte mécanique facilite les mouvements collectifs, il est beaucoup plus difficile d'en concevoir a priori les conséquences

sur le comportement macroscopique du matériau. Il est encore plus ardu de prendre théoriquement en compte l'influence d'une perturbation mécanique.

Afin de mieux cerner le problème remarquons tout d'abord que le terme "mouvements collectifs" employé pour décrire les modes de relaxation α est tout à la fois très imagé et très flou. Il cache en fait une grande impuissance à décrire correctement ces modes. En effet, ceux-ci font intervenir les mouvements corrélés de façon non triviale d'un grand nombre de particules. C'est là que réside la principale difficulté théorique.

De ce fait, la description du "vieillissement simple" (sans cisaillement) est déjà une difficulté en soit. Différentes stratégies ont été appliquées aux systèmes colloïdaux⁴.

1.3.1 Théorie MCT et modèle p-spin

Une première approche consiste à écrire les lois exactes du mouvement de chacune des particules. On en dérive alors les équations d'évolution de la fonction de corrélation de la densité $\langle \rho(t)\rho(t+\tau) \rangle_t$. Une série d'approximations dites de Couplage de Mode permettent alors de relier le facteur de structure statique au facteur de structure dynamique. Cette théorie de Couplage de Mode (MCT) [26, 38] donne de remarquables prédictions quantitatives à l'approche de la transition vitreuse (cf figure 1.3), mais prédit une divergence de la viscosité pour une valeur finie de la température ou de la fraction volumique. Cette divergence n'est pas observée expérimentalement. De surcroît les prédictions ne sont valides qu'en phases non vitreuses car la théorie ne calcule que des valeurs d'équilibre.

Pourtant, l'extension de cette théorie est rendue possible en phase vitreuse grâce, entre autres, aux travaux de Kirkpatrick *et al* qui ont montré qu'après certaines approximations, les équations dérivées de la théorie MCT (dites équations schématiques) étaient formellement identiques aux équations exactes tirées d'une famille de modèles verre de spin, dit modèles p-spin [39]. Ces modèles peuvent être résolus en phase vitreuse. Ainsi l'extension de la théorie MCT en dessous de la T_g s'effectue par analogie avec les résultats du modèle p-spin. On trouve alors un comportement analogue au vieillissement simple observé expérimentalement.

Comment alors inclure l'effet d'une contrainte macroscopique dans un système verre de spin? La proposition faite par Berthier *et al* [40, 41] consiste à introduire un terme non conservatif dans l'hamiltonien d'interaction des spins. Ce terme correspond alors formellement à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ constant. La complexité des équations ne permet une résolution du problème qu'en régime stationnaire où le cisaillement "empêche" tout vieillissement. Ces mêmes auteurs ont étudié le cas d'un cisaillement sinusoïdal pour un modèle particulier (p=2). Ils ont alors montré que dans ce cas le vieillissement continuait sous cisaillement [42].

Comme on le voit, ce type d'approche, bien que représentant une véritable avancée théorique, bride par la complexité des calculs mis en jeu, la possibilité d'étudier les régimes transitoires ainsi que des histoires de cisaillement compliquées.

⁴ Nous ne prétendons pas ici établir une liste exhaustive des modèles prédisant le vieillissement des systèmes vitreux. Nous nous contentons de présenter les différentes approches qui se sont avérées applicables aux verres structuraux sous cisaillement.

1.3.2 Modèles phénoménologiques.

Une approche moins ambitieuse consiste à bâtir des modèles phénoménologiques du comportement macroscopique du matériau. Ces modèles sont en général tournés vers des "prédictions" rhéologiques et s'intéressent donc à l'évolution de la contrainte σ en fonction du cisaillement γ . Une grande variété de ces modèles peuvent se mettre sous la forme [43, 44]:

$$\begin{aligned}\partial_t \sigma &= -a(t)\sigma + G_0 \dot{\gamma} \\ \partial_t a &= \underbrace{-(r_1 a(t)^\alpha + r_2 a(t)^\beta)}_{\text{vieillessement thermique}} + \underbrace{(ua(t)^{n_1} \sigma^{m_1} \dot{\gamma}^{p_1})}_{\text{couplage rhéologique}}\end{aligned}$$

$a(t)$ est ici l'inverse d'un temps caractéristique de relaxation.

De tels modèles présentent l'inconvénient de leurs postulats ad hoc mais l'avantage de leur simplicité. Ils peuvent même être étendus à une description spatiale de l'influence du cisaillement. Dans notre cas, ils ont pourtant l'inconvénient principal de ne prédire qu'un comportement macroscopique sans s'intéresser à la dynamique microscopique sous jacente.

1.3.3 Modèle SGR

A mi chemin entre ces deux approches se trouve le modèle SGR (Soft Glassy Rheology) [45]. Inspiré du Random Energy Model [46] et du modèle de piège [47], cette approche postule une loi d'évolution de la distribution des temps de relaxation qui dépend à la fois du temps et de la forme de la distribution elle-même via des processus activés. L'introduction du cisaillement se fait en modifiant les énergies d'activation (un peu comme dans le modèle d'Eyring). Bien que ce modèle ne tienne pas compte des hétérogénéités de cisaillement, il permet de faire des prédictions sur les modifications de forme et l'évolution des distributions de temps de relaxation pour toute les histoires de cisaillement, en régime transitoire comme permanent. Nous effectuerons donc une étude comparative des prédictions du modèle SGR avec les résultats expérimentaux. Ceci constituera le troisième axe de ce travail.

1.4 Quelques repères de lecture.

Ce travail s'articule donc en quatre parties. Une première partie est consacrée à la description détaillée de la technique de diffusion multiple multispeckle avec ses justifications, ses limitations et ses calibrations. Une deuxième partie présente les résultats expérimentaux pour les verres colloïdaux soumis à des perturbations mécaniques mais aussi pour des polymères vitreux soumis à des marches thermiques. Ces résultats sont comparés en détail avec les résultats de la littérature sur les verres de spin. La troisième partie développe les prédictions théoriques du modèle SGR. Y figure aussi une modification de celui-ci qui fait apparaître une plus grande symétrie entre cisaillement et température et prévoit certains comportements rhéologiques qu'il reste à vérifier. Cette modification s'accompagne d'une tentative de déduction à partir du modèle du comportement des fonctions de corrélation de l'intensité dans l'approximation de diffusion multiple, cela en vue d'une comparaison quantitative. Enfin une quatrième partie décrit l'étude encore incomplète de la dynamique forcée de ces matériaux et plus spécifiquement du vieillissement sous cisaillement. Ces derniers résultats expérimentaux sont confrontés aux prédictions

théoriques. Un dernier paragraphe ouvre sur certaines possibilités d'études ultérieures comme la détermination d'hétérogénéités spatiales.

Ce travail a été conçu pour faciliter plusieurs niveaux de lecture: un résumé précède chaque chapitre et constitue tout à la fois une introduction à la problématique de chacun d'eux mais aussi un condensé des différents résultats originaux qu'il contient. Ainsi la lecture des résumés seuls permet⁵ d'appréhender ce travail dans son ensemble.

De plus, au sein de chaque chapitre, les paragraphes jugés essentiels sont repérés par une (*). En espérant que cette organisation facilite votre lecture.

⁵ du moins je l'espère

Technique de Diffusion Multiple Multispeckle (MSDWS)

Résumé

UNE des approches expérimentales les plus répandues pour étudier les mouvements microscopiques de particules dont la taille est inférieure ou de l'ordre du micron, est d'utiliser les techniques de diffusion dynamique de la lumière. Celles-ci permettent en effet une mesure moyenne des fluctuations locales d'indice de réfraction. Leur principe de base consiste à illuminer l'échantillon avec la lumière cohérente d'un laser. Les corrélations temporelles des fluctuations de la figure d'interférence résultante sont alors mesurées. Que l'on se trouve dans la limite de diffusion simple (DLS), où la lumière est au plus diffusée une fois lors de la traversée de l'échantillon, ou dans la limite de diffusion multiple (DWS [48]) où la lumière subit de multiples collisions avec les éléments diffusants, la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.1)$$

peut être reliée au mouvement local des centres diffuseurs. Dans le cas de la diffusion simple les échelles de longueur testées dépendent de l'angle d'observation (dépendance avec le vecteur d'onde), alors que dans la diffusion multiple, tous les points de l'espace sont équivalents. On a alors accès à la mesure du déplacement quadratique moyen des particules.

La façon la plus commune d'effectuer la mesure de $g_2(\tau)$ est de se placer en **un point de l'espace** et de calculer:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_t}{\langle I(t) \rangle_t^2}$$

où la moyenne est effectuée sur le temps. Cette façon de procéder est exacte aussi longtemps que la moyenne est la même pour tous les points de l'espace (pour la DWS) ou de même vecteur d'onde (pour la DLS). Cette condition est satisfaite pour tous les systèmes dilués présentant une dynamique rapide et stationnaire telles que les solutions diluées de polymères ou de colloïdes.

De façon opposée, les systèmes à dynamique lente ou non stationnaire tels les gels ou les verres, présentent une figure d'interférence dont l'allure schématisée est représentée fig 2.1.

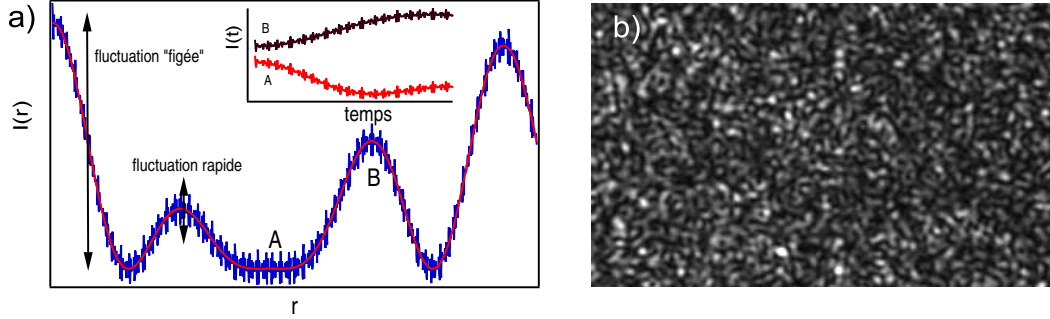


Fig. 2.1: a) Représentation schématisée des fluctuations spatiales de l'intensité. L'amplitude relative des fluctuations rapides sur les fluctuations figées est différente d'un point à l'autre de l'espace. L'insert représente les fluctuations temporelles de l'intensité au point A et au point B. b) Image instantanée de la figure d'interférence speckle.

Aux fluctuations rapides dont l'amplitude moyenne est indépendante de l'espace, se superposent des fluctuations lentes ou figées dont l'importance dépend du point de mesure [49]. Il devient alors impossible de mesurer les fonctions de corrélation de la manière classique.

Différentes techniques ont été développées pour mesurer les fluctuations rapides de l'intensité en s'affranchissant du problème des fluctuations lentes. La mesure des fluctuations lentes a été rendue possible récemment par les travaux de Bartch, Sillescu [50], Cipelletti et Weitz [28]. L'emploi d'une caméra CCD en diffusion simple ont permis d'étendre considérablement la gamme de temps accessible aux expériences de diffusion de la lumière. La gageure expérimentale de ce travail était de mettre au point, en DWS, une technique capable de mesurer les corrélations sur l'intégralité du spectre temporel des fluctuations lumineuses. Nous nous sommes pour cela appuyés sur deux techniques développées récemment par Cipelletti et Weitz [28] et Scheffold *et al* [29]. La stratégie employée est la suivante. La mesure des fluctuations lentes est effectuée en intégrant les fluctuations rapides et en calculant:

$$g_2^l(\tau) = \frac{\langle I(\mathbf{r}, t) I(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle_{\mathbf{r}}}{\langle I(t) \rangle_{\mathbf{r}}^2}$$

où la moyenne est réalisée sur l'espace ($\mathbf{r}$) grâce à une caméra CCD, d'où l'appellation Multispeckle Diffusing Wave Spectroscopy (MSDWS). L'indépendance statistique des fluctuations temporelles de différents points de l'espace de la figure d'interférence speckle autorise le calcul d'une telle moyenne. De façon opposée, la mesure des fluctuations rapides s'effectue en calculant

$$g_2^r(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t + \tau) \rangle_{t, \mathbf{r}}}{\langle I(t) \rangle_{t, \mathbf{r}}^2}$$

moyennée sur le temps et l'espace, ce qui a pour effet de faire disparaître la contribution des fluctuations lentes sur la mesure des fluctuations rapides. Pour effectuer cette opération, nous

employons la technique de double cellule dont l'utilisation nécessite de se placer en régime de diffusion multiple. Les deux fonctions de corrélation $g_2^l(\tau)$ et $g_2^r(\tau)$ sont ensuite superposées dans leur gamme de temps commune comme le montre la figure 2.2. La procédure de superposition est

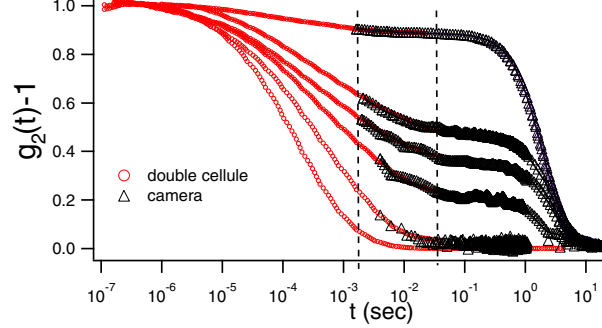


Fig. 2.2: Superposition des fonctions de corrélation du champs lors de la prise d'un gel de gélatine après une trempe de 60°C à 20°C. De bas en haut les courbes correspondent à 1,16,30,60,90,210 minutes après la trempe. Les mesures à la double cellule ($\circ$) et à la caméra ($\triangle$) se superposent sur un peu moins d'une décade. Notez que la pente des courbes dans la fenêtre de superposition est non nulle.

décrite et justifiée au paragraphe 2.2.3. Nous obtenons ainsi une technique capable de mesurer les fonctions de corrélation sur plus de 12 décades en temps ($10^{-8}s \rightarrow 10^4s$). Un deuxième avantage de la moyenne spatiale des fonctions de corrélation est qu'il devient possible de mesurer des fonctions de corrélation à deux temps:

$$g_2(t, t + t_w) = \frac{\langle I(\mathbf{r}, t_w) I(t_w + t) \rangle_{\mathbf{r}}}{\langle I(\mathbf{r}, t_w) \rangle_{\mathbf{r}}^2}$$

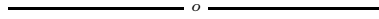
car la moyenne spatiale n'élimine pas le temps de référence t_w comme c'est le cas pour l'équation 2.1. Nous avons développé un algorithme de calcul simultané des fonctions de corrélation permettant d'obtenir la même définition en t qu'en t_w . Ainsi la possibilité de mesurer de telles fonctions permet d'étendre le domaine d'étude de la diffusion de la lumière aux phénomènes transitoires rapides tels que les premiers temps du vieillissement des systèmes vitreux.

La question se pose alors de savoir quelles informations nous apportent ces fonctions de corrélation. Deux cas se présentent:

1. Si les particules diffusantes sont utilisées comme traceurs dans un milieu homogène à l'échelle des particules, on peut extraire des fonctions de corrélation le déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$ de ces traceurs. Par une relation de Stokes Einstein Généralisée on peut alors remonter à la complaisance du matériau. On traite alors les données dans une approche de microrhéologie [51–53].
2. Si les éléments diffusants sont eux même constitutifs du milieu, l'approche de microrhéologie n'est plus valable [54]. On peut alors adapter une approche voisine de celle utilisée dans la communauté des mousses [55] où l'on extrait de la fonction $g_2(t_w, t + t_w)$ le taux moyen

de réarrangements structuraux du système. Nous allons justifier et étendre cette approche en montrant que l'on peut aussi extraire beaucoup d'informations sur la distribution des temps de relaxation et non pas seulement sur leur valeur moyenne.

Enfin, une cellule de cisaillement plan-plan a été couplée avec la technique de diffusion de la lumière afin d'étudier l'influence d'un champs macroscopique de cisaillement oscillant sur la distribution des temps de relaxation microscopique. L'essentiel des résultats expérimentaux de ce travail consiste en l'étude de ce couplage.



2.1 Description de l'acquisition aux temps longs

Dans cette partie nous montrons comment des fluctuations lentes d'intensité lumineuse (de l'ordre de plusieurs secondes) peuvent être analysées avec une Camera CCD (Charge Coupled Device). La technique expérimental décrite dans ce travail n'est valable que dans le cadre de l'approximation de diffusion multiple. Sa mise en place a été inspirée par les travaux précurseurs de Bartch et Siliescu [50] ainsi que par le développement d'une technique analogue en diffusion simple par Cipelletti et Weitz [28].

Dans un premier temps nous décrivons le montage expérimental. Nous montrerons que le principal intérêt de la technique multispeckle est de permettre la mesure des corrélations d'intensité en temps réel, ainsi que le calcul simultané de plusieurs fonctions de corrélation. Ceci permet une très bonne définition de fonctions de corrélation à deux temps. Le désavantage d'une telle technique est de ne pouvoir corrélérer des fluctuations typiquement plus rapides que la milliseconde. Nous montrerons comment la mesure d'un simple facteur normatif (intercept) permet d'étendre les temps courts accessibles jusqu'à $10^{-8}s$ grâce à l'emploi d'une technique de double cellule [29] que nous avons modifiée afin d'en rendre la mise en place expérimentale plus aisée.

2.1.1 Montage CCD multispeckle (*)

2.1.1.1 Description

Le montage expérimental est présenté figure 2.3. Nous utilisons un laser Argon de chez Spectra Physics ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 1.6 Watts, longueur de cohérence: plusieurs km, polarisé) pour éclairer notre échantillon. Le faisceau est d'abord élargi à une taille transverse d'environ 1cm de diamètre. Un premier diaphragme régule l'extension spatiale du faisceau et le "nettoie" des effets de bords. Le faisceau traverse ensuite l'échantillon. La lumière diffusée est collectée par un objectif Nikon de 50mm avec une ouverture numérique de 1.7. On fait ensuite l'image au rapport 1 : 1 du plan de sortie de l'échantillon sur un deuxième diaphragme de diamètre variable dont le double but est de régler la taille de la figure speckle (voir paragraphe suivant) ainsi que de sélectionner la zone d'étude sur la surface de l'échantillon. Entre la lentille et l'échantillon, un cube polarisant réglé à 90° de la polarisation du laser permet de protéger la caméra CCD de la lumière directe du laser en cas de fausse manoeuvre, ainsi que de supprimer la contribution éventuelle de diffusion simple ou d'interférences hétérodynes dans la mesure de la fonction de corrélation. En effet, toute lumière directe étant coupée, seules les fluctuations résultant d'interférences lumineuses

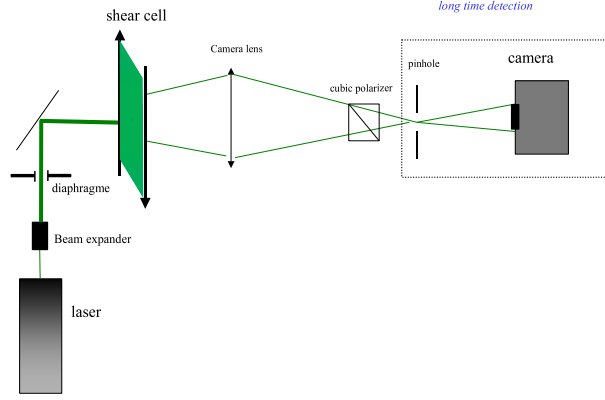


Fig. 2.3: Montage expérimental de mesures des fluctuations lentes.

polarisées orthogonalement à la direction du laser (c.a.d de photons diffusés un très grand nombre de fois), sont analysées.

La lumière est ensuite enregistrée par une caméra DALSA modèle CAD1-128A, 8bits, 500 images par secondes, 16384 (128x128) pixels. Les images sont transférées en temps réel à un ordinateur PC via une carte d'acquisition National Instrument PCI1422. Un programme spécialement conçu (écrit en C^{++}) et fonctionnant avec LabWindows CVI, permet leur traitement en temps réel par un processeur Pentium III (500Mhz). L'algorithme utilisé est décrit dans la section 2.1.2. Nous calculons la fonction d'autocorrélation de l'intensité à deux temps t et t_w :

$$g_2(t_w, t + t_w) = \frac{\langle I(t_w)I(t + t_w) \rangle_{esp}}{\langle I(t_w) \rangle_{esp} \langle I(t + t_w) \rangle_{esp}}$$

où la moyenne $\langle \dots \rangle_{esp}$ est prise sur l'ensemble de la figure speckle et non sur le temps. Le facteur de normalisation $\langle I(t_w) \rangle_{esp} \langle I(t + t_w) \rangle_{esp}$ à été choisi en suivant la référence [28]. Au cours d'une expérience, la valeur moyenne de l'intensité intégrée sur toute la pastille CCD est à peu près constante. Ainsi $\langle I(t_w) \rangle_{esp} \langle I(t + t_w) \rangle_{esp} \sim \langle I(t_w) \rangle_{esp}^2$ qui est le facteur de normalisation attendu. Cependant, l'intensité moyenne varie légèrement (environ 1%), à cause des effets de taille finie du détecteur et des fluctuations du laser. Le facteur de normalisation utilisé réduit l'influence de ces fluctuations sur la mesure de la fonction d'autocorrélation, comme montré dans [28]. Cependant une dérive continue de l'intensité peut aussi être due au séchage ou à de la sédimentation de l'échantillon. En ce cas, elle constitue un indice certain de la non validité des résultats mesurés.

remarques expérimentales

1. Le premier diaphragme est une *coquetterie d'expérimentateur*.
2. De la même façon qu'en DWS classique, la lumière issue de l'échantillon peut être détectée soit en réflexion (géométrie backscattering), soit en transmission. En géométrie back, pour les échantillons étudiés, la puissance nécessaire du laser est d'environ 400mW. En géométrie trans, celle-ci peut monter jusqu'à 1.3W selon la turbidité de l'échantillon.

3. Afin d'éviter un échauffement local de l'échantillon un objectif de grande ouverture numérique est nécessaire, ainsi qu'un bon alignement des composants optiques. La puissance laser nécessaire est cependant importante du fait du faible temps d'intégration de la caméra rapide (500 images/sec) et de la technique CCD qui n'amplifie pas la lumière comme peut le faire un photomultiplicateur.
4. Nous avons choisi de faire l'image cohérente du plan de sorti de l'échantillon sur le deuxième diaphragme et non sur la pastille CCD de la caméra. Les deux géométries ont été essayées et donnent des résultats similaires. Cependant la géométrie retenue permet tout à la fois de régler la taille speckle et de sélectionner la zone étudiée faisant du deuxième diaphragme, un diaphragme de champs. Au contraire si l'image est effectuée directement sur la caméra et qu'un diaphragme est interposé entre l'objectif et la pastille CCD, la taille du speckle est encore ajusté mais le diaphragme opère maintenant une sélection sur les vecteur d'ondes contribuant aux interférences et non d'une zone de l'échantillon. Dans le cas de la diffusion multiple cela n'a pas d'importance. Cependant si l'on veut étudier des gels, qui souvent présentent des défauts de surface, la mise en place de la géométrie pour laquelle nous avons opté permet une sélection plus aisée d'une zone sans défaut.

2.1.1.2 Ajustement de la taille du speckle

La figure d'interférence speckle se présente comme une modulation spatiale aléatoire de l'intensité lumineuse. Cette modulation possède une longueur de corrélation s . Une zone de taille s^2 est appelée aire de cohérence ou tache speckle. La longueur s peut être estimée comme le premier minima de la fonction:

$$C(p) = \frac{\langle I_i I_{i+p} \rangle_i}{\langle I_i \rangle_i^2}$$

où I_i représente l'intensité du pixel i et $\langle \rangle_i$ la moyenne sur les pixels. Cette taille s dans la géométrie de notre montage est déterminée par $s \approx d\lambda/a$ où a est le rayon du diaphragme et d la distance entre celui-ci et la caméra. Cette approximation est valide tant que a est inférieur au rayon du faisceau laser. En effet, sans le second diaphragme, la taille du speckle dépend alors du rayon du faisceau laser ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon. La figure 2.4 montre la fonction $C(p)$ pour différentes ouvertures de diaphragme. Le calcul systématique de cette fonction permet d'effectuer chacune des expériences avec la même taille de tache speckle.

Pourquoi régler la taille de ces taches? La qualité statistique de notre mesure dépend de l'échantillonnage des aires de cohérence analysées. Ainsi si la surface finie du détecteur CCD ne couvre que quelques taches, le bruit statistique sera élevé. Inversement si la taille d'une aire de cohérence est beaucoup plus petite que la taille d'un pixel, les fluctuations temporelles de l'intensité seront moyennées. Un compromis doit donc être trouvé. Pour une figure speckle idéale, mesurée avec un détecteur ponctuel, la valeur de l'ordonnée à l'origine $g_2(0,0)$ doit être 2. Nous mesurons cette quantité (qui n'est autre que $C(p=0)$) pour une série de 2000 images de la figure d'interférence d'un verre fritté. Le verre est choisi suffisamment turbide pour que l'approximation de diffusion multiple soit valable et que la figure speckle soit très proche de l'idéal. La série de mesure est répétée pour différentes tailles de taches speckle. Pour chacune des séries à taille constante, nous mesurons la qualité du contraste optique en évaluant $\bar{g}_2(0,0)$ moyenné sur les 2000 mesures et le bruit statistique en calculant $\Delta g_2(0,0)$ la

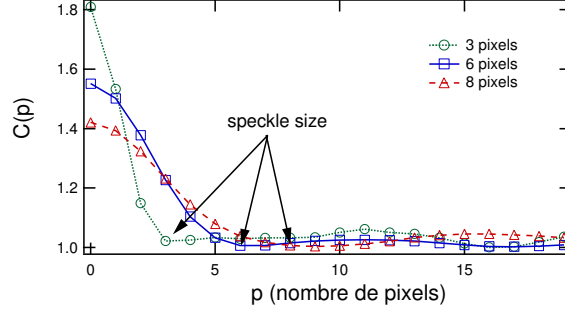


Fig. 2.4: Mesure de $C(p)$ pour différentes ouvertures du diaphragme. La taille du grain speckle correspond au premier minima de la fonction $C(p)$ [56]

largeur de la distribution de $g_2(0,0)$. La figure 2.5(a) montre les résultats obtenus. Le bon compromis entre un contraste optique acceptable et un bruit statistique faible est obtenu pour la taille de diaphragme minimisant le rapport $\langle(g_2(0,0) - 1)\rangle/\Delta g_2$. La figure 2.5(b) montre que l'optimisation est obtenue pour une taille $s = 3$ pixels. Cette valeur dépend en fait du type de caméra utilisé et plus exactement du nombre de pixel de la pastille CCD. Nous l'avons déterminé pour 128×128 pixels. Les fonctions de corrélation sont donc calculées sur environ 1800 aires de cohérence soit un bruit statistique de 2%. Nous évaluons l'intercept pour cette taille de pixel à 1.82 ± 0.05 .

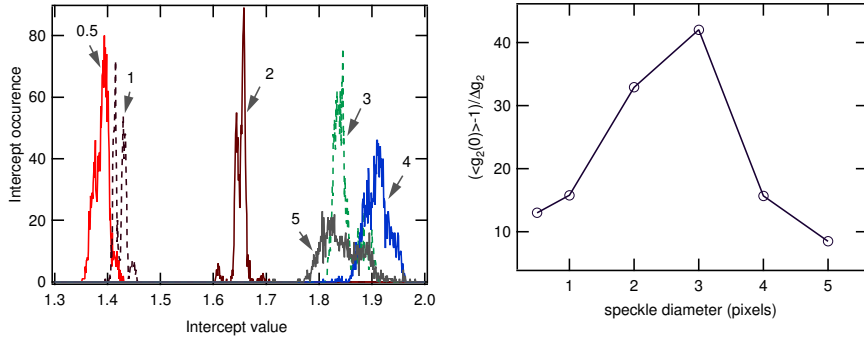


Fig. 2.5: (a) Histogramme des intercepts pour différentes tailles de speckle (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 pixels) comme indiqués sur la figure. L'intercept théorique est 2. Notez la croissance de la valeur de l'intercept avec la taille (meilleur contraste) ainsi que celle de la dispersion (moins bonne statistique). (b) rapport "signal sur bruit" $\langle(g_2(0,0) - 1)\rangle/\Delta g_2$ montrant que le meilleur compromis est obtenu pour une taille de 3 pixels.[56]

2.1.1.3 Mesure du facteur de normalisation

La mesure de la valeur de $\overline{g_2(0,0)}$ correspond à la détermination du facteur de normalisation géométrique β_0 de la relation de Siegert:

$$g_2(t_w, t + t_w) - 1 = \beta_0 |g_1(t_w, t + t_w)|^2 \quad (2.2)$$

où $g_1(t_w, t + t_w)$ est la fonction d'autocorrélation du champs électrique:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \frac{\langle \mathbf{E}(t_w) \cdot \mathbf{E}(t + t_w) \rangle}{\langle |\mathbf{E}(t_w)|^2 \rangle}$$

Ainsi pour notre montage $\beta_0 = 0.82 \pm 0.05$. Dans le cas où **aucune décorrélation** ne s'effectue avant 0.01 seconde, ce qui correspond au temps minimal mesurable avec la technique CCD, la valeur de l'intercept doit donc être β_0 . Cependant, dans le cas où les éléments diffusants possèdent un mouvement entraînant une décorrélation plus rapide que 0.01 seconde, la question se pose de savoir comment déterminer la valeur du facteur normatif. Nous indiquons ici une astuce expérimentale qui permet d'améliorer la qualité de la mesure lorsque le système présente deux échelles de temps de relaxation très distinctes, comme cela est le cas pour les solutions colloïdales.

D'une manière schématique, appelons τ_r le temps de décorrélation rapide de la fonction de corrélation, τ_l le temps lent, et τ_i le temps d'intégration de la caméra CCD (ici 0.001s). Si l'on se trouve dans le régime $\tau_r \ll \tau_i \ll \tau_l$ on peut effectuer l'approximation suivante dans le calcul de la fonction d'autocorrélation: le champs électrique émergeant de l'échantillon peut s'écrire:

$$\mathbf{E}_{tot}(t) = \mathbf{E}_{slm}(t) + \mathbf{E}_{fm}(t)$$

où $\mathbf{E}_{fm}$ représente le champs à fluctuations rapides et $\mathbf{E}_{slm}$, le champs à fluctuations lentes. Appelons $I_{tot}(t)$ l'intensité instantanée. I_{tot} s'écrit:

$$I_{tot}(t) = I_{fm}(t) + I_{slm}(t) + \mathbf{E}_{fm}(t) \mathbf{E}_{slm}^*(t) + \mathbf{E}_{fm}^*(t) \mathbf{E}_{slm}(t)$$

où $I_{fm}(t), I_{slm}(t)$ sont les intensités instantanées des modes rapides et lents. La fonction de corrélation de l'intensité calculée par la caméra s'écrit alors:

$$g_2^{sig}(t_w, t + t_w) = \frac{\langle \int_{t_w}^{t_w + \tau_i} I_{tot}(t') dt' * \int_{t_w + t}^{t_w + t + \tau_i} I_{tot}(t') dt' \rangle_{pixels}}{\langle \int_{t_w}^{t_w + \tau_i} I_{tot}(t') dt' \rangle_{pixels}^2}$$

où la moyenne est prise sur les pixels et l'intensité instantanée intégrée sur τ_i . Dans la mesure où $\tau_r \ll \tau_i$ on a:

$$\int_{t_w}^{t_w + \tau_i} I_{tot}(t') dt' = \overline{I_{fm}} + \overline{I_{slm}}(t_w)$$

où $\overline{I_{fm}}$ est l'intensité, **constante**, des fluctuations rapides et $\overline{I_{slm}}(t_w)$ l'intensité mesurée des temps longs. La notation $\overline{}$ signifie que la quantité est intégrée sur le temps de réponse du récepteur. Les temps rapides agissent alors comme un offset de l'intensité mesurée. En

soustrayant cet offset de l'intensité totale mesurée par la caméra on peut alors mesurer la fonction d'autocorrélation des modes lents g_2^{slm} par:

$$g_2^{slm}(t_w, t + t_w) = \frac{\langle \overline{I_{slm}}(t_w) * \overline{I_{slm}}(t_w + t) \rangle_{pixels}}{\langle \overline{I_{slm}}(t_w) \rangle_{pixels}^2}$$

Celle-ci est reliée à la fonction de corrélation de l'intensité totale g_2^{sig} par la relation:

$$g_2^{sig}(t_w, t + t_w) = 1 + \frac{a^2}{(1+a)^2} [g_2^{slm}(t_w, t + t_w) - 1]$$

où $a = \frac{\langle \overline{I_{slm}}(t_w) \rangle_{pixels}}{\langle \overline{I_{fm}} \rangle_{pixels}}$ est le rapport des l'intensité moyenne des modes lents sur les modes rapides. Les intercepts des deux fonctions sont ainsi reliés par la relation:

$$g_2^{sig}(0) = \frac{1}{(1+a)^2} [(1+2a) + a^2 * g_2^{slm}(0)]$$

Pour une valeur de $a=0.5$ et en admettant que $g_2^{slm}(0) = 2$ on mesure $g_2^{sig}(0) = 1.1$. La valeur de ligne de base étant inchangée, la plage de mesure de g_2^{sig} s'étend donc de 1.1 à $\simeq 1.02$. Alors que celle de g_2^{slm} s'étend de 2 à 1.02. On a donc intérêt pour avoir plus de précision à calculer directement g_2^{slm} puis à en déduire g_2^{sig} .

2.1.2 Algorithme de calcul

Dans cette partie nous exposons la façon dont est effectué le calcul des fonctions de corrélation. La principale exigence du calcul est d'être effectué en temps réel. La raison en est qu'il est impossible d'enregistrer les fichiers images pendant plus de quelques secondes. En effet, le calcul des fonctions de corrélation ne peut être effectué que sur des images non compressées. Or la taille d'un fichier image Bitmap est de l'ordre de 2.10^4 octets, soit, à la fréquence d'acquisition de la caméra, un débit d'informations à stocker de 10Mo/sec. De plus, la rapidité de l'acquisition est conditionnée par le stockage sur la mémoire à accès (RAM), la sauvegarde sur le disque dur étant une opération longue. Nous montrons qu'un processeur d'au moins 500MHz (ce qui depuis deux ans ne représente plus une grosse contrainte) permet un calcul en temps réel des fonctions d'autocorrélation sans stocker d'images. Dans un deuxième temps nous nous attacherons à décrire comment plusieurs fonctions de corrélation peuvent être calculées en parallèle.

2.1.2.1 Calcul simple de la fonction de corrélation

Le calcul simple d'une fonction de corrélation $g_2(t_w, t + t_w)$ ne nécessite le stockage en mémoire vive que de deux images: l'image de référence prise à t_w et l'image courante prise à $t + t_w$. On soustrait à l'intensité brute mesurée sur chaque pixel la valeur de l'offset inhérent à chaque pixel. Cet offset est mesuré en prenant une image dans le noir total. Dans le cas où l'on décide de soustraire la contribution des temps courts comme décrit au dernier paragraphe, on soustrait à l'intensité brute la valeur de $\langle \overline{I_{fm}} \rangle_{pixels}$. Cet offset est déterminé en calculant l'histogramme des valeurs intensités de chaque pixel et en soustrayant à chacune des images la première valeur de niveau de gris pour laquelle l'occurrence est non nulle. Afin de simplifier les notations nous

noterons $I_i(t_w)$ la valeur de l'intensité ainsi obtenue à l'instant t_w . Le calcul de la fonction de corrélation

$$g_2(t_w, t + t_w) = \frac{\langle I_i(t_w) I_i(t + t_w) \rangle}{\langle I_i(t_w) \rangle \langle I_i(t + t_w) \rangle}$$

s'effectue en multipliant la valeur de l'intensité du pixel i à l'instant t_w par celle du même pixel i à l'instant $t + t_w$ puis en moyennant sur l'ensemble des pixels de la caméra.

Afin de montrer la validité de cette approche nous avons mesuré la fonction de corrélation pour des particules de latex sphériques de rayon $0.5\mu m$ à une concentration de 1% dans du glycérol pur. Le coefficient de diffusion des particules permet d'obtenir un temps de décroissance proche de 0.1s. Le mouvement des particules étant purement brownien, le signal est ergodique et la moyenne d'ensemble mesurée à la caméra doit être égale à la moyenne temporelle mesurée au corrélateur classique.

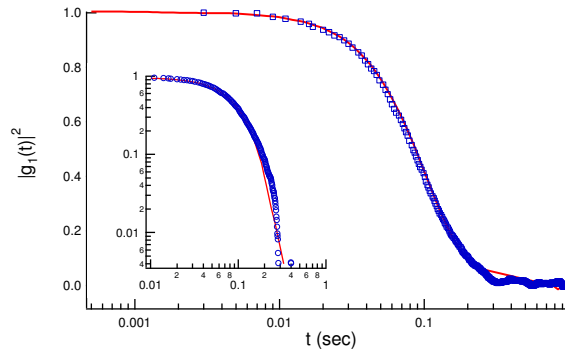


Fig. 2.6: $|g_1(t)|^2$ mesuré pour une suspension de 1% de billes de polystyrene (diam $1\mu m$) en solution dans du glycérol. La courbe en trait plein correspond à la mesure PM, les $\square$ à la mesure avec la caméra. [56]

La figure 2.6 montre la superposition de $|g_1(t_w, t + t_w)|^2 = \frac{1}{\beta_0}(1 - g_2(t_w, t + t_w))$ [cf relation 2.2] mesurée au corrélateur classique et de la même fonction mesurée à la caméra puis normée par le facteur β_0 . L'accord est excellent.

2.1.2.2 Calcul en parallèle des fonctions de corrélation

Au paragraphe précédent nous avons montré comment calculer une fonction de corrélation entre un temps de référence t_w et un temps $t + t_w$. Nous avons vu que la définition temporelle en t est de $1/500^{eme}$ de seconde. Nous voulons pouvoir avoir la même définition en t_w . Il faut donc pouvoir débiter le calcul d'une fonction de corrélation alors que la ou les précédentes ne sont pas encore achevées. Cela implique donc le calcul simultané de plusieurs fonctions de corrélation. La capacité de calcul des ordinateurs, même les plus modernes (processeurs à 2Ghz) ne permet guère plus que le calcul de quatre fonctions de corrélation entre l'acquisition de deux images successives. Nous proposons donc la technique suivante. Sur la durée de l'expérience nous voulons calculer jusqu'à 200 fonctions de corrélation, chacune pour un temps t_w différent. Chaque fonction est numérotée par l'indice j . Entre deux acquisitions d'image une seule fonction

de corrélation est calculée. L'image courante est ainsi corrélée avec l'une ou l'autre des images de références selon une répartition décrite par la figure 2.7.

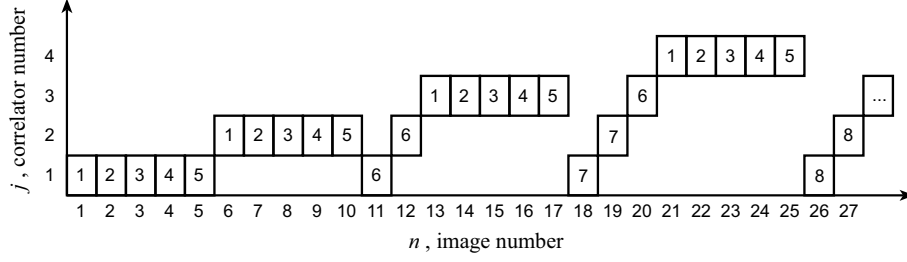


Fig. 2.7: Principe de répartition des différentes images lors du processus de plusieurs fonctions de corrélation en parallèle. N est ici pris égal à 5 mais peut être fixé à n'importe quelle valeur arbitraire par l'utilisateur.

L'axe vertical représente les indices j des différentes fonctions de corrélation, l'axe horizontal représente le numéro n de chacune des images acquise depuis le début de l'expérience. L'intervalle de temps entre chaque image étant de $1/500^{eme}$ de seconde. Les numéros $n_1^{(j)}$ des images j de référence sont choisis suivant la loi:

$$\begin{cases} n_1^{(1)} = 1 \\ n_1^{(2)} = N + 1 \\ n_1^{(j)} = \frac{1}{2}(j-1)(2N+j) \quad \text{si } i > 2 \end{cases}$$

où N est un nombre choisi par l'expérimentateur, typiquement de l'ordre de 100. $N/500$ correspond grossièrement à l'intervalle de temps entre chaque nouvelle fonction de corrélation. La séquence des numéros d'images $n_i^{(j)}$ utilisés pour la j^{eme} fonction de corrélation s'écrit:

$$n_i^{(j)} = \begin{cases} n_1^{(j)} + (i-1) & \text{si } 1 \leq i \leq N \\ n_1^{(j+i-N-1)} + (N+j-1) & \text{si } i > N \text{ et } j > 1 \\ n_1^{(i-N+1)} + N & \text{si } i > N \text{ et } j = 1 \end{cases}$$

On notera que l'espacement entre les points de la même fonction de corrélation est constant pour les N premiers puis croît quadratiquement. Un exemple de fonctions calculées selon cet algorithme est donné par la figure 2.8. Ces courbes sont mesurées sur une solution de latex concentrée après l'avoir soumise à un fort cisaillement. On observe une dépendance en t et t_w qui sera commentée plus loin dans ce travail. Notons aussi que la première courbe correspond à $t_w = 0.1s$ après le cisaillement

La répartition des images décrite ici est une des différentes répartitions possible. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de phénomènes transitoires rapides ($\sim 100s$) que l'on veut étudier dans leurs premiers instants. Un des avantages de cette répartition est que toutes les images sont utilisées. On maximise ainsi l'information tirée de l'expérience. Pour des phénomènes à variation plus lente on pourrait imaginer une répartition logarithmique. Enfin cet algorithme se limite à 200 images de référence, ce qui correspond à la place limite de

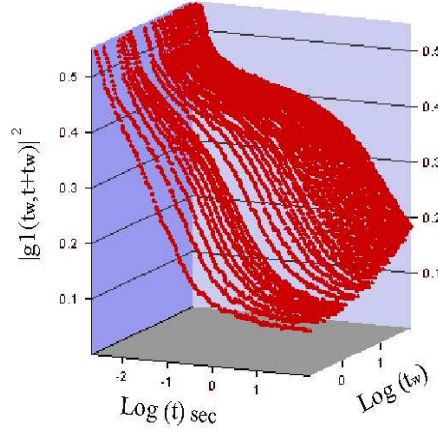


Fig. 2.8: Représentation 3D des fonctions $|g_1(t_w, t + t_w)|^2$ d'une solution de colloïdale concentrée. La référence de t_w est prise après l'application d'un important cisaillement. Chaque courbes est séparée d'environ 1s soit $N=500$ dans l'algorithme précédemment décrit.

la mémoire RAM disponible sur notre ordinateur. Cependant, pour la plupart des phénomènes observés, la décorrélation de la première fonction de corrélation est achevée lorsque la 200^{ème} fonction commence à être calculée. On peut donc créer une boucle telle que la 201^{ème} image de référence s'enregistre à la place de la première. Ce système permettrait de ne plus être limité en nombre d'images de référence.

2.1.2.3 Exemple de la prise de gélatine

Dans cette partie nous décrivons le suivi de la prise d'un gel de gélatine à 1% dans lequel nous avons immergé des billes de latex de rayon $0.5\mu m$ à une concentration de 1%. L'évolution des fonctions de corrélation est enregistrée après une trempe de $60^\circ C$ (gélatine liquide) à $20^\circ C$ (gélatine gel)¹. La figure 2.9 montre 5 de ces fonctions de corrélation prises après différents temps d'attente.

La décorrélation finale s'effectue en environ 10s. Une technique classique nécessiterait donc un temps de moyennage d'au moins plusieurs heures alors que l'évolution typique de la fonction de corrélation s'effectue sur une dizaine de minutes. L'usage de la caméra permet donc le suivi de la prise. La figure 2.9 montre aussi que l'intercept des fonctions de corrélation croît avec le temps. Une partie de la décorrélation que la caméra est incapable de mesurer, s'effectue donc aux temps courts. Dans la partie suivante nous allons montrer comment étendre la gamme des temps accessibles en employant la technique de double cellule.

¹ Notons que la prise peut s'effectuer de façon non homogène dans l'échantillon (prise par les parois). Nous n'envisageons pas ces fonctions de corrélation d'un point de vu de leur signification physique, mais comme un test de la cohérence de notre technique expérimentale.

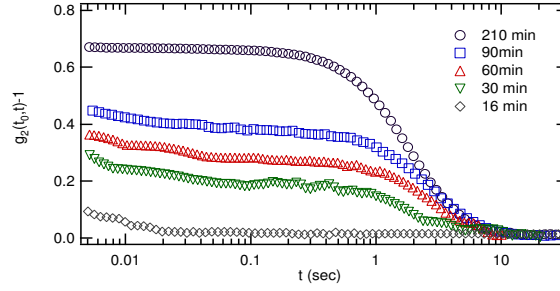


Fig. 2.9: Fonctions de corrélation non normalisées obtenues avec la caméra après la trempe d'un gel de gélatine de 60°C à 20°C. Remarquez la croissance de l'intercept indiquant la présence d'une décorrélation aux temps courts.

2.2 Description de l'acquisition aux temps courts

2.2.1 Position du problème

L'exemple précédent montre clairement que la technique CCD ne permet d'avoir accès qu'à une partie de la dynamique des traceurs dans la gélatine. Afin de mesurer la dynamique sur des temps plus courts (jusqu'à $10^{-8}s$), il faut utiliser un photomultiplicateur et un corrélateur classique. Cela implique donc une mesure ponctuelle moyennée dans le temps. Le problème majeur de ce mode de mesure pour les systèmes présentant des fluctuations lentes a été compris en premier par Pusey *et al* [49, 57–59]. Comme expliqué au paragraphe 2.1.1.3, l'intensité lumineuse peut être décomposée en une partie à fluctuations rapides et une partie à fluctuations lentes. Dans la partie 2.1.1.3 nous avons montré comment soustraire du signal la contribution rapide. Nous nous proposons ici, au contraire d'expliquer comment mesurer cette dynamique rapide en s'affranchissant des problèmes dus à la présence de la contribution lente.

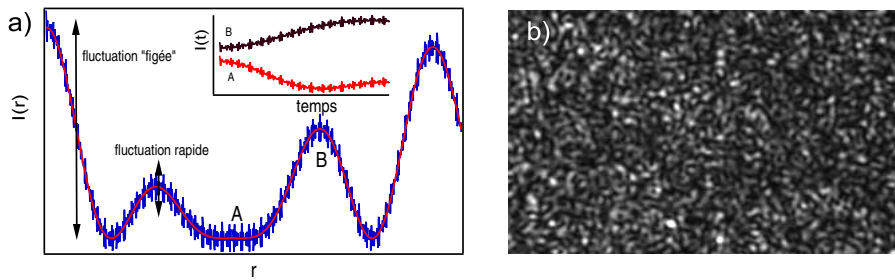


Fig. 2.10: a) Représentation schématique des fluctuations spatiales de l'intensité. L'amplitude relative des fluctuations rapides sur les fluctuations figées est différente d'un point à l'autre de l'espace. L'insert représente les fluctuations temporelles de l'intensité au point A et au point B. b) Image instantanée de la figure d'interférence speckle.

La figure 2.10 résume la situation. Le problème provient de la nécessité de mesurer l'intensité en un point. Or l'intensité ponctuelle peut s'écrire: $I_{tot} = I_{fm}(t) + I_{slm}(\mathbf{r})$. Sur les échelles de temps mises en jeu pour la mesure de la corrélation, I_{slm} est une quantité qui dépend peu du temps mais beaucoup de l'espace. La conséquence sur la mesure de la fonction de corrélation est une valeur mal définie (c.a.d dépendant de l'endroit où la mesure s'effectue) de la valeur de l'intercept et de la ligne de base. Cette indétermination se comprend facilement en remarquant que le rapport $\frac{I_{fm}(t)}{I_{slm}(\mathbf{r})}$ qui caractérise l'importance relative des fluctuations par rapport au niveau moyen **local** de l'intensité, dépend fortement de l'espace. La valeur véritable de la fonction de corrélation doit être mesurée en tenant compte de la valeur moyenne **globale** de l'intensité. Pour palier à cette difficulté, différentes techniques ont été proposées. Leur principe de base consiste à faire bouger la figure speckle devant le détecteur fixe afin d'effectuer une moyenne spatio-temporelle du signal. Le prix à payer est l'introduction d'une décorrélation "fictive" de l'intensité due au mouvement macroscopique de la figure speckle. Dans les paragraphes qui vont suivre nous reprenons la technique de moyennage développée par Scheffold *et al* [29], que nous adaptons pour en rendre la mise en oeuvre plus aisée. Enfin nous montrons comment rabouter les mesures effectuées avec les deux techniques.

2.2.2 Technique Double cellule (*)

2.2.2.1 Principe théorique

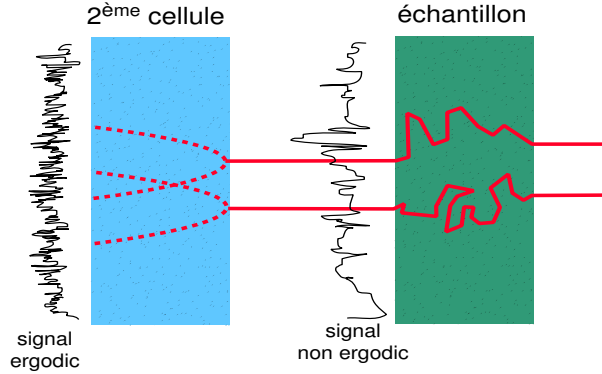


Fig. 2.11: Représentation schématique du principe de double cellule. Le signal non ergodique émergeant de l'échantillon traverse la deuxième cellule. Les traits pointillés représentent l'enveloppe de la lumière entrant en C ou D et diffusant dans la deuxième cellule (approximation DWS). Dans la zone de recouvrement des deux paraboles les lumières des points C et D interfèrent conduisant à une moyenne spatiale du signal non ergodique.

Le principe théorique de la double cellule est tout à la fois, simple, astucieux et élégant. La lumière émergeant de l'échantillon et possédant les caractéristiques décrites par la figure 2.10 est envoyée sur une deuxième cellule contenant des diffuseurs ayant un mouvement brownien. La diffusion multiple de la lumière dans cette deuxième cellule conduit à moyenner spatialement

les fluctuations gelées du premier signal. Notons que cet effet de moyennage n'est possible qu'en régime de diffusion multiple. En effet, dans un tel régime, la propagation de la lumière au sein du milieu est décrite par une équation de diffusion. Ainsi si C et D sont deux points du plan d'entrée de la deuxième cellule séparés d'une distance d , la lumière pénétrant en C interfère avec celle de D après une distance d'environ d^2 (voir fig 2.11). Ainsi pour une cellule de 4 mm, une zone spatiale de 2 mm est elle moyennée.

Sous la condition explicite que seul un petit nombre de photons diffusés dans la deuxième cellule pénètre à nouveau dans la première (faible rétrodiffusion de la deuxième cellule), la fonction de corrélation de la lumière mesurée en sortie de la deuxième cellule $g_1^M(t)$ est alors le produit des fonctions de corrélation de l'échantillon $g_1^E(t)$ par celle de la deuxième cellule $g_1^R(t)$.

$$g_1^M(t) = g_1^E(t) * g_1^R(t)$$

Ainsi $g_1^E(t)$ est simplement le rapport entre la fonction mesurée et une fonction de référence fixe, dépendant uniquement de la deuxième cellule. Pour plus de détails mathématiques voir référence [29].

2.2.2.2 Montage expérimental

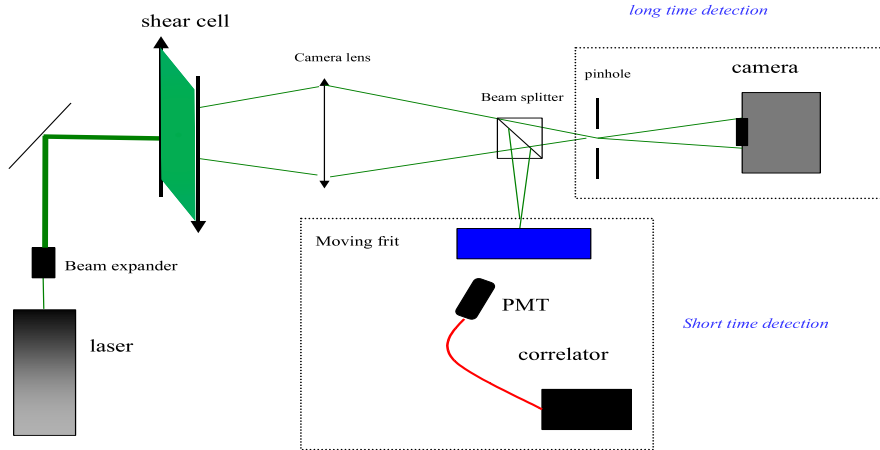


Fig. 2.12: Montage expérimental de l'acquisition temps courts/temps longs.

Le montage expérimental est présenté figure 2.12. La lumière émergeant de l'échantillon est séparée en deux par le cube polarisant. La moitié de la lumière est alors envoyée sur une deuxième cellule R contenant des billes de latex ($0.5\mu\text{m}$ de rayon à 1%) dans une solution eau/glycerol. La cellule R est positionnée de telle sorte que l'image du plan de sortie de l'échantillon soit formée sur le plan d'entrée de la cellule R. Cette situation expérimentale est optiquement équivalente à accoler les deux cellules² mais en assurant une probabilité quasi nulle de rétrodiffusion de la lumière de R dans l'échantillon. La lumière est ensuite collectée par une fibre monomode

² comme cela est fait dans l'article original

avec collimateur, amplifiée par un photomultiplicateur ALV double entrée, puis analysée par un corrélateur Flex de chez correlator.com (<http://www.correlator.com>).

Les mesures s'effectuent de la façon suivante: le faisceau laser est tout d'abord envoyé à travers le montage optique en supprimant les deux cellules. On s'assure qu'aucune réflexion parasite n'est mesurée par le PM. La cellule R est ensuite ajoutée à la ligne optique. La fonction d'autocorrélation $g_2^R(t)$ est alors mesurée. Le temps typique d'une mesure est d'une centaine de secondes. Cette opération est répétée plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure. La fonction $g_2^R(t)$ est ensuite moyennée sur les différentes expériences. La relation de Siegert 2.2 permet alors d'obtenir $g_1^R(t) = \sqrt{g_2^R(t) - 1}$.

Enfin, l'échantillon est placé dans la cellule de cisaillement, et le signal enregistré pendant 100s. Le résultat pour le gel de gélatine 210 minutes après la trempe est présenté figure 2.13. Les trois fonctions de corrélation g_1^M, g_1^S, g_1^E sont représentées. On s'aperçoit que la différence entre g_1^E et g_1^M est minime sur une grande plage de temps.

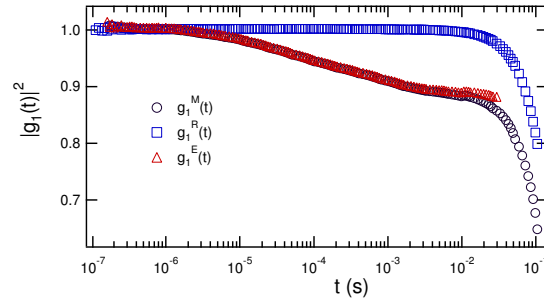


Fig. 2.13: Mesure de $g_1^M(t)(o)$, $g_1^R(t)(\square)$, $g_1^E(t)(\triangle)$. Notez que la courbe correspondant à l'échantillon est confondue avec la mesure brute sur presque toute la fenêtre de temps.

2.2.2.3 Difficultés expérimentales

Bien que simple en apparence le montage de la double cellule est assez délicat à mettre en oeuvre. La première difficulté provient du fait que le signal de sortie est de faible amplitude à cause de l'atténuation due aux deux cellules diffusantes et à la séparation des faisceaux. Un bon alignement et une bonne qualité optique des composants est primordiale. La deuxième difficulté provient de la "fabrication" de la deuxième cellule. En effet le temps caractéristique τ^R de décorrélation doit vérifier: $\tau_s \ll \tau^R$ pour assurer une séparation des échelles de temps entre les fluctuations rapide de l'échantillon et le temps de moyennage spatial. De plus on doit avoir $\tau^R \ll 0.1s$ pour permettre une mesure fiable au corrélateur pendant une durée de 100s. L'ajustement du temps de décorrélation de la cellule R est assez mal aisé car il faut diluer une solution concentrée de glycérol. Or, l'obtention d'une solution parfaitement homogène, ne présentant aucun gradient de concentration donc d'indice, est assez longue.

2.2.2.4 Verre fritté oscillant

Nous proposons ici une variation de la méthode de double cellule. Nous avons remplacé la cellule R par un verre fritté suffisamment opaque pour nous placer dans l'approximation de diffusion multiple. Le verre fritté est placé au bout d'un transducteur piezoélectrique et translaté de façon oscillante grâce à un Générateur Basse Fréquence. Le temps de décorrélation dû au mouvement du verre fritté dépend donc du produit ωA où ω est la fréquence d'oscillation et A son amplitude. Les valeurs typiques de ces deux grandeurs sont $\omega \simeq 0.1Hz$, $A \simeq 0.5mm$. L'intérêt de cette astuce est de pouvoir ajuster le temps de décorrélation à l'aide d'un simple bouton, sans avoir à diluer aucune solution. De surcroît, la valeur de la transmittance du verre fritté est fixée indépendamment du temps de décorrélation alors que la modification de la composition chimique de la double cellule entraîne une modification de son facteur de transmission. Le signal de sortie étant de faible amplitude, une variation, même petite de la transmittance peut représenter un réel problème. Nous avons vérifié que les résultats obtenus avec cette méthode étaient identiques à ceux obtenus avec la double cellule.

2.2.3 Superposition des deux techniques

2.2.3.1 Normalisation

Nous disposons donc à présent d'une technique expérimentale permettant de mesurer des fonctions de corrélation de l'intensité entre $10^{-8}s$ et $2.10^{-2}s$ et une autre entre $10^{-3}s$ et 10^4s . Comment alors les rabouter sur leur décade commune? La solution la plus immédiate se trouve être la bonne. En effet, en normalisant chacune des fonctions de corrélation par le facteur normatif

$$\beta_0 = \begin{cases} 0.85 \pm 0.05 & \text{pour la caméra} \\ 0.95 & \text{pour la double cellule} \end{cases}$$

les courbes se rejoignent parfaitement comme le montre la figure 2.14. Remarquons aussi que la superposition des courbes s'effectue dans une région où la pente est non nulle, ce qui démontre de façon encore plus probante la possibilité de faire se rejoindre les deux parties.

2.2.3.2 Validation

Nous possédons ainsi une technique expérimentale permettant de mesurer des corrélations sur potentiellement plus de 12 décades en temps. Ceci est illustré par la figure 2.15. La fonction $g_1(t)$ de particules colloïdales de silice à une fraction volumique de 22% y est représenté. On notera une première décorrélation aux alentours de $10^{-6}s$ et une autre vers 10^3s .

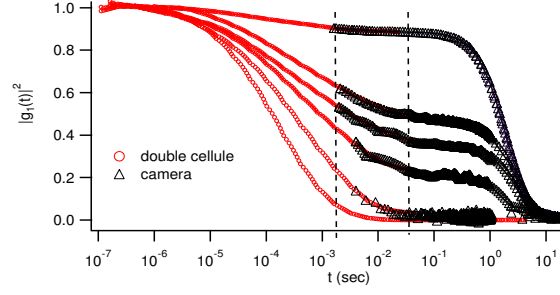


Fig. 2.14: Superposition des fonctions de corrélation du champs lors de la prise d'un gel de gélatine après une trempe de 60°C à 20°C. De bas en haut les courbes correspondent à 1,16,30,60,90,210 minutes après la trempe. Les mesures à la double cellule ($\circ$) et à la caméra ($\triangle$) se superposent sur un peu moins d'une décade. Notez que la pente des courbes dans la fenêtre de superposition est non nulle

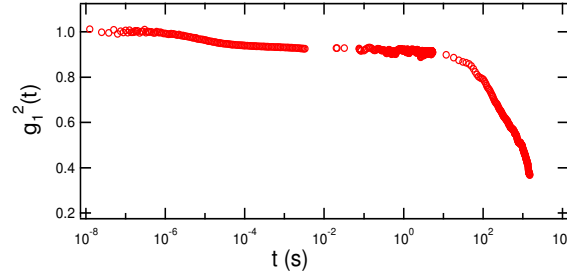


Fig. 2.15: $|g_1(t)|^2$ mesuré pour une suspension concentrée de microsphères de silice. On remarquera la gamme de temps sur laquelle la mesure est effectuée (11 décades).

La dernière validation expérimentale de notre technique consiste à comparer une courbe entièrement mesuré avec la technique classique et une courbe reconstituée avec les deux techniques. Nous avons mesuré la fonction de corrélation $g_1(t)$ du gel de gélatine après 210 minutes avec la technique classique. L'acquisition a duré 3600s, ce qui est un peu juste pour obtenir une bonne statistique pour des temps de l'ordre de 10s. Cependant, une acquisition plus longue était rendue impossible par le vieillissement du matériau. La figure 2.16 compare la courbe reconstituée (acquise en 100s) et la courbe acquise avec la technique classique en 3600s. L'accord est plus que convaincant.

2.2.4 Récapitulation des différentes techniques

La figure 2.17 récapitule les domaines d'utilisation des différentes techniques. Nous avons appelé τ le temps de décorrélation auquel on veut avoir accès, τ_{erg} le temps nécessaire aux fluctuations spontanées du système pour rendre le signal lumineux ergodique, τ_{exp} la durée d'une expérience, et τ_{eff} le temps de décorrélation fictif introduit par la deuxième cellule. Nous avons estimé la

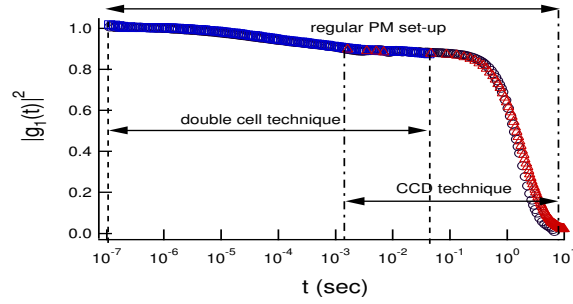


Fig. 2.16: Superposition des fonctions de corrélation obtenues par les trois techniques (PM seul (o), Double cellule ($\square$), caméra ($\triangle$) sur un gel de gélatine pour $t_w = 300$ min. La légère différence observée aux temps longs est attribuée à un temps de mesure trop faible pour la technique PM seul (3600s). Le temps d'acquisition des données est de 100 s pour la double cellule et de 10s pour la caméra.

durée nécessaire d'une expérience à $10^4 * \min(\tau_{erg}, \tau_{eff})$. Cependant la figure 2.17(b) présente une remontée de τ_{exp} pour les petits τ_{erg} . La courbe tracée est schématique et indique que dans cette région les temps d'intégrations nécessaires sont plus longs que prévus du fait d'une pauvreté de la statistiques des coups comptés par le corrélateur dans cette gamme de temps. Cet effet est dû à l'intensité lumineuse finie du faisceau laser et ne sera pas discuté plus avant dans ce manuscrit.

2.3 Cellule de cisaillement

Dans cette partie nous décrivons la cellule de cisaillement que nous avons utilisée. Dans un premier temps nous énumérerons les performances nécessaires pour pouvoir utiliser une telle cellule en diffusion de la lumière. Nous décrivons ensuite les solutions technologiques utilisées et la caractérisation des performances réelles de la cellule.

2.3.1 Cahier des charges

Nous voulons réaliser une cellule de cisaillement présentant les caractéristiques suivantes:

1. Nous voulons un taux de cisaillement constant sur l'ensemble de l'échantillon. Il faut donc construire une cellule plan-plan pouvant se traduire l'un par rapport à l'autre. Un angle entre les deux plans de cisaillement conduirait à une compression de l'échantillon lors de la translation d'un des deux plan.
2. Une fréquence de cisaillement sinusoïdal de travail comprise entre 0.01Hz et 10Hz. Cette condition est nécessaire pour assurer une compatibilité avec le taux d'acquisition de la caméra (voir chap 9).
3. La possibilité de pouvoir appliquer une histoire de cisaillement arbitraire.

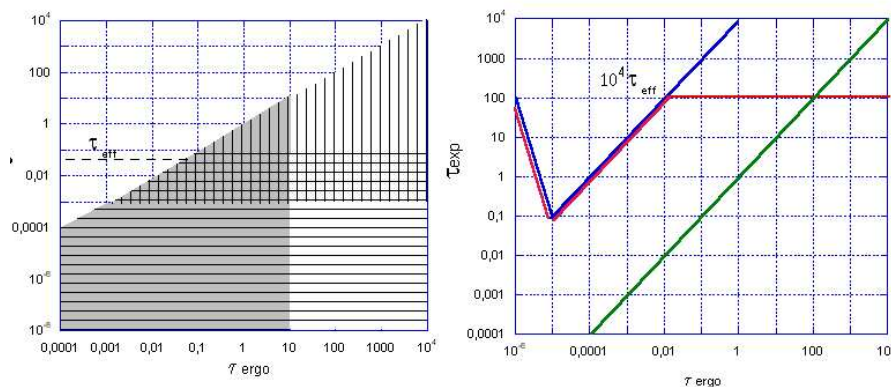


Fig. 2.17: (a) Domaine d'application des différentes techniques décrites dans ce chapitre en fonction du temps de décorrélation τ que l'on veut mesurer pour un système possédant un temps d'ergodisation τ_{erg} . Les hachures horizontales représentent la technique de double cellule, les hachures verticale, la caméra et la zone grisée, le PM seule. La zone de recouvrement de ces trois techniques permet une validation du procéder de superposition des courbes. (b) Temps d'acquisition en fonction du temps d'ergodisation pour les trois techniques. Notez que pour les techniques PM ou double cellule, le système doit être stationnaire pendant toute la durée de l'acquisition.

4. Une amplitude de cisaillement maximal de l'ordre de 50% pour un entrefer de 3mm.
5. Une stabilité statique meilleure que 100nm et aucune hystérésis aux fréquences de travail. Cette condition assure que la décorrélation mesurée provient d'un mouvement des éléments diffusants et non d'une dérive des pièces mécaniques, entraînant une dérive globale de l'échantillon.
6. Une très faible sensibilité aux vibrations et aux dérives thermiques. En effet, l'acquisition se faisant en temps réel, toute vibration même transitoire peut gravement perturber la mesure.
7. Une parfaite étanchéité pour éviter tout séchage.

2.3.2 Solutions technologiques

Afin de répondre à ce cahier des charges nous avons apporté les solutions technologiques suivantes: ³

³ Nous tenons ici à remercier P.Sergot pour l'aide qu'il nous a apportée dans les premiers stades de conception de la cellule et M.Piard pour son efficacité à réaliser les pièces

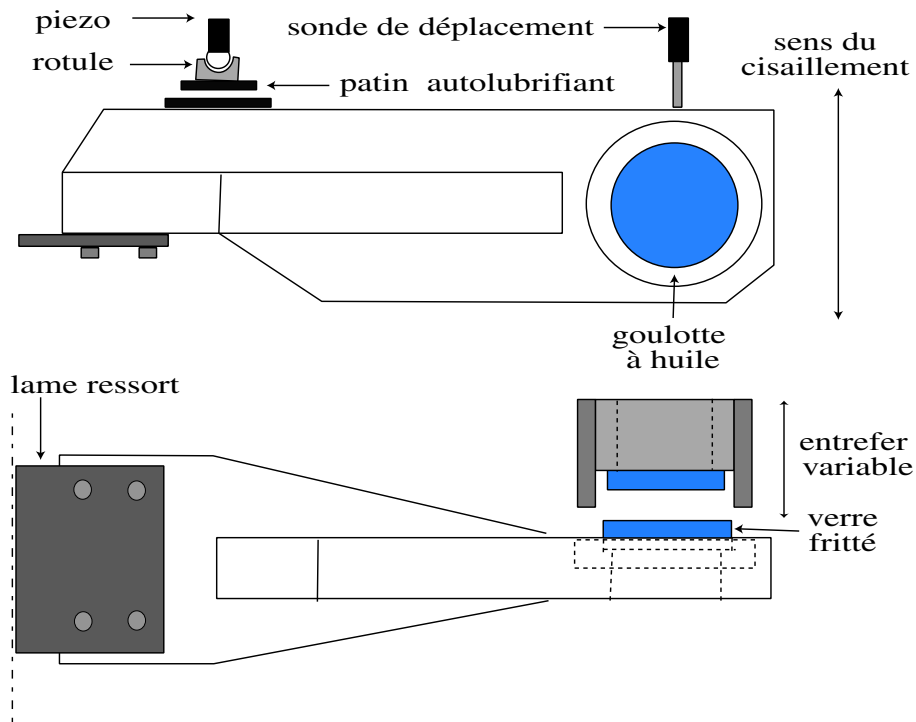


Fig. 2.18: Schéma de la cellule de cisaillement.

1. Nous avons opté pour un cisaillement plan-plan en translation. Le schéma de la cellule est décrit par la figure 2.18. Les lames de verre utilisées sont en verre fritté ou en verre dépoli selon utilisation.
2. La commande du déplacement s'effectue via un bus IEEE qui commande un générateur de fonction HP33120A. Celui-ci module l'amplitude de la tension appliquée aux bornes d'un transducteur piezo haute tension de chez Physik Instruments qui assure le déplacement de la cellule de cisaillement.
3. L'histoire de cisaillement est pilotée par l'expérimentateur via un logiciel maison écrit sous LabWindows CVI et utilisant une carte GPIB de chez National Instrument.
4. L'amplitude de cisaillement voulu est obtenue grâce au bras de levier de la cellule qui multiplie par 10 le déplacement du piezo. Le déplacement n'est donc pas un vrai mouvement de translation mais une rotation d'un petit angle avec un large rayon de courbure. La taille de la zone d'observation est déterminée par l'ouverture du diaphragme et est typiquement de $r = 1\text{mm}$. Le rayon de courbure est de l'ordre de $R = 10\text{cm}$. Le gradient de taux de cisaillement sur la zone est donc de $r/R = 1\%$. La force de rappel nécessaire au retour de la cellule est assurée par un ressort lame en acier.
5. La stabilité statique et dynamique est assurée par une boucle de rétroaction à moitié com-

merciale (PI) et à moitié faite maison. La mesure du déplacement s'effectue à l'aide d'une sonde inductive placée au bout du bras de levier. Un point capital de la fabrication de la cellule est d'éviter les frottements entre le transducteur piezo et le bras de levier. Nous avons donc fabriqué une liaison rotule avec une plaque de cuivre recouverte de teflon et vendue Chez SKF sous le nom de PCMS. Ce matériau possède une module de compressibilité comparable à celui d'un métal et un coefficient de frottement 1000 fois inférieur.

6. L'élimination des vibrations constitue une difficulté majeure du montage. En effet nous voulons une cellule mobile sans frottements, avec une fréquence de travail proche des fréquences de vibrations ambiantes. La cellule est donc montée sur un bloc massif de dural de 5Kg, lui même vissé sur une table optique placée sur verrins hydrauliques. Les dérives thermiques sont limitées par le centrage de la zone d'observation par rapport à la cellule de cisaillement.
7. L'étanchéité est assurée par une goulotte autour de la cellule que l'on peut remplir d'huile de silicone et dans laquelle vient plonger un capuchon réglable placé sur la partie fixe de la cellule. (voir fig 2.18)

Mesures expérimentales, mise en évidence du survieillessement

Résumé

LA PHASE vitreuse est généralement caractérisée via ses propriétés dynamiques. Pour les verres moléculaires, par exemple, la température de transition vitreuse est définie empiriquement comme la température à laquelle la viscosité dépasse 10^{13}Pas^{-1} . La phase vitreuse est alors définie comme la région du diagramme de phase où le temps de mise à l'équilibre du système est supérieur à tout temps expérimentalement raisonnable. La dynamique hors-équilibre du système devient alors une donnée clef de la compréhension des mécanismes physiques à l'oeuvre. Deux grandes classes d'expériences peuvent être menées afin de tester cette dynamique.

La première correspond aux expériences de vieillissement simple où le système subit une trempe d'un état d'équilibre dans la phase vitreuse. Cet état d'équilibre peut être, entre autre chose, une phase haute température (phase liquide pour les polymères, phase paramagnétique pour les verres de spin), soit une phase liquide en solution diluée à faible force ionique pour les systèmes qui agrègent (formation de gels colloïdaux). Cette procédure conduit à une dynamique reproductible consistant en un ralentissement autosimilaire des propriétés physiques du matériaux avec le temps passé dans la phase vitreuse. Ce phénomène connu sous le nom de vieillissement, a été observé dans une très grande variété de systèmes. L'âge d'un système est alors défini comme l'état dans lequel celui-ci se trouve après un temps t_w écoulé depuis la trempe.

La deuxième classe correspond aux expériences de rajeunissement-mémoire, où le système après avoir passé un temps t_w dans la phase vitreuse est soumis à une modification temporaire d'un ou plusieurs de ces paramètres extérieurs (marche en température, application transitoire d'un fort champs électrique...). La dynamique résultante est alors comparée à la dynamique de vieillissement simple. Ces expériences ont fait apparaître des effets spectaculaires tels que l'**accélération** de la dynamique par un *abaissement* temporaire de la température. Ceci révèle de façon plus fine l'organisation de l'espace des phases dans la zone vitreuse pour les systèmes considérés.

Ce type de comportements, bien qu'ayant été observé pour des changements de température ou de champs magnétique constant n'a jamais été vraiment testé pour des perturbations mécaniques. Pourtant beaucoup de systèmes figés (jammed) ou gelés (gels, glassy materials) présentent la caractéristique de s'écouler s'il sont soumis à une force extérieure d'amplitude suffisamment élevée. Cette constatation a conduit certains auteurs [36, 37] à considérer la contrainte mécanique ou un champs de forçage extérieur comme nouvelle dimension au diagramme de phase de ces matériaux au même titre que la température. Dans une telle représentation les expériences précédemment décrites peuvent être schématisées comme sur la figure 3.1. Afin d'approfondir

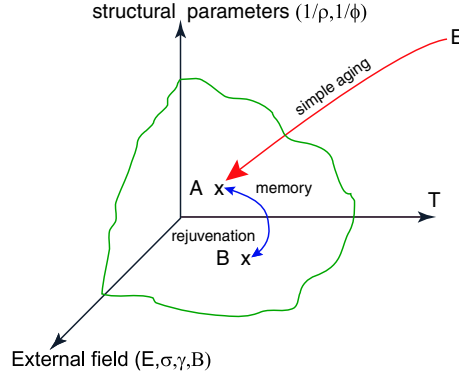


Fig. 3.1: Schema du diagramme de phase étendu des systèmes vitreux. Les flèches représentent les deux grandes catégories d'expériences possibles dans ces systèmes. [60]

la pertinence d'une telle représentation donnant un rôle égal à la température et au forçage, nous nous intéressons dans cette partie aux effets d'une salve de cisaillement sinusoïdal sur la dynamique microscopique d'un verre colloïdal proche de sa zone de transition vitreuse. Cette salve représente l'analogue mécanique d'une hausse temporaire de température.

Le système employé ici est une solution concentrée de particules de latex sphériques chevelues ($\varnothing 162\text{nm}$) à une fraction volumique avoisinant les 52%. Une comparaison avec les résultats obtenus par shifts de température dans les verres de spins sera effectuée au prochain chapitre.

Dans un premier temps nous montrons qu'un fort cisaillement (30% pendant 40s) permet de "fluidifier" le système c.a.d d'obtenir un état reproductible quelque soit l'histoire préalable de l'échantillon. Cette expérience n'est rien d'autre que la traduction à l'échelle de la dynamique des particules, de la technique de pré-cisaillement employée de longue date par les rhéologues. La cessation de ce cisaillement est suivie d'un vieillissement de l'échantillon. La figure 3.2 montre le ralentissement de la relaxation α des fonctions de corrélation avec l'âge du système. Ce ralentissement s'effectue de façon autosimilaire comme le montre la dépendance linéaire du temps caractéristique de décorrélation τ_α avec l'âge t_w du système (voir insert fig 3.2). La possibilité de remettre toutes les courbes à l'échelle en les traçant en fonction de t/t_w traduit encore plus clairement les propriétés de "full aging" du système. Ce vieillissement à l'échelle microscopique corrobore les observations de vieillissement rhéologiques de systèmes similaires de Borréga *et al* [35] et Derec *et al* [34].

Une fois la dynamique de vieillissement simple connue, nous étudions la dynamique résultant

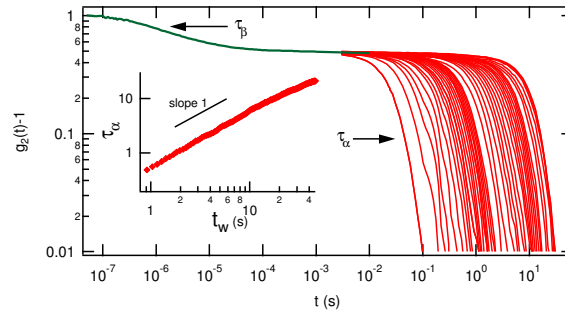


Fig. 3.2: Fonction de corrélation de l'intensité obtenue pour une fraction volumique de 52%. Remarquez la décroissance caractéristique en deux temps. La décroissance α devient de plus en plus lente avec l'âge du système. Insert: dépendance linéaire du temps de décroissance τ_α avec l'âge du système.[61]

d'une perturbation mécanique transitoire appliquée à un âge t_{att} pendant une durée t_{du} . Le principe de l'expérience, comparable à celui des expériences de rajeunissement-mémoire, est décrit figure 3.3. Afin de mettre en exergue les résultats observés, nous ne nous concentrerons dans cette partie que sur l'influence de l'amplitude de la perturbation pour $t_{att} = 10s$ et $t_{du} = 100s$. Deux cas limites triviaux sont à considérer: le cas où la perturbation est d'amplitude nulle et celui où elle atteint 30%. En effet, la dynamique subséquente à ces deux perturbations est celle du vieillissement simple translatée dans le temps.

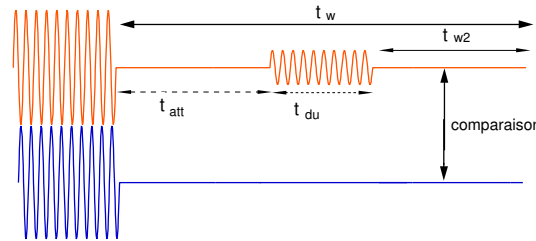


Fig. 3.3: Illustration du protocole expérimental. Le schéma du haut représente le protocole de perturbation et le schéma du bas, le protocole de référence. Les différents temps sont définis sur la figure.

Pour les autres amplitudes nous observons les résultats suivants:

Pour des amplitudes suffisamment grandes ($> 10\%$), l'application du cisaillement accélère la dynamique quelque soit le temps d'attente après le cisaillement. Cependant cette accélération ne correspond pas à un rajeunissement optimal comme le montre la figure 3.4(a). En effet, le temps $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0)$ après le cisaillement est bien inférieur à celui du système non perturbé mais supérieur à celui du système totalement rajeuni.

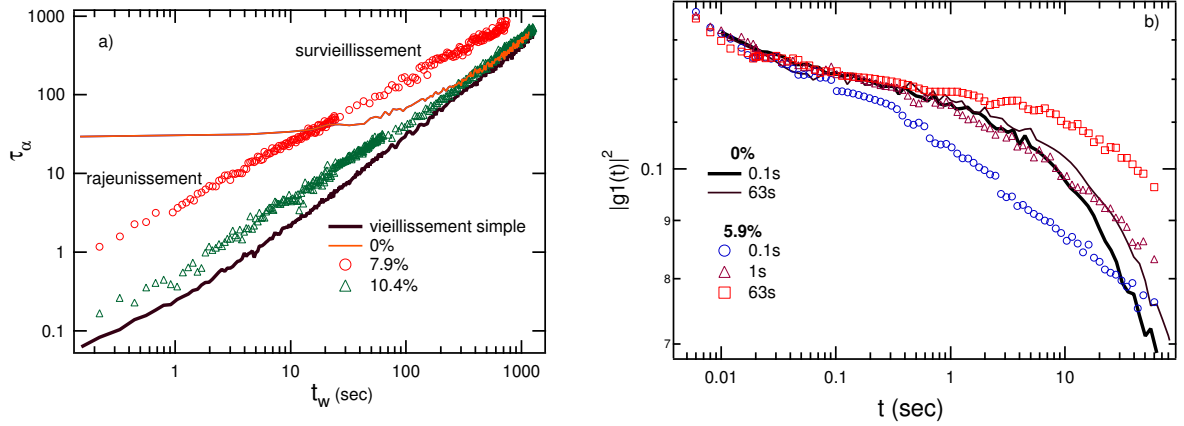


Fig. 3.4: a) Temps caractéristique de décroissance des relaxation α pour les protocoles de référence (trait plein) et après un cisaillement (symboles) en fonction de t_w . Pour un cisaillement de 7.9% on constate que la courbe correspondante croise la courbe à (0%). b) Trait plein: fonction de corrélation pour $\gamma = 0\%$, symboles: fonctions cisillées à 5.9%. Les différents âges t_{w2} après l'arrêt du cisaillement sont indiqués en légende. Remarquer le croisement des courbes pour $t_{w2} = 0.1s$.

Pour les petits cisaillements ($\gamma < 3\%$), la dynamique subséquente à la perturbation est **plus lente** que celle du vieillissement simple au même âge. Le cisaillement a donc favorisé le vieillissement du matériau. Nous avons baptisé ce phénomène **survieillissement** ("overaging"). Dans la limite des cisaillements de faible amplitude, on peut définir un âge effectif t_{eff} au système. t_{eff} correspond à l'amplitude de la translation temporelle à effectuer sur les courbes de référence pour que celles-ci se superposent aux courbes cisillées.

Pour les cisaillements intermédiaires, nous observons un régime de cross-over où un rajeunissement de la dynamique est observé juste après la cessation du cisaillement, bien qu'à temps plus longs le système se conduise comme un système survieilli. Nous interprétons cet effet comme une modification de la distribution de temps de relaxation au sein du matériau. Le cisaillement renforce donc aussi bien la proportion de temps de relaxation rapides que de temps de relaxation lents, les temps intermédiaires étant dépeuplés. Cette modification de la distribution de temps de relaxation se traduit par un changement de forme de la fonction de corrélation (voir figure 3.4(b)) où sont comparées, à âge égal, les fonctions du système cisillé et non perturbé.

La caractérisation, la comparaison et l'interprétation de cet effet dual du cisaillement constitue l'essentiel de ce travail.

3.1 Rajeunissement total et vieillissement simple (*)

Dans cette partie nous décrivons le comportement de notre système après avoir été soumis à un fort cisaillement. Cette expérience est l'équivalent optique des expériences de Derec et Borrega.

A l'instar de leurs expériences notre système présente toutes les caractéristiques du vieillissement physique. La principale différence réside dans le fait que nous trouvons un régime de 'full aging' voir de 'super aging' alors que les expériences de rhéologie donnent plutôt du 'sub-aging'

3.1.1 Choix du système

Le système que nous considérons ici est une suspension commerciale (Rhodia) de microsphères de polystyrène ($\varnothing 162$ nm, mesuré par DLS) copolymérisé avec de l'acide acrylique. Celui-ci forme une fine couronne chargée qui permet une stabilisation stérique et électrostatique. La suspension est concentrée par dialyse jusqu'à la fraction volumique ϕ désirée ¹. Celle-ci est mesurée par extrait sec. Les fractions volumiques utilisées varient typiquement autour de $51\% \pm 1\%$. Ces concentrations sont suffisantes pour obtenir un fluide à seuil.

Le choix de la concentration de travail est capital dans notre étude. En effet, la technique DWS mesure au plus des déplacements d'une dizaine de nanomètres. Aussi, si la dynamique aux temps courts correspond à des mouvements de cette amplitude, le signal de la relaxation α peut être entièrement brouillé par la relaxation β . C'est ce qui arrive pour les fractions volumiques faibles. A contrario, si le système est trop concentré l'amplitude maximale de cisaillement de la cellule n'est plus assez grande pour créer un état reproductible. De plus, le cisaillement dans l'échantillon peut ne plus être homogène (apparition de bandes de cisaillement par exemple). Nous reviendrons sur ces deux points un peu plus tard dans ce travail. La gamme de concentration pour laquelle les expériences fonctionnent le mieux est assez étroite et se situe autour de $50\% \pm 1\%$.

La nature même des interactions entre les particules de latex n'a pas été étudiée. Cependant nous considérons que celles-ci sont purement répulsives. Deux constatations expérimentales nous confirment dans cette hypothèse:

- le système entièrement séché puis redispersé dans de l'eau distillée redonne une solution quasi monodisperses de particules **individuelles** sans aggrégats (mesure par DLS).
- l'augmentation de la viscosité avec la concentration est très abrupte autour de $\phi = 49\%$. Ceci est plutôt le signe d'une divergence par gêne stérique (interactions répulsives) que par aggrégation (interactions attractives).

Enfin, ni Rhodia, ni nous même n'avons pu mettre en évidence de cristallisation même induite par cisaillement pour les concentrations mises en jeu dans cette étude. Ceci montre que tout au long de nos expériences le système peut-être considéré comme amorphe.

3.1.2 Protocole expérimental

L'échantillon est versé depuis une seringue fermée par de l'huile de silicone pour éviter toute évaporation dans la cellule de cisaillement. L'entrefer entre les deux verres frités de la cellule est réglé par une vis micrométrique de telle sorte que l'échantillon remplisse entièrement celle-ci.

¹ L'opération de dialyse est assez délicate: en effet il faut obtenir une solution dont la concentration est homogène, aussi l'emploi de boudins fins est-il nécessaire. De plus les mesures s'effectuant de façon optique, la présence de bulles d'air est hautement indésirable. Or la manipulation de l'échantillon entre la sortie du boudin et la mise en cellule conduit le plus souvent à emprisonner de l'air dans l'échantillon. Aussi, la dialyse s'effectue-t-elle dans un boudin fermé par une seringue. La dialyse terminée, l'échantillon est délicatement poussé du boudin dans la seringue, puis transféré dans la cellule de cisaillement. Cette technique (simple il est vrai) permet d'éviter tout contact avec le milieu extérieur (pas de séchage) et toute bulle d'air.

Le ménisque formé par la solution est alors recouvert d'huile de silicone dont la viscosité a été choisie pour minimiser l'écoulement par gravité. La cellule est ensuite fermée par un capuchon. Le laser illumine ensuite l'échantillon. Nous attendons au moins 30 minutes afin de stabiliser la puissance du laser. L'échantillon est ensuite soumis à un cisaillement d'amplitude maximale pendant au moins une heure, afin d'homogénéiser sa répartition dans la cellule. En effet, si l'échantillon ne remplit pas de façon optimale la cellule, des écoulements parasites peuvent se produire, qui faussent le signal. Les mesures peuvent alors débuter.

3.1.3 Rajeunissement total

La première condition pour effectuer nos expériences est de pouvoir obtenir un état de référence, indépendant de l'histoire de l'échantillon et qui permette d'obtenir une dynamique reproductible. Nous avons procédé pour cela à plusieurs tests: un même échantillon est soumis à des cisaillements variant de 10 à 30% à une fréquence de 1Hz pendant une durée variant de 10 à 100 s. La durée entre chaque expérience varie de 1 minute à 1 jour. Pour les cisaillements supérieurs à 20% pendant une durée supérieure à 40 sec, nous trouvons une dynamique parfaitement reproductible, indépendamment de l'amplitude et de la durée du cisaillement. La même série d'expérience est réalisée sur deux autres échantillons de même concentration. Les résultats trouvés sont identiques.

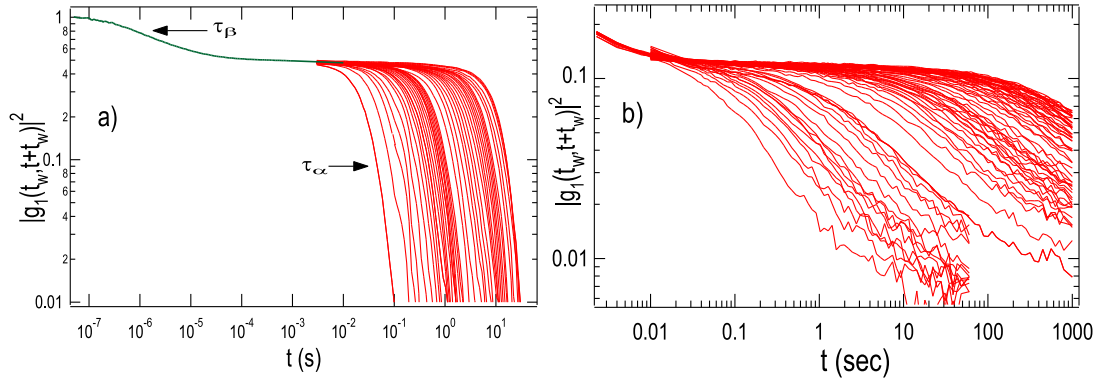


Fig. 3.5: a) Fonction de corrélation de l'intensité obtenue en transmission pour une fraction volumique de 52%. Remarquez la décroissance caractéristique en deux temps. La décroissance α devient de plus en plus lente avec l'âge du système. b) fonction de corrélation en géométrie rétro pour une fraction volumique de 50%. Seule la relaxation α a été représentée. Les temps t_w représentés varient de 0.01s à 1000s.

La figure 3.5(a) montre les résultats obtenus en géométrie trans sur un échantillon à 52%. La figure 3.5(b) montre les fonctions de corrélation pour la géométrie rétro (relaxations lentes uniquement) pour une concentration de $50\% \pm 0.5\%$. La géométrie rétro a été utilisée ici pour diminuer la sensibilité de la mesure afin de pouvoir observer les relaxations lentes. En effet, pour le même système observé en géométrie trans, la relaxation β brouille entièrement la mesure des relaxations α . La suite de notre étude sera effectuée dans cette géométrie sur cet échantillon. Les courbes sont obtenues par moyennage sur les différentes expériences. Cela permet de réduire

encore le bruit statistique, mais aussi d'effectuer, si besoin en était, une moyenne sur différentes réalisations de désordre au sein de l'échantillon. Tout au long de cette étude les courbes présentées ont été moyennées sur au moins 10 expériences.

3.1.4 Vieillissement simple, caractérisation

La forme de la figure 3.5(a) est caractéristique des systèmes proches de la transition vitreuse. Elle présente une double relaxation. Une première aux temps courts appelée relaxation β ($\tau_\beta \simeq 10^{-5} s$) et une relaxation α aux temps longs ($\tau_\alpha \simeq 1 s$). Nous attirons cependant l'attention du lecteur sur le fait que la fonction $|g_1(t_w, t + t_w)|^2$ n'est pas le facteur de structure dynamique $S(q, t_w, t + t_w)$ tel qu'il est habituellement mesuré (DLS) ou calculé (Mode coupling théorie). $|g_1(t_w, t + t_w)|^2$ peut être vu, pour l'instant (voir section 7.1.1), comme une fonction décroissante du déplacement quadratique moyen des particules.

La relaxation β est stationnaire et ne dépend donc pas de l'âge du système (pour des raisons de clarté, seule une de ces courbes a été représentée). Elle traduit l'existence de mouvements locaux de faibles amplitude, souvent représentés comme les fluctuations locales de position d'un diffuseur dans la "cage" formée par ses voisins. Dans cette vision, l'amplitude de la décroissance reflète la taille de la "cage" (cf chapitre 6).

La relaxation (α) s'effectue à des temps plus longs. Elle reflète les relaxations structurales, mettant en jeu des mouvements collectifs des particules. Le temps τ_α peut, en première approximation, être vu comme le temps caractéristique qu'une particule met pour sortir de la cage formée par ses voisins. Ces processus sont hors équilibre et se ralentissent avec le temps, traduisant une restructuration du matériaux vers des arrangements de plus en plus stables. Ceci est caractéristique de tout vieillissement physique.

Nous tenons cependant à faire ici la remarque suivante: ces dernières années la littérature des colloïdes s'est considérablement enrichie de courbes qualitativement similaires (notamment grâce à la MSDWS). Cependant la plupart de ces courbes montrent un vieillissement sur des gels, c.a.d des systèmes possédant une partie attractive dans le potentiel d'interaction de paires. Le vieillissement intervient après la formation du gel. La définition même du point de gel est souvent interprétée comme le moment où le système présente un réseau de particules connectées (de façon irréversible ou non) qui percole à travers l'échantillon. Le vieillissement de tels systèmes, bien qu'encore mal compris, est sans doute dû à deux mécanismes: une connection lente des particules libres sur le réseau percolant et une restructuration de ce même réseau sous l'effet de contraintes piégées ou de la gravité. Les deux mécanismes se produisent simultanément. La diminution de la fraction de particules libres dans le système conduit à une augmentation du module élastique ainsi qu'à une augmentation de la valeur du plateau de la fonction de corrélation comme montré sur la figure 3.6. L'évolution des courbes de la figure 3.6 est à comparer avec l'évolution des courbes de la figure 3.5.

Dans notre cas, la valeur du plateau est indépendante de l'âge du système (aux erreurs expérimentales près). Cette différence qualitative tendrait à prouver que notre système est bien un verre. En effet pour un système dont la principale cause de ralentissement de la dynamique est d'origine stérique, on imagine bien que la taille de la cage formée par les voisins varie peu dans le temps, car les réarrangements s'effectuent à volume constant, d'où une valeur au plateau à peu près constante. Cependant le temps de rupture de la cage, lui, se ralentit, ce qui est la signature du vieillissement. Cela nous confirme dans l'idée que notre système est bien un verre et non

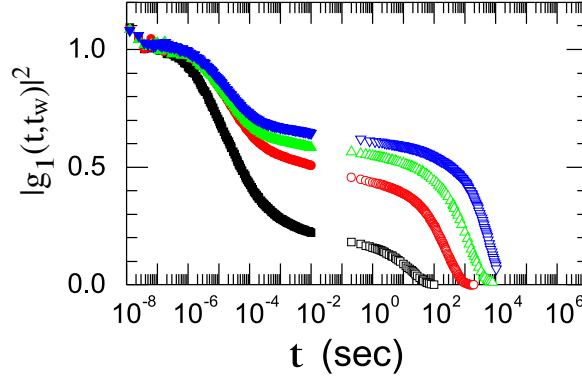


Fig. 3.6: Fonctions de corrélation de l'intensité mesurées durant la prise d'un gel de particules de polystyrène ($\varnothing = 85nm$) à une fraction volumique $\phi = 4.5\%$ à une force ionique telle qu'il y a formation d'agrégats fractals. La dynamique de formation est bien décrite par la théorie DLCA. On voit alors une très nette augmentation du plateau. Les différents symboles correspondent à différents temps d'attente après la formation du gel. (courtoisie H.Bissigh, L.Cipelletti, V.Trappe [62])

un gel. Cette constatation nous semble de nature à aider la tentative récente d'unification de description des verres et des gels.

Afin de caractériser le vieillissement de notre verre, nous suivons ici l'approche intuitive et classique qui consiste à étudier l'évolution temporelle du temps de relaxation typique τ_α avec l'âge du système. τ_α est défini de la manière suivante:

$$|g_1(t_w, t_w + \tau_\alpha)|^2 = \frac{1}{2} |g_1^{plat}|^2$$

où $|g_1^{plat}|^2$ est la valeur de la fonction de corrélation au plateau. Cette définition arbitraire du temps de relaxation est rendue nécessaire par l'impossibilité de décrire la fonction de corrélation par une forme analytique simple. Les résultats sont présentés figure 3.7

La concentration la plus forte (52%) mesurée en géométrie trans présente un comportement dit de "full aging" avec une dépendance linéaire de τ_α avec t_w . La concentration la plus faible mesurée en back scattering présente un comportement de léger supervieillissement ($\tau_\alpha \propto t_w^\mu$ avec $\mu = 1.06 \pm 0.08 > 1$). Le comportement autosimilaire du temps caractéristique de relaxation se traduit par la possibilité de trouver une courbe maîtresse en remettant le temps à l'échelle: t/t_w pour le full aging, et $\frac{1}{1-\mu}((t + t_w)^{1-\mu} - t_w^{1-\mu})$ pour le super vieillissement. Les courbes expérimentales sont présentées figure 3.7. Nous ne savons expliquer la différence (faible il est vrai) de comportement entre les deux systèmes. Cependant un temps de relaxation qui croît plus vite que le temps d'attente paraît assez peu physique dans la limite des très longs t_w . D'un point de vu mathématique cette auto similarité des fonctions de relaxation s'exprime comme suit:

$$g_1(t_w, t + t_w) = f(H(t + t_w)/H(t_w))$$

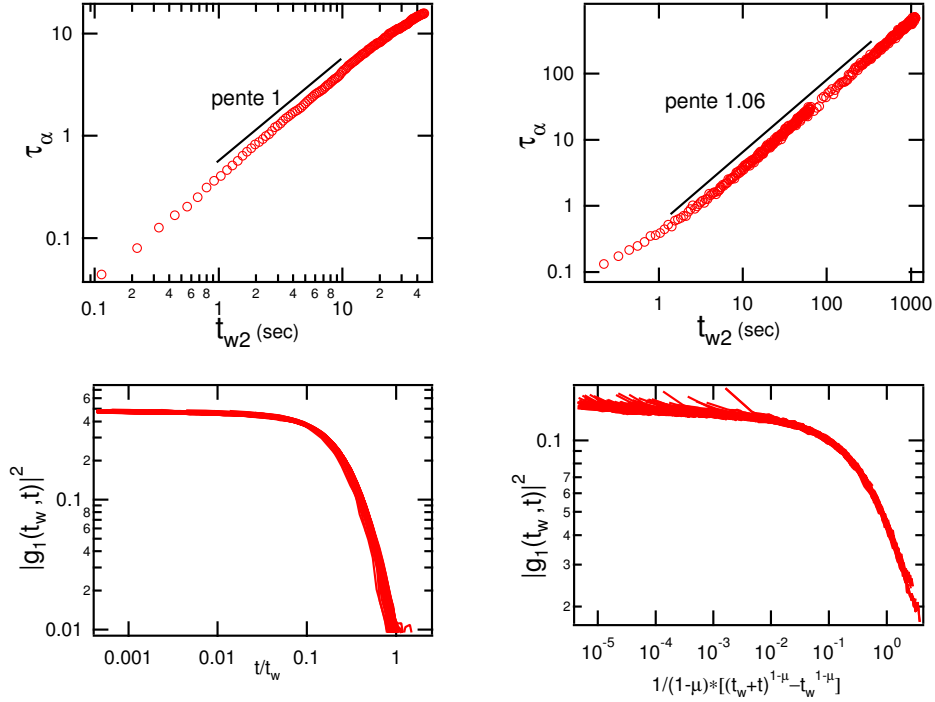


Fig. 3.7: Gauche: fraction volumique 52% géométrie trans. Évolution linéaire de τ_α avec t_w et remise à l'échelle des fonctions de corrélation par le facteur $\frac{t}{t_w}$. Droite: fraction volumique 50% géométrie back. τ_α varie comme $t_w^{1.06}$ donc en léger supervieillissement. Fonctions de corrélation remises à l'échelle.

Dans le cas du vieillissement simple $H(t) = t$ et l'équation s'écrit:

$$g_1(t_w, t + t_w) = f\left(\frac{t}{t_w}\right)$$

Nous voulons maintenant apporter quelques précisions de vocabulaire: tout au long de ce travail, trois grandeurs vont être utilisées pour parler de l'évolution du système. La première est le temps t_w écoulé depuis la trempe du système en phase vitreuse, la seconde est le temps de décorrelation $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0)$ de la fonction $|g_1(t_w, t + t_w)|^2$, la troisième est la distribution $P(\ln(\tau), t_w)$ des temps de relaxation du système. Dans le cas du vieillissement simple nous avons vu que $\tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%) \propto t_w$ et que les fonctions de corrélation pouvaient se remettre à l'échelle. Cela indique donc que la distribution P évolue de façon autosimilaire avec le temps t_w . Dans le cas du vieillissement simple cette autosimilarité indique que la distribution P est une fonction de τ/t_w seul: $P(\ln(\frac{\tau}{t_w}))$. L'âge du système est défini comme l'état dans lequel se trouve celui-ci à t_w après une trempe et sans perturbation intermédiaire. Dans le cas d'une expérience de vieillissement simple qui sert de référence l'âge du système est alors assimilé à t_w .

3.1.5 Détermination de la phase vitreuse

Nous avons déjà signalé que notre étude avait pour but de regarder l'influence du cisaillement sur un système dans sa phase vitreuse. Nous avons aussi mentionné l'idée d'un "diagramme de phase" avec le champs de contrainte extérieure comme l'un des axes. La détermination de la limite de la phase vitreuse selon cet axe s'effectue en imposant le critère suivant: au dessus d'une certaine contrainte seuil, le système peut atteindre un régime de fluage stationnaire. Cette contrainte seuil constitue la limite entre la phase vitreuse et la phase fluide. Dans notre cas, nous n'imposons pas une contrainte constante mais un cisaillement oscillant d'amplitude fixée.

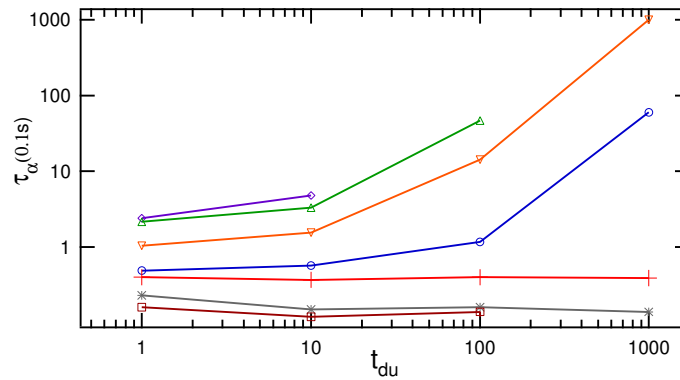


Fig. 3.8: Evolution du temps de décroissance 0.1s après l'arrêt du cisaillement en fonction de la durée du cisaillement. Les amplitudes de cisaillement sont $\diamond$ 1.9%, $\triangle$ 2.9%, ∇ 5.9%, O 7.9%, $+$ 8.9%, $*$ 14.9%, $\square$ 16.9%. Un régime stationnaire semble pouvoir être atteint entre 7.9% et 8.9%

Il nous faut donc trouver une autre définition de la limite de la phase vitreuse. Nous proposons le critère suivant: le système est d'abord précisaillé à 30% pendant 40s puis soumis à un cisaillement d'amplitude γ_0 pendant une durée variable. On mesure la fonction de corrélation 0.1s après la cessation du cisaillement. Si le temps de décorrélation de cette fonction n'atteint pas un régime stationnaire pour des temps de cisaillement grands, on en déduit que le système vieillit même sous cisaillement et donc que l'amplitude appliquée n'est pas suffisante pour le faire sortir de sa phase vitreuse. La figure 3.8 montre l'évolution des temps de relaxation $\tau_\alpha(0.1s, \gamma_0)$ en fonction de la durée du cisaillement. La limite de la zone vitreuse est donc estimée entre 7.9% et 8.9%.

3.2 Rajeunissement partiel et survieillissement (*)

3.2.1 Stratégie

Dans une partie précédente, nous avons montré que l'application d'un fort cisaillement permettait d'effacer toute l'histoire du système, et de revenir, quelque soit son âge au même état d'équilibre. Nous avons vu que l'arrêt du cisaillement était suivi d'un comportement de vieillissement similaire à celui d'une trempe d'une phase haute température dans une phase vitreuse.

Nous voulons à présent déterminer si l'analogie entre la température et le cisaillement peut être poussée plus loin qu'une simple similitude dans la capacité d'effacer la mémoire du système. Les expériences précédentes étaient similaires à celle de vieillissement simple. Nous désirons à présent procéder à des expériences similaires à celle de rajeunissement-mémoire dans les verres de spins, les ferroélectriques et les polymères. Ces expériences consistent à effectuer une trempe dans la phase vitreuse, puis à soumettre l'échantillon à un petit changement de température (positif ou négatif) tout en restant dans la phase vitreuse. La modification de la dynamique due à ce petit saut est alors examinée. Une comparaison poussée de nos expériences avec celles des verres de spins sera effectuée au chapitre 4. Dans cette partie nous nous contenterons de décrire nos résultats.

Le principe de l'expérience est simple. Après avoir été soumis à une oscillation de forte amplitude, le système subit un cisaillement transitoire d'amplitude variable. Nous étudions la modification de la dynamique du système cisailé par rapport à la dynamique de vieillissement simple. Notons ici quelques particularités de notre expérience comparées à celles trouvées dans la littérature. En général l'influence du cisaillement sur la dynamique est étudié tant expérimentalement que théoriquement, pour un système **sous cisaillement**. Les mesures portent donc sur une dynamique **forcée**. Dans notre cas nous étudions l'influence du cisaillement sur la structure du matériaux par les variations de la dynamique lorsque la structure n'est plus forcée. De plus nous utilisons un cisaillement oscillant lorsque nombre d'expériences sont effectuées à taux de cisaillement constant. Notre stratégie est résumée par la figure 3.9.

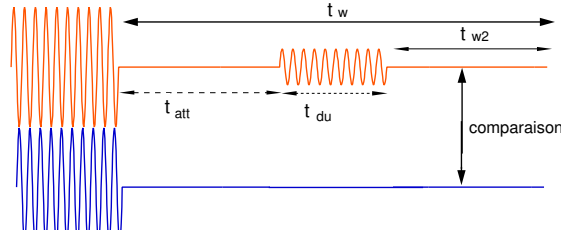


Fig. 3.9: Illustration du protocole expérimental. La schéma du haut représente le protocole de perturbation et le schéma du bas le protocole de référence. Les différents temps sont définis sur la figure.

Les paramètres que nous pouvons faire varier sont la durée t_{du} de la perturbation, le temps t_{att} après lequel la perturbation est appliquée, la fréquence ω et l'amplitude γ_0 du cisaillement. Dans cette première partie expérimentale nous n'étudierons que l'influence de l'amplitude γ_0 . Les autres paramètres sont choisis de façon à faire clairement apparaître les différents comportements que nous souhaitons décrire. Leurs valeurs sont fixées à $t_{du} = 100s$, $t_{att} = 10s$, $\omega = 1Hz$.

On peut naïvement penser que le rajeunissement est d'autant plus important que l'amplitude du cisaillement est forte. C'est à dire qu'après un temps t_w passé dans la phase vitreuse, le système cisailé posséderait un spectre de temps de relaxation identique à celui d'un système non cisailé mais qui aurait passé un temps $t_{w1} \neq t_w$ dans la phase vitreuse. Dans ce cas l'âge du système cisailé serait t_{w1} et l'on définirait un âge effectif $t_{eff} = t_{w1} - t_w$. Empiriquement cet âge effectif est déterminé en superposant une fonction de corrélation cisailée à une fonction de corrélation

de référence. On pourrait alors penser qu'à chaque amplitude correspond un âge effectif auquel le système est rajeuni. La figure 3.10 donne une vue schématique de cette idée naïve.

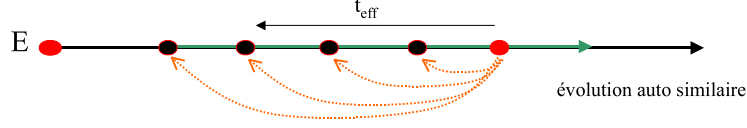


Fig. 3.10: Représentation schématique de la possibilité de trouver un retard effectif pour chaque amplitude de cisaillement. E représente l'état avant la trempe, la flèche pleine représente l'évolution spontanée du système et les point noirs, les états atteints par le système après le cisaillement.

Le point E représente l'état stationnaire atteint lors du fort cisaillement, la ligne pleine, elle, symbolise l'évolution du système lors du vieillissement simple, le cercle plein représente l'état du système après un temps $t_{att} + t_{du}$ en l'absence de perturbation, les cercles pointillés, l'état du système pour différentes amplitudes de perturbations. Les expériences montrent cependant que cette idée naïve est à nuancer fortement. On distingue en fait trois types de comportements que nous allons maintenant détailler.

3.2.2 Forts cisaillements

Si le système est mené de façon transitoire hors de sa phase vitreuse par une sollicitation d'amplitude suffisamment forte telle que définie au paragraphe 3.1.5, il est logiquement rajeuni. La figure 3.11 montre les courbes obtenues pour une amplitude de 14.9% pendant 100s. Nous utiliserons trois représentations différentes pour comparer nos courbes.

La première (fig3.11(a)) représente $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0)$ en fonction de t_w . Cette courbe est comparée à la courbe non perturbée $\tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%)$ et à la courbe de rajeunissement total $\tau_\alpha(t_w, \gamma \rightarrow 30\%)$ ². Nous voyons que $\tau_\alpha(t_w, \gamma \rightarrow 30\%) < \tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0) < \tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%)$ pour tous t_w . Le système est donc "rajeuni" mais pas autant que la courbe de référence à 30%. Ainsi le rajeunissement observé n'est-il pas complet.

Dans une deuxième représentation fig3.11(b)), nous traçons $R(t_w, \gamma_0) = \frac{\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0)}{\tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%)}$ en fonction de t_w . La courbe de référence non perturbée est alors l'horizontale $R=1$. Cette représentation permet de mieux évaluer le comportement du système pour les longs temps d'attente. Nous observons que pour les grands t_w le rapport $R(t_w, \gamma_0)$ tend vers 1. Ce comportement indique donc que les temps de relaxation du système perturbé évoluent vers son régime asymptotique comme pour un vieillissement simple. Si l'idée naïve décrite précédemment est vraie alors on devrait avoir : $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0) = \tau_\alpha(t_w - t_{eff}, \gamma = 30\%)$. Ainsi dans la limite $t_w \gg t_{eff}$ le rapport R tendrait vers 1. C'est bien ce qui est observé ici. Plus généralement ce rapport R tend vers 1 pour toute fonction $t_{eff}(t_w) = o(t_w)$ dans la limite $t_w \rightarrow \infty$.

La troisième représentation (fig3.11(c)) consiste à s'intéresser à l'ensemble des fonctions de corrélation et non plus seulement à l'évolution d'un de leurs points caractéristiques. La fig-

² Remarquons que $\tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%)$ et $\tau_\alpha(t_w, \gamma \rightarrow 30\%)$ ne diffère que par une translation de $t_{du} + t_{att}$ selon l'axe des temps.

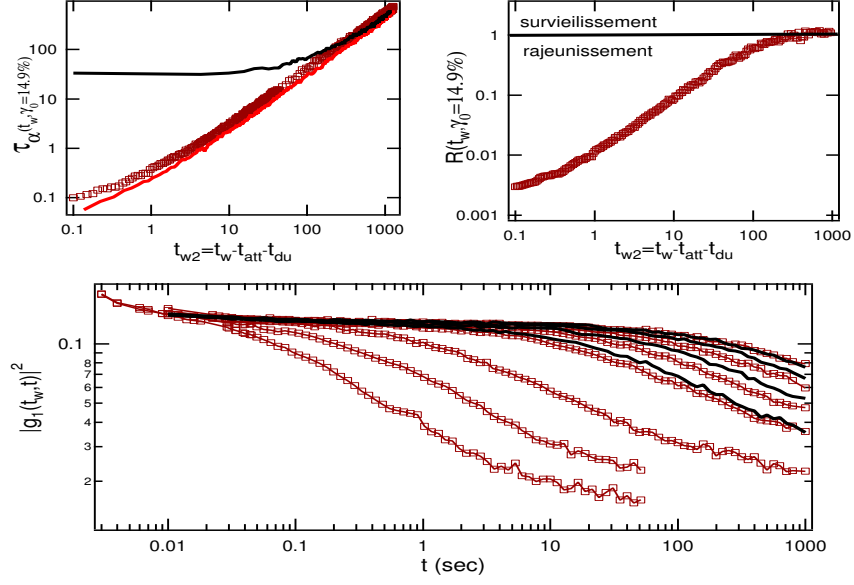


Fig. 3.11: a) Temps caractéristique de décroissance après un cisaillement de 14.9% pendant 100s en fonction de t_{w2} : trait plein noir: $\gamma = 0\%$:trait grisé, $\gamma = 14.9\%$: $\square$ b) Rapport R en fonction de t_{w2} . c) Faisceau des fonctions de corrélation après le cisaillement ($\square$) pour des $t_{w2} = 0.13s, 1.25s, 5s, 60s, 165s, 467s, 1212s$; et pour un cisaillement nul (trait plein) pour des temps $t_{w2} = 1s, 180s, 500s, 1212s$.

ure 3.11 compare l'évolution des courbes après cisaillement à celle des courbes de référence pour le même t_w . De façon évidente les courbes cisillées présentent une dynamique beaucoup plus rapide que les courbes de référence. Cependant on s'aperçoit que la forme des courbes cisillée est sensiblement similaire à celle des courbes de référence.

Comme le montre la figure 3.12, on peut en effet superposer le faisceau des courbes cisillées par un faisceau de courbes de référence décalé dans le temps de -70 sec. Il existe donc un retard effectif au système $t_{eff} = -70s$ tel que

$$g_2(t_w, t + t_w) = g_2(t_w + t_{eff}, \gamma = 30\%)$$

3.2.3 Faibles cisaillements

La figure 3.13 présente les résultats obtenus pour un cisaillement de 2.9%. De façon surprenante, pour cette amplitude donnée, le temps caractéristique de décorrélation $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0)$ est toujours **plus lent** que celui du système non perturbé. Le cisaillement a donc eu pour effet de ralentir la dynamique interne du système. Il s'agit donc d'un vieillissement induit par cisaillement, un peu à la façon des expériences de tapping pour les milieux granulaires³. Nous avons baptisé ce

³ Cependant l'effet du cisaillement ne s'accompagne pas ici d'une compactification du système, ce qui constitue une différence majeure.

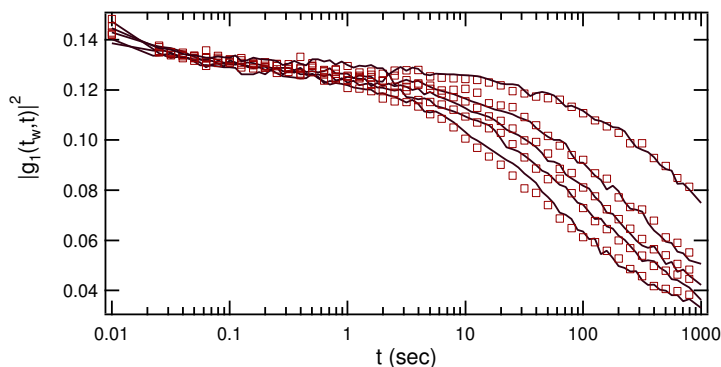


Fig. 3.12: $\square$ faisceau de fonctions cisailée prises pour différents t_w , trait plein: fonctions de référence prises à $t_w + t_{eff}$ avec $t_{eff} = -70s$.

phénomène: le survieillissement. Une définition plus précise de ce terme sera donnée lors de la description théorique du phénomène.

Bien que les temps de relaxation soient plus lents pour le système cisailé, la figure 3.13(b) semble indiquer que dans la limite des grands temps d'attente t_w , le rapport R tend vers 1. Ce résultat montre donc que le système présente une "weak long term memory". En effet l'influence de la perturbation sur la distribution des temps de relaxation s'estompe avec t_w . Ainsi une perturbation d'amplitude finie appliquée pendant un temps fini, ne modifie pas le comportement asymptotique du système sauf peut-être par une simple translation dans le temps.

La représentation c) montre clairement que pour tout t_w la courbe cisailée est au dessus de la courbe de référence pour tout t . La courbe cisailée paraît dans son ensemble plus vieille que la courbe de référence au même t_w . Une description plus précise du suvieillissement peut être obtenue en recherchant un âge effectif au système. La figure 3.14 montre que la fonction de corrélation 110s ($t_w = 220s$) après la cessation du cisaillement est identique à celle prise pour le système de référence 445s après la trempe. Soit un retard effectif t_{eff} de +225s. Le système paraît donc plus vieux de 225s à cause du cisaillement.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait suivant. L'existence d'un retard effectif, négatif, pour les grands $\gamma \geq 10\%$ est une conséquence logique et attendue de l'existence d'un rajeunissement total. A contrario, l'existence d'un retard effectif, positif, pour les faibles amplitudes est un résultat intéressant. Il signifie que le petit cisaillement sinusoidal accélère le vieillissement spontané sans en modifier le caractère autosimilaire. Cette conclusion sera cependant nuancée au chapitre suivant 4.3.

3.2.4 Cisaillements intermédiaires

Dans le cas d'amplitude intermédiaires (ici 7.9%) nous observons un régime de cross-over, où, selon la fenêtre de temps pendant laquelle le système est observé, la dynamique paraît soit plus lente, soit plus rapide que la dynamique de vieillissement simple.

La figure 3.15 montre que pour $t_{w2} < 20s$ on a $\tau_\alpha(t_w, \gamma = \gamma_0) < \tau_\alpha(t_w, \gamma = 0\%)$, ce qui est le signe d'un rajeunissement. La position relative des courbes s'inverse dans la fenêtre temporelle

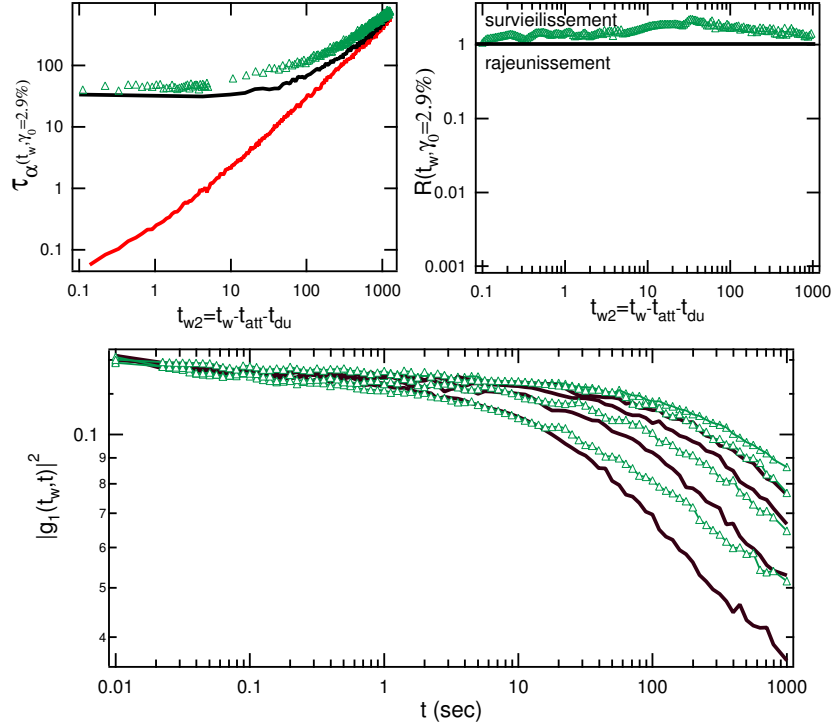


Fig. 3.13: idem que la figure 3.11 pour des temps d'attente $t_{w2} = 1s, 228s, 673s, 1212s$. Le faisceau cisailé est visiblement plus vieux que le faisceau non perturbé.

$t_{w2} > 20s$, $\tau_{\alpha}(t_w, \gamma = \gamma_0) > \tau_{\alpha}(t_w, \gamma = 0\%)$, propriété caractérisant le survieillessement. Il n'est donc plus possible de parler simplement de rajeunissement ou de vieillissement. Il faut maintenant tenir compte de la modification de **forme** des courbes. Ceci revient donc à étudier la modification de la distribution de temps de relaxation.

L'évolution de la forme des fonctions de corrélation présentées fig 3.15(c) peut être décrite comme suit.

- Si t_w correspond à un instant proche de la cessation de la perturbation ($t_w \sim 1s$), la fonction cisailée commence par décroître plus vite que la courbe de vieillissement simple. Cette décroissance rapide se ralentit pour devenir plus lente que celle de la référence. Finalement pour des temps t très longs les courbes cisillées et de vieillissement simple finissent par se croiser. Ce comportement semble donc indiquer que l'effet du cisaillement est de surpondérer à la fois les temps de relaxation les plus courts mais aussi les plus lents.
- Pour des instant t_w plus distants de la cessation du cisaillement ($t_w = 60s$), la courbe perturbée est au dessus de la courbe de référence pour tout instant t . Les temps de relaxation rapides ont eu le temps de vieillir et seul l'influence du surplus de temps lents se fait sentir.
- Ce régime de cross-over est intéressant à plusieurs titres: il montre l'importance de considérer l'intégralité de la fonction de corrélation pour définir l'âge du système. Il montre aussi que l'idée naïve décrite figure 3.10 est incorrecte. En effet pour des amplitudes intermédiaires il est

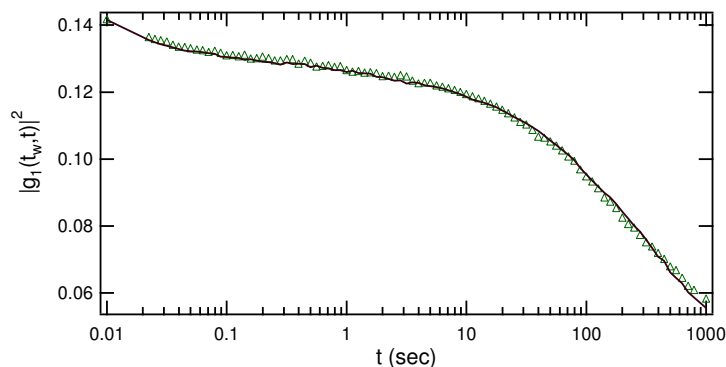


Fig. 3.14: Fonction de corrélation cisailée ($\triangle$) à $t_w = 220$ superposée aux fonctions de référence (trait) à $t_{w2} + t_{eff} = 445$ avec $t_{eff} = 225s$

impossible de définir un âge au système. La forme de la distribution de temps de relaxation est modifiée et non simplement décalée de façon autosimilaire. On peut ainsi générer dans le système un spectre de temps de relaxation que l'on n'aurait jamais pu obtenir à partir d'une expérience de vieillissement simple.

3.2.4.1 Conclusion

La figure 3.16 reprend la représentation graphique de l'idée naïve, en tenant compte des résultats expérimentaux. Pour de faibles amplitudes de cisaillement, le système évolue de façon quasi-colinéaire à son évolution spontanée. Il paraît plus vieux que sans cisaillement. Pour des amplitudes intermédiaires, l'état du système ne peut plus être caractérisé par un état équivalent lors du vieillissement simple. Son évolution n'est plus colinéaire à son évolution spontanée. Ceci est symbolisé par le fait que le point de départ de l'évolution post cisaillement ne se situe plus sur la droite d'évolution auto-similaire. Enfin, de façon cohérente, pour les grandes amplitudes de cisaillement le système retourne vers son état d'équilibre. On peut alors à nouveau définir un retard effectif. Cette représentation sera justifiée et reprise au paragraphe 6.1.3.3.

Les observations expérimentales que nous venons de faire peuvent se résumer de la manière suivante:

La dynamique microscopique d'un verre colloïdal peut être entièrement rajeunie par l'application d'un cisaillement de grande amplitude. Cette constatation corrobore les résultats macroscopiques déjà existants [34, 35]. La dynamique suivant l'arrêt de ce cisaillement est celle d'un "full aging". Pour autant, l'action du cisaillement n'est pas uniquement de rajeunir le système. En effet un faible cisaillement permet un vieillissement plus rapide. Le système est alors survieilli. Les cisaillements d'amplitude intermédiaire génèrent une phénoménologie présentant à la fois un caractère rajeuni et survieilli, ce qui conduit à une modification de la forme de la fonction de corrélation.

Dans la partie qui suit nous tentons de voir s'il existe des similitudes entre le comportement que nous venons de décrire et celui des verres de spins décrit dans la littérature.

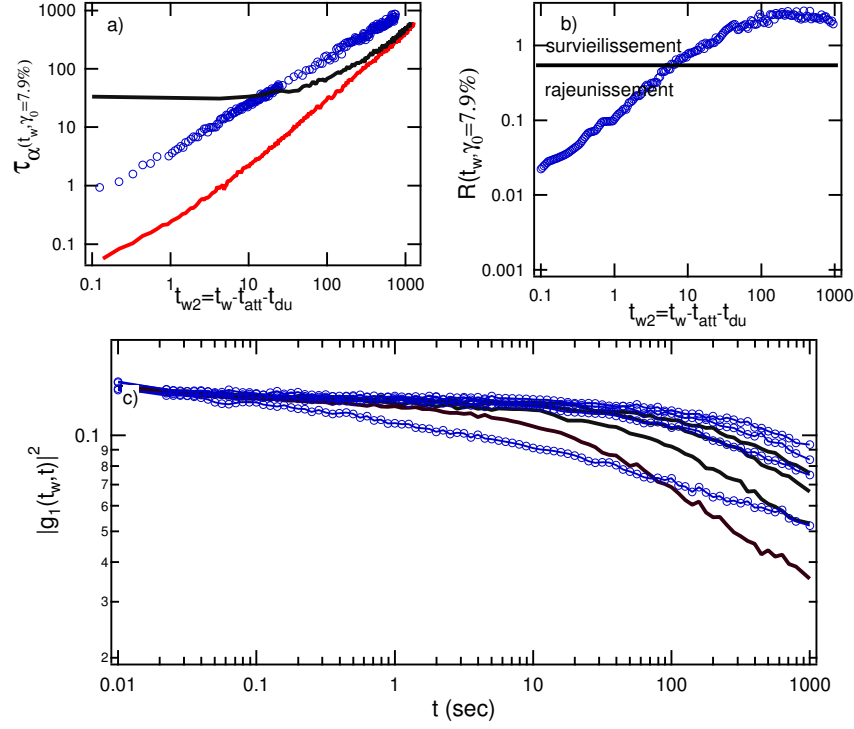


Fig. 3.15: idem que figure 3.11. Remarquer le changement de forme des fonctions de corrélation et le croisement des courbes cisillées avec les courbes de référence. Les temps d'attente t_{w2} sont: 1s, 228s, 673s, 1212s.

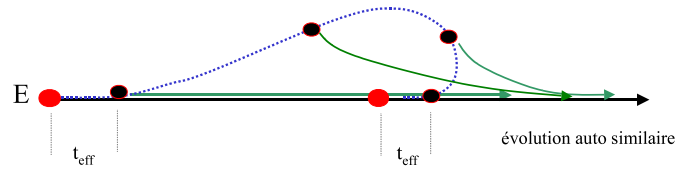


Fig. 3.16: Schéma représentant l'évolution du système pour différentes amplitudes de cisaillement. Les petites amplitudes de cisaillement conduisent les système dans un état que l'on peut atteindre par l'évolution autosimilaire. Les cisaillement intermédiaires permettent de passer par des états différents de ceux de l'évolution autosimilaire. Les grands cisaillements eux, de façon tautologique ramène les système vers le point E. Le caractère de "weak long term memory" conduit toutes les évolution post cisaillement à converger vers la ligne d'évolution autosimilaire.

Comparaison avec les verres de spin

Résumé

AFIN de mettre en évidence certaines analogies fines entre le cisaillement et la température, nous avons décrit dans le chapitre précédent l'influence d'une perturbation mécanique sur la dynamique des particules constitutives du milieu. Nous voulons maintenant comparer de façon plus approfondie les résultats que nous avons obtenus avec ceux que l'on trouve dans la littérature des verres de spin pour des changements de température. Ces expériences donnent en effet lieu à une phénoménologie typique: les effets de rajeunissement et de mémoire [11, 63–67]. Ce chapitre sera exclusivement dédié à une comparaison expérimentale qui justifiera l'approche théorique que nous emploierons dans les chapitres suivants. La présentation qui a été donnée

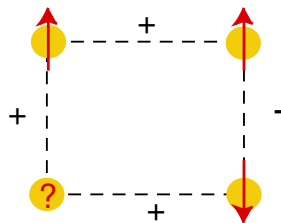


Fig. 4.1: Illustration de la frustration générée par une interaction aléatoire entre spins. Les signes + représentent une interaction ferromagnétique, les signes - une interaction antiferromagnétique. Le ? symbolise l'impossibilité de trouver une configuration satisfaisant les deux interactions .

de nos expériences a été largement inspirée par la littérature des verres de spins. Il s'agit de matériaux métalliques dans lesquels ont été inclus des atomes magnétiques. La nature ferro ou anti-ferromagnétique des interactions entre ces atomes dépend de leur distance respective. Un atome donné peut donc voir sa configuration spin up favorisée par une interaction avec l'un de ses voisins alors que l'interaction avec un autre voisin favorise une configuration spin down. Il en résulte alors une frustration interne des configurations comme illustré par la figure 4.1

où les signes plus représentent une interaction ferromagnétique alors que les signes moins une interaction antiferromagnétique.

Pour des températures suffisamment élevées, l'état d'équilibre est paramagnétique mais lorsque la température est abaissée le système présente toutes les caractéristiques des systèmes vitreux. La frustration n'est pas ici d'ordre structurale mais due aux interactions spin-spin. Il s'agit d'excellents modèles de verre. Leur hamiltonien est a priori connu. Cependant la résolution de la dynamique ainsi que celle de la statique de ces systèmes fait l'objet de recherche depuis plus de vingt ans.

Outre le fait que les verres de spin présentent un comportement générique de vieillissement après une trempe, ils ont révélé une phénoménologie encore plus étonnante lors de cycles en température en phase vitreuse. En effet la dynamique microscopique de ces systèmes s'accélère tant lors d'une élévation que lors d'un abaissement de température. Or s'il est aisé d'imaginer une reprise de la dynamique par un réchauffement, cette même reprise lors d'un refroidissement n'est pas intuitif. Cet effet est connu sous le nom de rajeunissement. De plus toute l'histoire du système à une température T_1 n'a aucune incidence sur le comportement de l'échantillon à une température $T_2 > T_1$. De ce fait si un échantillon est d'abord refroidi à T_2 puis après un certain temps amené à T_1 où il vieillit pendant un temps quelconque, lorsque la température est ramenée à T_2 , la dynamique est la même que si toute la période à T_1 n'avait pas existé. On parle alors d'effet mémoire. Ces observations ont été aussi effectuées sur des verres polymériques [65, 66], moléculaires [11] ainsi que sur des ferroélectriques [64]. Les théoriciens ont alors été conduits à décrire l'espace des phases du système comme une organisation hiérarchique de vallées d'énergie au sein d'autres vallées [8, 68]. Une représentation graphique de cette idée est donnée figure 4.2. A chaque température, le système évolue dans un niveau de vallée (rajeunissement) mais reste

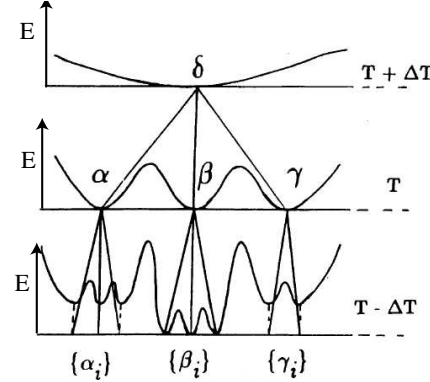


Fig. 4.2: Représentation symbolique de la répartition hiérarchique des niveaux d'énergie. Figure empruntée à [6]. A chaque température correspond un paysage d'énergie incluant des sous vallées à l'intérieur de vallées existantes.

piégé dans la vallée qu'il avait atteint à plus haute température (mémoire). Une telle description n'est valable que pour des écarts de température suffisamment importants.

Pour de plus petits écarts les effets d'un cycle en température peuvent être décrits en terme de temps effectifs. Entre les deux régimes se trouve une région de crossover. La comparaison précise des courbes de la littérature de verres de spin avec nos expériences amène les conclusions

suivantes:

- On constate une grande similarité de phénoménologie entre les verres de spin soumis à un échauffement temporaire et nos verres colloïdaux après cisaillement: existence de temps effectifs aux petites perturbations et régime de cross-over. Notons cependant l'extrême sensibilité des verres de spin à un changement de température: le régime de cross-over est difficilement observable et le rajeunissement l'emporte très vite. En fait un rajeunissement total est obtenu pour un saut en température laissant le système dans sa phase vitreuse. Or pour les verres colloïdaux, un tel rajeunissement n'est obtenu qu'en sortant le système de sa phase vitreuse. Cette différence pourrait être reliée au fait que la réponse au cisaillement n'est pas sensible à une organisation hiérarchique (si elle existe) des temps de relaxation. Cette discussion sera reprise au chapitre 9.
- Enfin nous expliquons en quoi la procédure de détermination du temps effectif peut être trompeuse. En effet, si nous avons montré l'existence d'un t_{eff} tel que

$$g_2(t_w, t, \gamma = \gamma_0) = g_2(t_w + t_{eff}, t, \gamma \rightarrow 30\%) \quad (4.1)$$

pour **un** t_w donné. Il s'avère que ce t_{eff} n'est pas le même pour tous les t_w . On peut cependant trouver, pour chaque courbe une valeur de $t_{eff}(t_w)$ qui vérifie apparemment la relation 4.1. Les valeurs de t_{eff} en fonction de t_w semblent atteindre une valeur asymptotique dans la limite des grands t_w .

— o —

4.1 Rajeunissement et effet mémoire dans les verres de spin

4.1.1 Histoire thermique

Le principe de ces expériences est le suivant: dans un premier temps la dynamique résultant de la trempe du système à une température T_0 est caractérisée. Elle correspond à un vieillissement simple. Cette dynamique est utilisée comme référence. L'histoire du système est alors effacée en repassant dans sa phase paramagnétique. Une fois à l'équilibre, le système subit à nouveau une trempe à la température T_0 où il vieillit pendant un temps t_1 , la température est alors modifiée à $T_0 \pm \Delta T$ pendant un temps t_2 , enfin la température est ramenée à T_0 .

$$-\infty \xrightarrow{T > T_g} 0 \xrightarrow{T_0} t_1 \xrightarrow{T_0 \pm \Delta T} t_1 + t_2 \xrightarrow{T_0}$$

4.1.2 Les quantités mesurées

Deux quantités sont en général utilisées: soit la partie hors-phase de la susceptibilité magnétique $\chi''(\omega \sim 0.1Hz, t_w)$, soit la fonction de relaxation de l'aimantation rémanente après la coupure d'un petit champs magnétique $TRM(t_w, t)$. La susceptibilité est une fonction de t_w seul pour ω fixé alors que la TRM est une quantité à deux temps qui, bien que plus fastidieuse à déterminer, permet une caractérisation plus riche des phénomènes.

4.1.3 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont les suivants:

- La dynamique du système s'accélère juste après un changement de température tant **négatif**

que positif. C'est l'effet de rajeunissement. Un décalage, par exemple, de l'ordre de 1°K vers les températures plus basses conduit à une reprise de la dynamique similaire à une trempe depuis la phase paramagnétique. • Lorsque le système retrouve la température T_0 , sa dynamique est, à un petit régime transitoire près, la même que si le vieillissement à plus basse température n'avait pas existé. C'est l'effet mémoire.

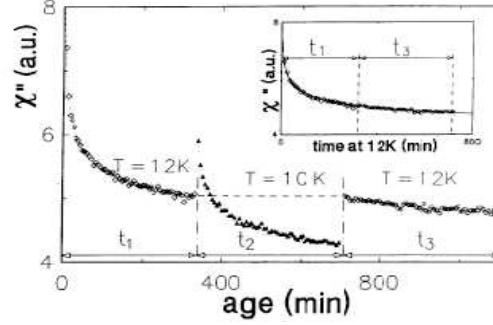


Fig. 4.3: Expérience de rajeunissement-mémoire dans les verres de spin (ref [6]). Evolution de la susceptibilité $\chi''(\omega)$ en fonction de l'âge du système ($T=12\text{K}$, $\omega = 0.01\text{Hz}$). A $t_w = 350\text{s}$ la température est abaissée à 10K . La dynamique reprend (rajeunissement). A $t_w = 700\text{s}$ la température est ramenée à $T=12\text{K}$. La dynamique est similaire à celle avant le shift comme le montre l'insert (mémoire).

Ces effets spectaculaires sont décrits figure 4.3. Leur description théorique a mis en lumière la possibilité d'une organisation hiérarchique de temps de relaxation ou de longueurs cf [6, 23]. Nous nous proposons maintenant d'établir une comparaison plus approfondie avec nos systèmes.

4.2 Comparaison des résultats

4.2.1 Comparaison des protocoles expérimentaux

Notre étude des colloïdes se base exclusivement sur les fonctions à deux temps $g_1(t_w, t + t_w)$. Ces fonctions de corrélation sont liées aux fonctions de relaxation du matériau via une fonction strictement croissante (même si le théorème de fluctuation-dissipation ne s'applique pas). Aussi une comparaison qualitative entre la forme de $TRM(t_w, t)$ et celle de $g_1(t_w, t + t_w)$ a-t-elle du sens.

L'histoire de cisaillement que nous avons appliquée est comparable à celle décrite au paragraphe précédent:

$$-\infty \xrightarrow{\gamma=30\%} 0 \xrightarrow{\gamma=0} t_1 \xrightarrow{\gamma=\gamma_0} t_1 + t_2 \xrightarrow{\gamma=0}$$

Malgré leur similarité apparente, les deux protocoles et techniques de mesure présentent des différences qui peuvent conduire à des erreurs d'interprétation.

Dans le cas des verres de spin la température de référence est toujours T_0 ; ainsi dans le cas d'un décalage positif, la température de référence est la température la plus froide, alors que dans le cas d'un décalage négatif la température de référence est la température la plus chaude. En

ce qui concerne nos expériences, seule la dynamique non forcée a été enregistrée. Il ne nous est donc pas possible de diminuer l'amplitude du forçage par rapport à la dynamique de référence. La situation est résumée sur la figure 4.4. On voit qu'afin d'être directement comparables les expériences de verres de spin doivent avoir la température basse comme référence et la température haute comme perturbation.

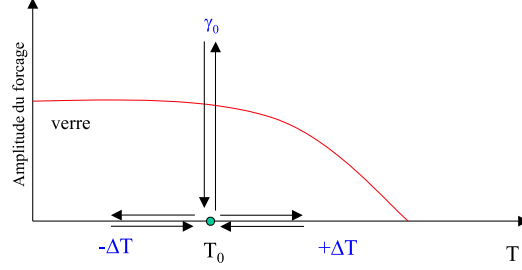


Fig. 4.4: Comparaison des expériences verres de spin et colloïdes dans le diagramme de phase (T, γ_0) .

4.2.2 Grands ΔT , grands γ_0

La figure 4.5 empruntée à la référence [6] prouve qu'une perturbation thermique positive de 2°K ($T_g = 16.7^\circ\text{K}$ soit une variation de $12\%T_g$) pendant 5 minutes suffit pour que le système retrouve une dynamique similaire à celle qu'il avait juste après la trempe. Il y a donc rajeunissement total du système. Ceci est donc en apparence similaire avec le comportement de notre verre après un grand cisaillement. Cependant cette assertion hâtive est à nuancer:

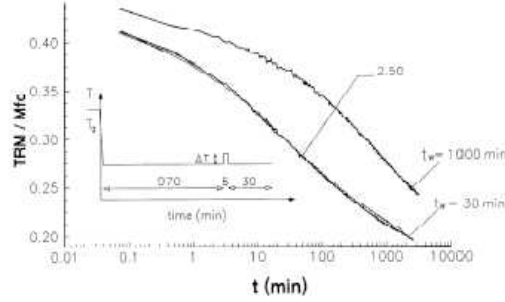


Fig. 4.5: Effet de rajeunissement mesuré sur les courbes de relaxation TRM (ref) pour une marche positive en température. La courbe mesurée 30 minutes après la marche thermique se superpose avec la courbe mesurée 30 minutes après la trempe. Il y a donc rajeunissement total.[6]

Dans le cas de notre système, la détermination de la limite de la zone vitreuse en fonction de l'amplitude du forçage n'est pas évidente. Au chapitre 3 nous proposons une définition basée sur

la possibilité de trouver une dynamique stationnaire indépendante de la durée de la sollicitation t_{du} . En adoptant cette définition, le rajeunissement n'intervient que lorsque le système est forcé hors de sa zone vitreuse, ce qui correspond à une "fluidification" du matériaux. Ceci est donc différent des verres de spin pour lesquels le rajeunissement total ne nécessite pas de sortir de la phase vitreuse.

Une autre différence entre les deux rajeunissements provient de la raison suivante: si, comme le montre la figure 4.5, un saut vers des températures plus basses suffit à relancer la dynamique du verre de spin (pente de χ'' plus grande), un échantillon ne peut être soumis à une amplitude négative de forçage mécanique. Or la répartition hiérarchique de temps de relaxation trouve sa signature dans la reprise de la dynamique par abaissement de la température ainsi que dans la grande sensibilité aux changements de température. Nos expériences **ne permettent donc pas de mettre en évidence une structure hiérarchique des temps de relaxations dans le système**. Nous pensons que dans notre cas le rajeunissement est un effet trivial de la possibilité de fluidifier un système par cisaillement. Cette discussion sera reprise au chapitre 9.

4.2.3 ΔT et γ_0 intermédiaires

La figure 4.6 montre les résultats obtenus pour une histoire thermique avec $t_1 = 0$ et $\Delta T > 0$. On s'aperçoit que la fonction de relaxation pour $t > t_1 + t_2$ ne peut se superposer à aucune fonction obtenue à T_0 . Comparée à la fonction obtenue au même âge sans perturbation, la fonction

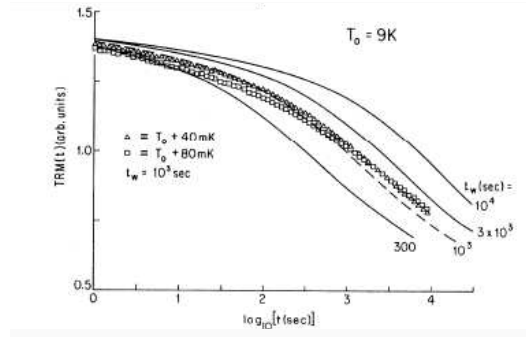


Fig. 4.6: Illustration de l'effet de survieissement sur un verre de spin [13]. Les courbes en trait plein et pointillé sont les courbes de vieillissement simple. Les courbes en symbole sont les fonctions de relaxation suivant la petite marche en température positive. La courbe pour $\Delta T = 80mK$ montre clairement une décroissance plus rapide à temps court et plus lente à temps longs.

perturbée présente une décroissance rapide aux temps courts et une décroissance plus lente aux temps longs. Ce comportement est, lui, en tout point comparable au régime de cross-over où survieissement et rajeunissement sont présents dans notre système.

4.2.4 Petits ΔT , petits γ_0

La comparaison avec de petits sauts en température est un peu plus compliquée. Les simulations effectuées sur les verres de spins montrent un effet symétrique des décalages positifs ou négatifs dans la limite des petits ΔT . En pratique seuls les ΔT négatifs sont facilement accessibles à l'expérience. La figure 4.7 montre les résultats pour une histoire thermique avec $\Delta T < 0$ et $t_1 = 15 \text{ min}$, $t_2 = 1000 \text{ min}$, $t_3 = 15 \text{ min}$. Attention, ici la température de référence est la température **haute**.

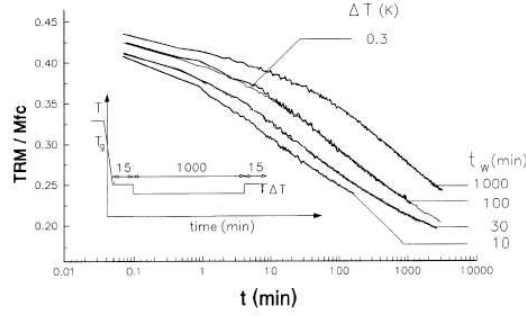


Fig. 4.7: Détermination d'un âge effectif par superposition des fonctions de relaxation suivant une marche négative en température (voir insert) avec les fonctions de référence. La fonction à 1030 minutes avec marche se superpose avec la fonction de référence à 100 min. [6]

Cette expérience nous montre que pour une amplitude de 0.3°K ($1.5\%T_g$) le système étudié possède un âge effectif de -930 minutes. C'est à dire que la fonction de relaxation, 1030 minutes après la première trempe est la même que celle du système perturbé, 100 minutes après la trempe. Le système paraît donc plus jeune quand il a passé plus de temps à basse température. Dans notre cas la possibilité de trouver un âge effectif plus grand que t_w signifie que le système paraît plus vieux s'il a passé plus de temps dans le régime forcé. Il s'agit donc du même effet du fait de la symétrie de comportement entre les ΔT positifs et négatifs.

Nous montrerons par ailleurs dans un prochain chapitre que les simulations sur les verres de spins montrent ce même effet de vieillissement et d'âge effectifs pour des ΔT positifs.

4.3 Détermination des âges effectifs

Dans ce paragraphe nous voulons mettre en évidence les difficultés inhérentes à la détermination d'un âge effectif. A notre sens la définition d'un âge effectif n'a vraiment de sens que si la relation

$$g_2(t_w, t, \gamma = \gamma_0) = g_2(t_w + t_{eff}, t, \gamma \rightarrow 30\%)$$

est vraie pour tout t_w et tout t . Or la façon dont t_{eff} est déterminé dans la littérature des verres de spin est la suivante: la relaxation TRM est enregistrée après le retour à la température initiale et est comparée à une relaxation de référence. La différence entre les temps d'attente des deux courbes qui se superposent donne la valeur de t_{eff} . Cette valeur n'est vérifiée que pour

une valeur de t_w et non pour tout le faisceau des courbes subséquentes à la perturbation. Une autre façon de mesurer un temps effectif est d'enregistrer l'évolution de $\chi''(\omega, t_w)$ en fonction de t_w et d'effectuer une translation temporelle pour trouver l'âge effectif comme le montre la figure 4.8(a). Cette opération n'est effectuée qu'à une fréquence donnée pour différents t_w . Afin de tester cette deuxième méthode nous avons défini une grandeur à 1 temps dans nos expériences. Nous appelons

$$v(\omega, t_w) = g_1(t_w, 1/\omega)^2$$

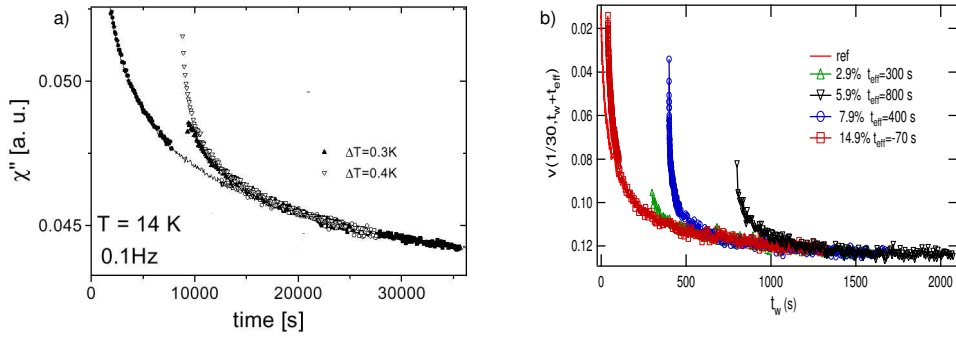


Fig. 4.8: a) Détermination des âges effectifs par superposition de l'évolution de la susceptibilité après une marche négative en température (symboles). Les courbes ont été traduites pour se superposer au mieux à la courbe de référence (trait plein). On voit que la superposition n'est possible qu'après un régime transitoire. ref[69]. b) $v(\omega, t_w)$ fonction de t_w . l'axe des abscisses est tracé à l'envers pour faciliter la comparaison avec la courbe a). Les temps effectifs trouvés pour les différentes valeur du cisaillement sont indiqués en légende.

La figure 4.8(b) montre que l'on peut superposer $v(1/30, t_w)$ à la courbe de référence par une translation selon l'axe des temps (à un régime transitoire près). Cette superposition s'effectue pour toutes les valeurs du cisaillement. Notons que l'axe des ordonnées de la courbe 4.8(b) est inversé afin d'établir une correspondance visuelle plus frappante avec les résultats de verres de spin. Avec cette procédure un âge effectif peut être trouvée pour toutes les amplitudes de cisaillement. Cependant, si l'on regarde la forme des fonctions de corrélation elles ne peuvent se superposer que pour les petits cisaillements. Comparons maintenant les fonctions de corrélation pour 2.9%. Les fonctions cisillées peuvent bien se mettre sous la forme

$$g_2(t_w, t, \gamma = \gamma_0) = g_2(t_w + t_{eff}, t, \gamma \rightarrow 30\%)$$

mais avec un t_{eff} qui dépend de t_w comme le montre la figure 4.9.

Cela signifie donc que la superposition de chacune des courbes n'est qu'apparente et est due à la possibilité de ne mesurer les corrélations que sur une amplitude finie (de 1 à 0.05). Si l'on trace maintenant t_{eff} en fonction de t_w on pourrait penser qu'une valeur asymptotique est atteinte dans la limite des grands temps d'attente. Cette conclusion reste à démontrer par une

étude plus systématique actuellement en cours. Remarquons qu'elle est cependant cohérente avec le comportement du rapport $R(t_w, t)$ pour les grands t_w . En effet, ce rapport tendant vers 1 pour les longs t_w , cela oblige l'âge effectif à croître plus lentement que t_w . Nous donnerons une description théorique plus précise de ce comportement du temps effectif au chapitre 6. Nous attirons cependant l'attention du lecteur sur la difficulté d'établir l'existence réelle d'un âge effectif dans ces systèmes. En ce qui concerne nos expériences, du moins, nous ne sommes pas entièrement convaincus de la pertinence d'une telle description. Et ce n'est que dans un but de comparaison avec les expériences sur les verres de spin que nous l'avons adoptée.

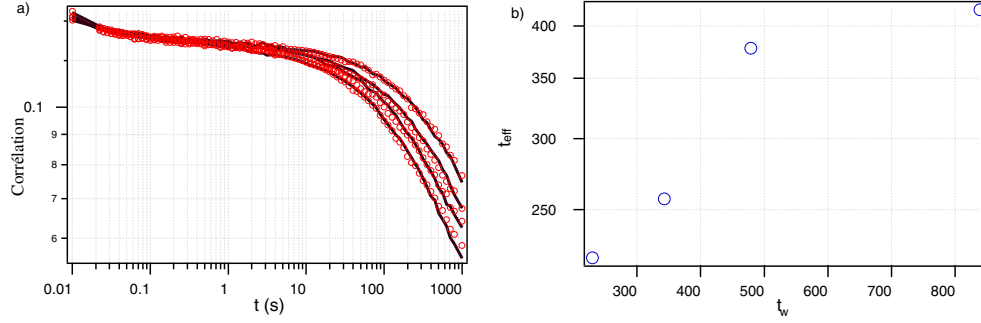


Fig. 4.9: a) Faisceau de fonctions de corrélation $g_1(t)$ pour un cisaillement de 2.9% (O) et des temps d'attente $t_w = 230, 333, 589, 949s$ de droite à gauche. Les courbes en trait plein sont les fonctions de corrélation de référence prises pour des $t_w = 450, 600, 857, 1256s$ soit des temps effectif égaux à $t_{eff} = 220, 257, 378, 417s$ b) Evolution du temps effectif en fonction de l'âge du système pour un cisaillement de 2.9%

4.4 Conclusion

La similarité qualitative de comportement entre une perturbation mécanique et une perturbation thermique nous semble à présent établie. Cependant nous distinguons une différence essentielle: le comportement vis à vis du rajeunissement ne permet pas de mettre en lumière une organisation hiérarchique de l'espace des phases. La région de crossover est beaucoup plus accessible avec le cisaillement que par une augmentation de température. Afin de rendre encore plus probante la similitude entre cisaillement oscillant et température nous avons décidé d'étudier un verre polymérique pour lequel les deux protocoles peuvent être appliqués. Cette étude est l'objet du prochain chapitre. Hélas, le manque de temps ne nous a permis à ce jour de n'effectuer que l'étude en température.

Nous avons montré que la notion d'âge effectif était une notion exacte uniquement en première approximation dans le cas de nos systèmes.

Enfin nous supposons qu'une étude de l'effet d'un fort champs magnétique oscillant sur les verres de spin pourrait, elle aussi, donner des résultats comparables à ceux obtenus par le cisaillement.

Survieillissement dans les polymères vitreux

Résumé

LES DEUX chapitres précédents ont montré une forte similitude de comportements entre notre verre colloïdal perturbé mécaniquement et les verres de spin soumis à une marche de température. Cette similitude s'exprime à la fois dans l'existence d'un âge effectif (avec toutes les réserves que nous avons émises) et la possibilité de rajeunir et/ou de survieillir le système. Cependant nous avons vu que les histoires thermiques appliquées aux verres de spin ne sont pas entièrement comparables aux nôtres. Les comparaisons ne sont donc pas toujours aisées. De plus, afin de mieux cerner les similitudes et les différences entre le cisaillement et les sauts thermiques, il serait bon de pouvoir effectuer ces deux types de perturbations sur le même échantillon. Les polymères vitreux présentent l'avantage d'être à la fois sensibles aux changements de températures et de pouvoir être cisailés. Dans ce chapitre nous effectuons des expériences de survieillissement par saut thermique sur un copolymère dont la température de transition vitreuse est 45°C . Les expériences de perturbations mécaniques n'ont pu être effectuées avant la fin de ce travail pour des raisons techniques. Elle sont actuellement en cours. Ce chapitre s'entend donc comme une étude liminaire à une comparaison quantitative entre effet de température et effet de cisaillement.

Le principe de l'expérience est présenté figure 5.1.

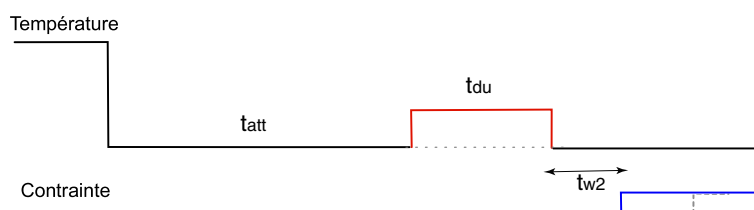


Fig. 5.1: Principe du protocole appliqué aux polymères vitreux. En haut: histoire de la température; en bas: histoire de la contrainte.

Nous mesurons la complaisance du matériau en traction après différents temps de vieillissement.

lissement t_{w2} pour différentes histoires thermiques. La fonction $J(t, t_w)$ (réponse linéaire à un échelon de contrainte σ_0 imposé à t_w) joue donc le même rôle que la fonction de relaxation de l'aimantation dans les verres de spins. Dans un premier temps nous effectuons la caractérisation du vieillissement simple du matériau (expériences similaires à celle de Struick [1, 70]). La figure 5.2 montre que nous trouvons un comportement de sous vieillissement avec une remise à l'échelle par le scaling $\frac{t}{t_w^{0.45}}$, en bon accord avec les résultats de la référence .

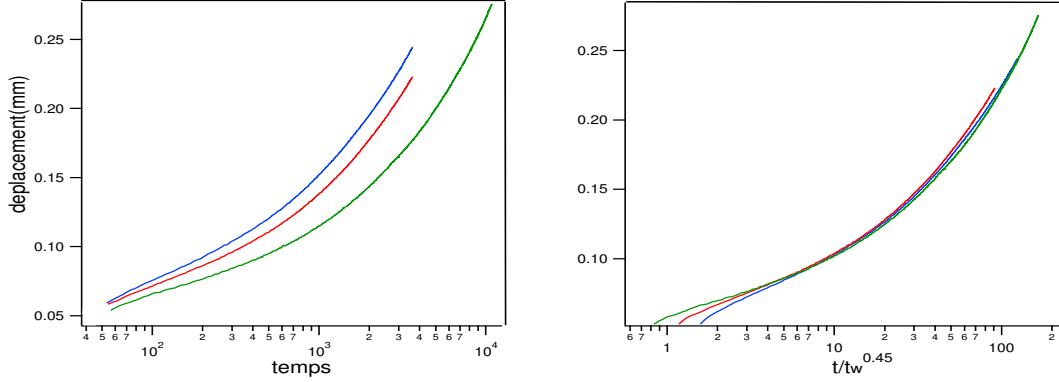


Fig. 5.2: a) Vieillissement de la complaisance pour des âges $t_w = 30min, 60min, 180min$ b) remise à l'échelle des courbes par le facteur $\frac{t}{t_w^{0.45}}$. La température est $T=30^\circ C$.

En appliquant maintenant une marche positive en température ($\Delta T = 10^\circ C = 3\%T_g$), nous trouvons maintenant une région de cross over où les fonctions $J(t, t_w, \sigma_0)$ et $J(t, t_w, 0)$ se croisent pour des t_{w2} courts et présentent les caractéristiques du survieillissement pour les t_{w2} longs. Ceci est illustré par la figure 5.3.

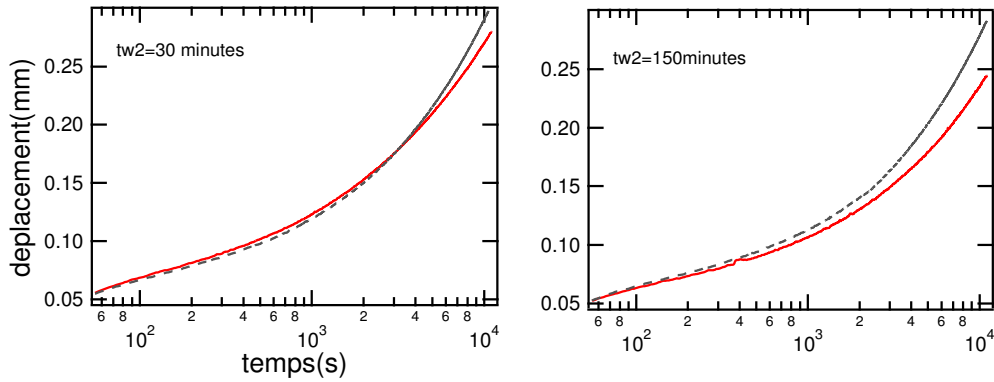


Fig. 5.3: Comparaison des complaisances après une marche de température $\Delta T = 10^\circ C$ (trait plein) pendant 2h et des courbes de références (pointillé). Les temps t_{w2} sont a) 30 min b) 150 min. On remarquera le croisement des courbes pour a) et le survieillissement pour b)

Cette étude met donc un peu plus en lumière l'universalité des processus rajeunissement-surveillance ainsi que la possibilité d'une étude plus quantitative de l'équivalence cisaillement-température.

5.1 Synthèse du polymère

Afin de travailler dans une gamme de températures facilement accessible à un équipement standard, nous avons synthétisé un polymère dont la température de transition vitreuse est 45°C. Il s'agit d'un copolymère statistique de *nButylMethacrylate* (54wt%) et de *isoButylMethacrylate* (46 wt%). La réactivité de ces deux monomères est quasiment identique et nous procédons à une polymérisation par voie radicalaire avec comme initiateur de l'Irgacure. Le mélange est placé sous une lampe UV pendant environ 5h. Le moule est mis en rotation continue afin d'assurer une formation homogène de la phase polymérique. Une contrainte technique des expériences de traction nous oblige à minimiser le fluage de l'échantillon dans sa phase caoutchoutique (phase haute T). Nous réticulons donc le réseau en ajoutant à la solution initiale de monomère un réticulant tétrafonctionnel (le *1-4 Butanedioldiacrylate*) en proportion de 0.01 mol pour 1 mol de *nButylMethacrylate*. Une fois le réseau formé, plusieurs cycles de gonflements-dégonflements dans du toluène permettent d'extraire de la matrice les chaînes non réticulées. Des mesures de capacité calorifique (DSC) et des mesures mécaniques permettent d'évaluer la T_g à 45°C.

5.2 Montage et protocole expérimental

5.2.1 Description du montage

L'expérience est réalisée dans une machine de traction de chez MTS. Comme représenté sur la photo 5.4(a), l'échantillon est placé entre deux verrins verticaux. Le vérin supérieur est relié à un système hydraulique lui permettant de se déplacer. Le vérin inférieur est lui relié à un capteur de force.

La fiabilité des résultats dépend du soin apporté à deux caractéristiques techniques:

- La qualité de l'attache du matériau aux verrins via le mors. En effet le passage de la T_g s'accompagne d'une variation du module élastique du polymère de plusieurs ordres de grandeurs. Il faut donc éviter tout glissement du matériau dans la phase haute température (ce qui fausserait le zéro de déplacement). La solution technologique apportée tient d'abord dans la forme adoptée pour l'échantillon. Comme le montre la figure 5.4 (b) la zone de serrage est beaucoup plus large que la zone de traction. De plus l'emploi d'un empilement de rondelles ressort permet de maintenir un serrage constant malgré les fluctuations du module élastique. Enfin un rainurage des parties de serrage du mors minimise encore la possibilité de glissement.

- La deuxième difficulté est liée à la nécessité d'une température homogène dans tout l'échantillon. Le flux de chaleur entre le polymère et le vérin doit donc être minimisé. Cela est réalisé en fixant sur le mors un radiateur présentant les caractéristiques suivantes (les numéros renvoient à la photo 5.4).

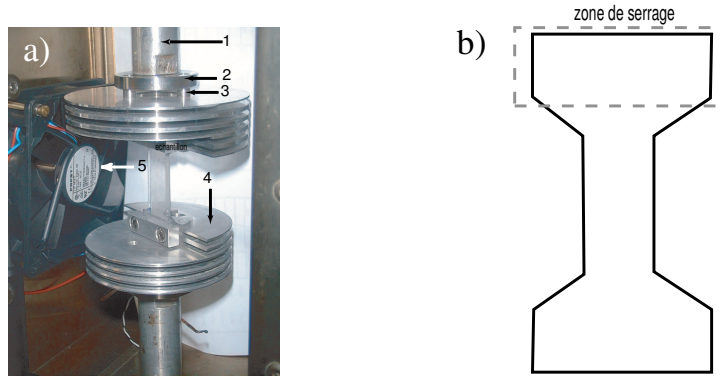


Fig. 5.4: a) Photo du montage de traction pour l'échantillon polymérique b) Forme de l'échantillon

- [1] Tige du vérin en acier dont la température fixe est différente de celle de l'air ($\sim 40^{\circ}C$).
- [2] Pièce en inox : dix fois plus isolant thermique que le dural. Cette pièce diminue le flux de chaleur provenant de la tige et allant vers le polymère.
- [3] 3 cales en inox : la surface à travers laquelle la chaleur peut passer est très petite ce qui diminue encore plus le flux de chaleur.
- [4] Radiateur en dural : sa grande conductivité, sa grande surface d'échange avec l'air et sa masse réduite au maximum (pièce évidée) font que la température du métal en contact avec le polymère s'adapte rapidement à la température de l'air.
- [5] Ventilateur pour favoriser les échanges thermiques entre l'air et le mors.

Pour une variation de température de $50^{\circ}C$, la stabilisation de la température de l'air environnant est de 10 minutes; celle de l'échantillon est de 12 minutes. Le thermomètre relié à l'asservissement en température est placé en contact avec l'échantillon.

5.2.2 Protocole expérimental

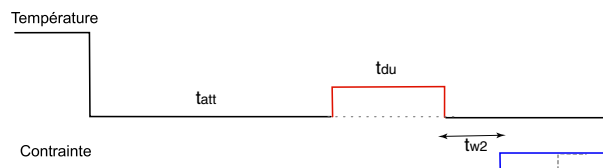


Fig. 5.5: Principe du protocole appliqué aux polymères vitreux. En haut histoire de la température, en bas histoire de la contrainte.

Le protocole théorique que nous voudrions réaliser est illustré par la figure 5.5 et est similaire à celui des verres de spins. Cependant les mesures mécaniques posent certains problèmes spécifiques qui nécessitent une modification du protocole sans en changer la finalité.

Le premier problème est lié aux temps finis t_{min} de variation de température et de la

contrainte. Ces temps sont optimisés en réglant les asservissements. Nous trouvons, pour la température, $t_{min}(T) \sim 10mn$ et pour la contrainte, $t_{min}(\sigma) \sim 50s$. L'existence de ces temps ne pose pas de problèmes particuliers pour la trempe. L'âge du système est défini à partir du passage de la T_g . Cependant ces temps imposent des valeurs minimales de 15 minutes pour t_{att} et t_{w2} et de 30 minutes pour t_{du} .

Un autre problème est lié à la variation sur trois ordres de grandeurs du module élastique (10^9Pa en phase vitreuse, $10^6 Pa$ en phase caoutchoutique). Aussi une dérive de quelques Newton de l'asservissement en contrainte en phase haute température conduit-il à un allongement relatif $\frac{\Delta L}{L}$ de plus de 10%, ce qui endommage le matériau. En phase haute température l'asservissement doit donc se faire sur la position et non sur la contrainte.

Enfin la mesure doit être corrigée en temps réel de la dilatation du matériaux sous l'effet des changements de température. Le protocole réel est donc décrit par la figure 5.6. Les différentes

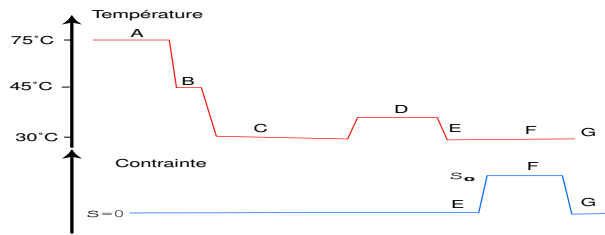


Fig. 5.6: Protocole réel. Les différentes lettres correspondent aux différentes périodes détaillées dans le tableau ci-dessous.

zones A-G correspondent aux modes de fonctionnement suivants:

-A:	Asservissement Température Durée	déplacement=0 75°C 1 heure
-B:	Asservissement Température Durée	déplacement=0 45°C 10 minutes
-C:	Asservissement Température Durée1	force=0 30°C variable (de l'ordre de 1 heure)
-D:	Asservissement Température Durée2	force=0 variable mais inférieure à T_g variable (de l'ordre de 1 heure)
-E:	Asservissement Température Durée3	force=0 30°C variable (de l'ordre de 1 heure)
-F:	Asservissement Température Durée4	force=50 N 30°C Durée1+Durée2+Durée3
-G:	Asservissement Température Durée	force=0 passe de 30°C à 75°C 10 minutes

5.3 Résultats expérimentaux (*)

5.3.1 Vieillissement simple

La température de référence a été fixée à 30°C. Elle a été choisie de façon à observer un vieillissement important sur des durées de l'ordre d'une journée. De plus la forme des fonctions $J(t)$ doit être suffisamment incurvée pour détecter des changements de forme. L'amplitude de la contrainte ($\sigma_0 = 50N$) a été choisie dans la gamme de réponse linéaire.

La figure 5.7 montre que la complaisance dérive de façon auto similaire avec le temps d'attente t_w . Les courbes se remettent à l'échelle lorsqu'on les trace en fonction de $\frac{t}{t_w^{0.45}}$. Le système présente donc un comportement de sous vieillissement caractéristique des polymères près de leur T_g . Cet exposant de 0.45 est sans doute dû au fait que l'on travaille près de T_g (cf figure 6.4)

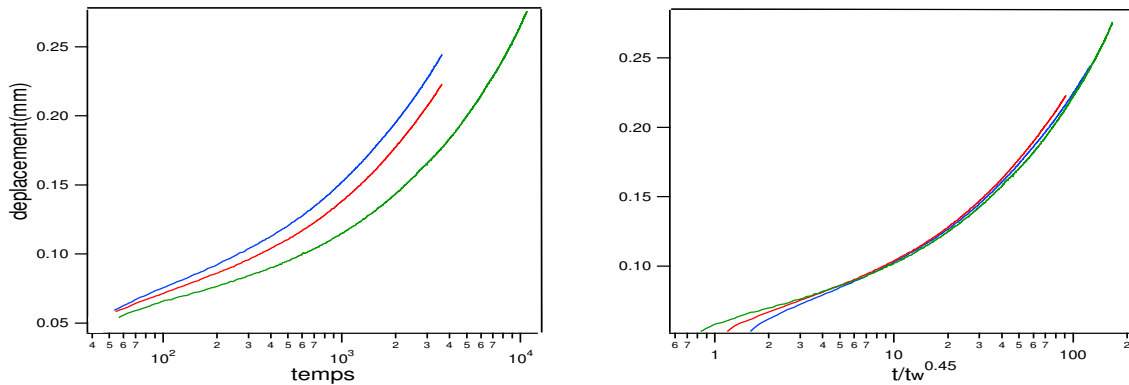


Fig. 5.7: a) Vieillissement de la complaisance pour des âges $t_w = 30min\ 60min\ 180min$ b) remise à l'échelle des courbes par le facteur $\frac{t}{t_w^{0.45}}$. La température est $T=30^\circ C$.

5.3.2 Marche en température

L'histoire thermique appliquée est la suivante. L'échantillon subit une trempe à 30°C. Il vieillit pendant 30 minutes puis la température est élevée à 40°C pendant 180min. Les complaisances sont ensuite mesurées 30 et 150 min après que la température a été ramenée à 30°C. Les résultats obtenus pour deux temps d'attentes différents après la marche (30 et 150 minutes) montrent un croisement des courbes de référence et des courbes perturbée pour les temps courts et un survieillissement pour les longs temps d'attente. Ce comportement est parfaitement identique à celui observé dans les colloïdes. En effet, l'enrichissement en temps de relaxation courts se traduit, pour la fonction $J(t)$, par une ordonnée à l'origine plus élevée. En effet, la contrainte étant relaxée plus rapidement aux temps courts, le maintien de son niveau nécessite un déplacement plus rapide. L'enrichissement en temps de relaxation longs conduit, lui, à une croissance plus lente de la fonction de fluage: aux temps longs la contrainte relaxe plus lentement en conséquence de quoi, le déplacement à imposer pour maintenir le niveau de contrainte fixe augmente plus lentement. Comme pour le cas des fonctions de corrélation, les courbes perturbées et de référence finissent par se croiser cf fig 5.8. Si l'on attend plus longtemps après le retour de la température à 30°, on s'aperçoit que la courbe perturbée est "en avance" sur la courbe de référence. Les temps de relaxation courts ont donc retrouvé leur proportion de référence alors que les temps de relaxation lents sont eux demeuré surpondérés.

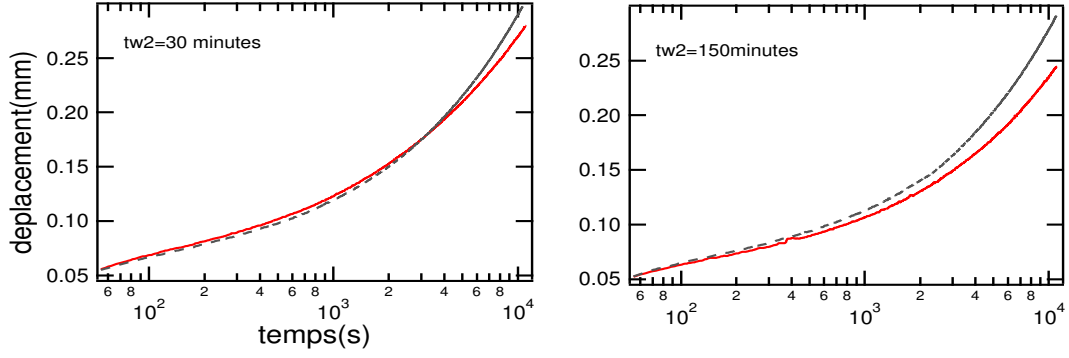


Fig. 5.8: Comparaison des complaisances après une marche de température $\Delta T = 10^\circ C$ pendant 2h et des courbes de références. Les temps t_{w_2} sont a) 30 min b) 150 min. On remarquera le croisement des courbes pour a) et le survieillissement pour b)

5.4 Perspectives

La mise en lumière du phénomène de survieillissement et de l'existence d'une région de crossover par application d'une perturbation thermique permet d'envisager une étude plus systématique des effets de température. Nous sommes actuellement en train d'évaluer la possibilité de décrire l'évolution des courbes en terme de temps effectif et de la dépendance de t_{eff} avec ΔT comme cela a été fait dans les verres de spin [69] .

De plus l'arrivée de nouveaux mors autobloquants permet d'appliquer de façon fiable un cisaillement sinusoïdal transitoire sur le système. Nous comptons donc poursuivre une étude quantitative des ressemblances température-cisaillement.

Description de la phénoménologie par le modèle SGR

Résumé

DANS la partie expérimentale de ce travail, nous avons mis en lumière une similitude de comportement entre des systèmes colloïdaux après un cisaillement oscillant et des systèmes polymériques vitreux après une marche thermique. Nous avons brièvement décrit le comportement de rajeunissement et de survieissement en terme de changement de forme de la distribution des temps de relaxation. Nous nous proposons ici de préciser un peu cette idée en étudiant les prédictions du modèle Soft Glassy Rheology (SGR) [45, 71, 72] pour de telles histoires thermiques et mécaniques. Le modèle SGR suppose une loi d'évolution de la distribution des temps de relaxation dépendant de la température T , du cisaillement γ et de la forme de la distribution elle-même. Le système est assimilé à un ensemble de particules fictives indépendantes piégées dans des cages. La probabilité de s'échapper d'une cage de profondeur E est donnée par $e^{-\frac{E}{x}}$ où E est l'énergie d'activation de saut et x un paramètre assimilable à la température. La probabilité de trouver une cage de profondeur E est $\rho(E)$. L'effet du cisaillement est pris en compte en modifiant l'énergie d'activation:

$$E \Rightarrow E - \frac{1}{2}kl^2$$

où k est la raideur et l le cisaillement local. Un tel modèle permet donc de décrire à la fois les effets thermiques (processus de sauts activés) et les effets mécaniques (décalage des niveaux d'énergie). La distribution $P(E)$ est équivalente à la distribution $P[\ln(\tau)]$ où τ sont les temps de relaxation. Connaissant la distribution P on peut alors calculer la fonction de corrélation à deux temps C définie par:

$$C(t_w + t, t_w) = \iint_0^\infty P(E', l', t_w) e^{[-\Gamma_0 \cdot t \cdot e^{-(E' - \frac{1}{2}kl'^2)/x}]} dE' dl'$$

qui représente la fraction de particules immobiles entre t_w et $t + t_w$.

Les conclusions sont les suivantes:

- La phénoménologie expérimentale est qualitativement bien rendue tant pour un saut en température que pour une perturbation mécanique. Une marche en température conduit à l'élargissement de la distribution $P(E)$ qui se traduit par un rajeunissement et/ou un survieissement des fonctions de corrélation, selon la fenêtre d'observation.
- Le cisaillement conduit, lui, à une séparation de la distribution P en deux bosses, l'une rajeunie, l'autre survieillie. La compétition entre ces deux parties redonne la phénoménologie expérimentale lorsque l'on

compare les fonctions de corrélation.

- Ceci nous amène à penser qu'une différence entre cisaillement et température pour ce type d'expérience ne peut être trouvé que par l'étude de la forme exacte des fonctions de corrélation et de réponse. Il faut donc pousser plus loin que la description qualitative.
- Nous montrons aussi que pour ce modèle, la description en terme d'âge effectif pour les petites perturbations n'est pas exacte, même au premier ordre. Si cependant on utilise une procédure similaire à la procédure expérimentale pour déterminer t_{eff} , on trouve que l'âge effectif est une fonction croissante du temps d'attente. De plus si la dépendance de t_{eff} est linéaire avec l'amplitude de saut en température, elle ne semble pas avoir de forme très déterminée avec l'amplitude γ_0^2 . Ce comportement est symptomatique de la nécessité d'une description des processus de relaxation par plus d'une variable scalaire. Cette partie montre donc que le modèle SGR, malgré toutes les approximations qu'il comporte, est capable d'apporter une description satisfaisante d'une quantité d'effets fins sur la dynamique microscopique des systèmes vitreux.

6.1 Modèle de pièges

Il existe deux approches pour décrire la phénoménologie universelle des systèmes vitreux. La première approche est une approche explicative où le système est décrit via ses interactions microscopiques (comme par exemple dans les verres de spins). On peut alors espérer résoudre la dynamique résultante et la comparer à la phénoménologie expérimentale. L'extension à d'autres systèmes se fait par analogie lorsque cela est possible. La deuxième approche, elle moins ambitieuse, est descriptive. On fixe les lois d'évolution de certains paramètres du système (temps de relaxation, module élastique, fluidité, lois cinétiques de flip des spins...) et l'on cherche les lois les plus simples entraînant une phénoménologie proche de la réalité. C'est de cette deuxième approche que procède le modèle de pièges et son extension, le modèle de Soft Glassy Rheology (SGR).

6.1.1 Hypothèses et méthode de résolution

Dans cette partie nous présentons tout d'abord le modèle de pièges à 1 niveau.[47, 73–75]¹

6.1.1.1 Hypothèses (*)

L'état du système est représenté par une particule fictive se déplaçant dans un paysage d'énergie formé de puits de différentes profondeurs (cf figure 6.1). Le mouvement de la particule à l'intérieur d'un puits n'est pas décrit (pas de modes β) et seule est prise en compte la possibilité de s'échapper d'un puits par activation thermique.

Le paysage d'énergie est décrit via la probabilité $\rho(E)$ de trouver un puits de profondeur E . $\rho(E)$ est fixé a priori et constant avec le temps.

La probabilité de s'échapper d'un puits de profondeur E est proportionnelle à $\Gamma_0 \exp[-E/kT]$ où Γ_0 est une fréquence d'essais et T , la température du milieu.

L'évolution du système est suivie en calculant soit la probabilité $P(E, t)$ de trouver le système dans un puits de profondeur E à l'instant t , soit la fonction de corrélation

$$C(t, t_w) = \int_0^\infty P(E, t_w) \exp[-(t - t_w)/\tau(E)] dE$$

¹ Il existe aussi des modèles à plusieurs niveaux, qui décrivent la répartition hiérarchique des temps de relaxation. Compte tenu du fait que cette répartition n'a pas été mise en évidence expérimentalement, nous nous contenterons de la description du modèle à niveau unique.

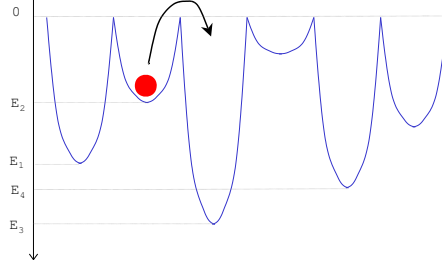


Fig. 6.1: Représentation schématisée du paysage d'énergie dans lequel évolue le système. La dynamique des sauts hors des puits est supposée activée thermiquement. La probabilité de sortie est donc de la forme $\Gamma_0 \exp[-E/k_B T]$.

avec $\tau(E) = \frac{1}{\Gamma_0} \exp[E/k_B T]$. $C(t, t_w)$ représente la probabilité pour que le système n'ait pas changé de puits entre l'instant t et l'instant $t + t_w$.

Afin de pouvoir écrire l'équation régissant la dynamique de $P(E, t)$, il nous faut connaître la corrélation entre puits, c'est à dire, la probabilité de tomber dans un puits de profondeur E' en venant d'un puits de profondeur E . L'hypothèse de décorrélation totale est généralement adoptée. A chaque saut la probabilité de retomber dans un puits de profondeur E est $\rho(E)$, la densité de puits de profondeur E . L'équation d'évolution $P(E, t_w)$ peut alors s'écrire:

$$\partial_t P(E, t) = \underbrace{-\Gamma_0 P(E, t) e^{-E/k_B T}}_{\text{terme de sortie}} + \underbrace{\int_0^\infty \Gamma_0 P(E', t) e^{-E'/k_B T} dE' \rho(E)}_{\text{terme d'entrée}} \quad (6.1)$$

Nous nous limiterons dans toute la suite à l'hypothèse généralement utilisée qui suppose que $\rho(E) = \frac{1}{k_B T_g} \exp[-E/k_B T_g]$. D'autres formes ont été envisagées pour la distribution ρ . Pour une discussion voir ref [73]. On peut alors adimensionner l'équation 6.1 sous la forme:

$$\partial_t P(E, t) = -P(E, t) e^{-\beta E} + \int_0^\infty P(E', t) e^{-\beta E'} dE' e^{-E} \quad (6.2)$$

Les énergies sont alors en échelle de $k_B T_g$, les temps en échelle de $\frac{1}{\Gamma_0}$ et $\beta = \frac{T_g}{T}$. La caractéristique essentielle de ce modèle est la suivante:

Pour $T > T_g$ ($\beta < 1$) on peut trouver une solution stationnaire à l'équation 6.2 :

$$P(E) = (1 - \beta) \exp[-E(1 - \beta)]$$

Pour $T < T_g$ ($\beta > 1$), il n'existe aucune solution stationnaire à l'équation 6.2. Cependant $P(E, t_w)$ évolue indéfiniment vers des énergies de plus en plus profondes en atteignant un régime de translation autosimilaire selon l'axe des énergies. C'est le régime de vieillissement dans ce modèle.

6.1.1.2 Méthode de résolution

La résolution analytique de l'équation 6.2 peut être effectuée dans le cas d'une histoire thermique correspondant à un vieillissement simple. Nous voulons cependant pouvoir étudier $P(E, t_w)$ pour des histoires thermiques arbitraires. Pour ce faire, les niveaux d'énergie sont discrétisés: $E_n = \frac{n}{10}$. Nous prenons un

nombre $N=200$ niveaux d'énergie, ce qui correspond à un temps de saut de $e^{\beta 20} \simeq 4.10^8$ pour $\beta = 2$. L'équation 6.2 discrétisée s'écrit alors:

$$\partial_t P\left(\frac{n}{10}, t\right) = -P\left(\frac{n}{10}, t\right) e^{-\beta \frac{n}{10}} + A \sum_{j=0}^N P\left(\frac{j}{10}, t\right) e^{-\beta \frac{j}{10}} e^{-\frac{n}{10}}$$

qui est une équation différentielle du premier ordre

$$\partial_t P_N = M \cdot P_N$$

avec M matrice de terme général $M_{i,j} = \frac{\rho(E_i)}{\tau(E_j)} - \delta_{i,j} \frac{1}{\tau(E_i)}$. A est un facteur de normalisation et vaut $A = \left(\sum e^{-\frac{j}{10}}\right)^{-1}$. Nous nous contenterons d'une histoire thermique avec la température constante par partie. Aussi calculons nous la fonction $\exp[M.t]$ sous *Mathematica* pour chacune des températures afin de résoudre l'évolution de $P(E, t_w)$ sur chacune des portions de son histoire thermique.

6.1.2 Vieillessement simple

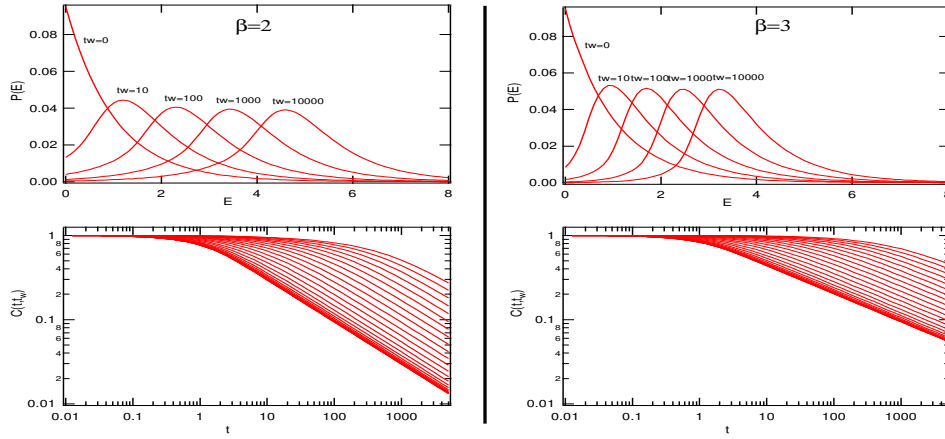


Fig. 6.2: Evolution de $P(E)$ et de $C(t, t + t_w)$ en fonction de t_w . Les courbes à gauche sont calculées pour une température $T = \frac{T_g}{2}$, les courbes à droite pour une température $T = \frac{T_g}{3}$. P dérive vers les énergies les plus profondes avec le temps d'attente. La forme de la distribution dépend de la température. La dérive de la fonction P se traduit par un vieillissement des fonctions C .

6.1.2.1 Comportement asymptotique (*)

Nous nous intéressons ici au régime de vieillissement $\beta \geq 1$ ($T \leq T_g$). Nous supposons l'histoire thermique d'un vieillissement simple où le système subit une trempe depuis une température $T = \infty$ vers une température $T \leq T_g$. Du fait de la température infinie, la distribution initiale $P(E, 0) = \rho(E)$. L'évolution de $P(E, t)$ et de $C(t, t + t_w)$ est montré figure 6.2 pour $\beta = 2$ et $\beta = 3$.

Après un régime transitoire, la distribution P atteint une forme asymptotique puis dérive avec le temps vers les énergies plus profondes. Les fonctions C ont alors une forme autosimilaire et peuvent se

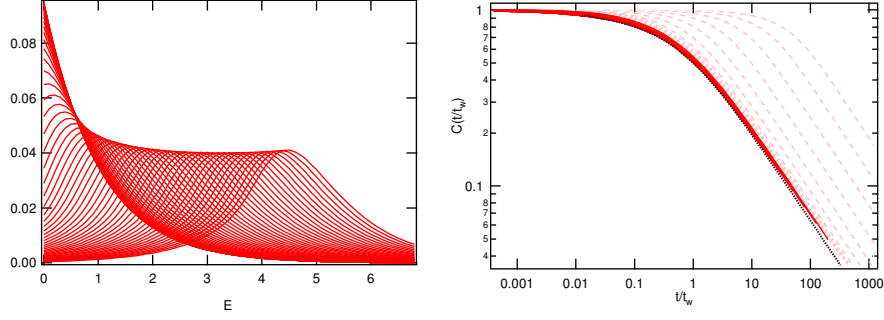


Fig. 6.3: a) Dérive de $P(E)$ vers les énergies plus profondes avec t_w . $P(E)$ atteint une forme asymptotique. La dérive s'effectue de façon autosimilaire après un régime transitoire. b) Remise à l'échelle des courbes de corrélation. Après le régime transitoire (---), les courbes se superposent. (...) $C(t, t_w)$ asymptotique calculée d'après la forme analytique [73].

remettre à l'échelle en fonction de la variable t/t_w dans ce régime asymptotique. Ceci est illustré par la figure 6.3 où est aussi tracée la courbe maîtresse calculée analytiquement par Monthus *et al*. Notons que la remise à l'échelle des courbes en fonction de t/t_w ("full aging") n'est valable que dans le régime asymptotique [73]. Si ce régime est facilement identifiable analytiquement, il est difficile de s'assurer qu'il est expérimentalement atteint. Nous allons montrer dans la partie suivante que l'analyse des résultats théoriques avec une démarche calquée sur la démarche expérimentale, pourrait amener à la conclusion que le modèle présente un comportement de "subaging"² (sousvieillessement) pour une certaine gamme de temps et de températures. Ce comportement n'est que du sous vieillissement apparent dû à la présence d'un long régime transitoire. Il n'est donc pas comparable à celui décrit dans une des modifications du modèle de pièges [76].

6.1.2.2 Full aging ou sub aging apparent?

La façon de procéder que nous adoptons maintenant est calquée sur la démarche adoptée au paragraphe 3.1.4. Nous calculons $\tau_{1/2}(t_w)$ défini tel que $C(\tau_{1/2}(t_w), t_w) = \frac{1}{2}$. La figure 6.4 montre $\tau_{1/2}(t_w)$ pour différentes valeurs de β comprises entre 0.5 et 3. Pour $\beta < 1$, $\tau_{1/2}(t_w)$ atteint une valeur stationnaire lorsque $P(E, t)$ atteint sa valeur d'équilibre.

Pour $\beta > 2$ on retrouve un régime de vieillissement simple après un régime transitoire court.

Pour $1 < \beta < 2$ ce régime transitoire peut être suffisamment long pour ne jamais voir apparaître le régime asymptotique dans la gamme de temps d'observation. Il en résulte une courbe $\tau_{1/2}(t_w)$ qui ressemble à une loi de puissance. Une telle courbe obtenue expérimentalement, en tenant compte de la dispersion des mesures, serait aisément fittée par $\tau_{1/2}(t_w) \sim t_w^\mu$ avec $0.5 < \mu < 1$ et l'on conclurait à du "subaging". Cependant la remise à l'échelle des fonctions de corrélation par un facteur t_w^μ est assez mauvaise. Il est pourtant envisageable de penser que certains systèmes physiques (cf paragraphe 5.3.1) présentant un caractère de sous vieillissement sont, en fait, des systèmes proches de leur point de transition vitreux et dans un régime transitoire de vieillissement.

Notons cependant qu'avec une distribution $\rho(E)$ exponentielle, aucun régime de "superaging" (supervieillessement) n'est observé.

² la remise à l'échelle des courbes se fait par exemple avec le scaling t/t_w^μ ($\mu < 1$).

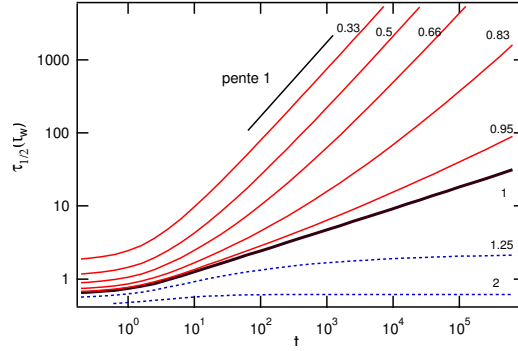


Fig. 6.4: Temps caractéristique (temps à mi courbe) des fonctions $C(t, t + t_w)$ en fonction de l'âge du système à différentes températures: pointillé $T > T_g$, trait gras $T = T_g$, trait plein $T < T_g$. Certaines courbes en dessous de T_g présentent un régime transitoire suffisamment long pour être assimilé expérimentalement à une loi de puissance avec un exposant de vieillissement inférieur à 1.

6.1.3 Marche positive en température (*)

Le modèle de pièges est maintenant résolu pour une histoire thermique comparable à celle effectuée sur les polymères. Le système subit une trempe de température infinie vers une température $T_0 = T_g/2 = \frac{1}{2}$. Après un temps d'attente t_{att} la température est élevée à $T_0 + \Delta T$ pour être ramenée à T_0 après une durée t_{du} . Dans cette partie seule la description qualitative de la phénoménologie nous importe. Nous fixons ici $t_{att} = 100$ et $t_{du} = 1000$ et nous observons la dynamique pour différentes valeurs de l'amplitude ΔT .

6.1.3.1 Grandes marches $\Delta T > T_g - T_0$

Dans le cas où la marche de température conduit le système hors de son domaine vitreux, il est bien évident que pour un temps suffisamment long, il y a rajeunissement total. Le système ayant atteint sa distribution d'équilibre à $T_0 + \Delta T$, son évolution après la marche est indépendante de son histoire thermique avant la marche. L'étude dans ce régime revient à regarder l'évolution de $P(E)$ pour des trempes depuis différentes températures d'équilibre. Nous n'effectuerons pas cette étude en détail ici. Il est logique, étant donné la nature linéaire de l'équation différentielle et l'existence d'une solution asymptotique unique pour toutes les conditions initiales que, dans la limite des grands ΔT , on retrouve une évolution de $P(E)$ proche de la référence.

6.1.3.2 Petites marches $\Delta T \ll T_0$

La limite des petites marches en température est, elle, plus intéressante à considérer. La figure 6.5 compare l'évolution des distributions P et des corrélations C entre les systèmes perturbés et non perturbés au même instant $t_w = t_{att} + t_{du} + 0.01$ (juste après la marche).

La courbe $C(t, t_w, \Delta T)$ décroît plus lentement que la courbe de référence $C(t, t_w, 0)$. Ceci montre bien que la courbe ayant subi un saut en température est surveillée par rapport à la courbe de référence. Observons maintenant les distributions de temps de relaxation. $P(E, \Delta T)$ semble avoir la même forme que $P(E, 0)$ mais décalée selon l'axe des énergies d'une quantité constante. Cela nous conduit alors à chercher un retard effectif t_{eff} au système perturbé. t_{eff} est défini comme la valeur de x qui minimise la

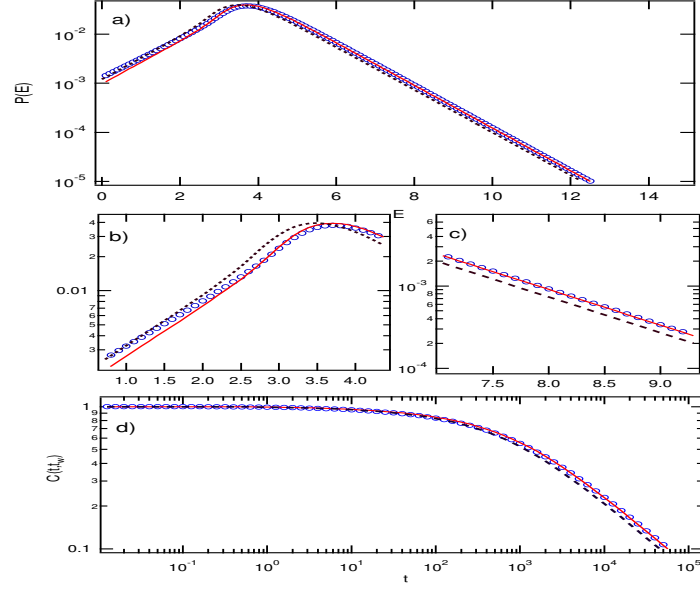


Fig. 6.5: a) Comparaison des distributions $P(E)$ de référence (---), après le saut thermique $\Delta T = 0.025$ (O) et courbe de référence prise à $t_w + t_{eff}$ (trait plein) b) Agrandissement de la partie petites énergies. c) Agrandissement de la partie grandes énergies. d) Fonction de corrélation correspondante. Les distributions sont calculées juste après la deuxième marche thermique. On note la possibilité de trouver un âge effectif au système perturbé.

fonction:

$$Err(x) = \int (1 - [\frac{C(t, t_w, \Delta T)}{C(t, t_w + x, 0)}])^2 dt$$

La figure 6.5 montre la superposition des fonctions de corrélation $C(t, t_w, \Delta T)$ et $C(t, t_w + t_{eff}, 0)$ ainsi déterminées (pour toutes les amplitudes $t_w = t_{att} + t_{du} + 0.01$). L'accord paraît excellent.

t_{eff} ainsi calculé dépend linéairement de ΔT (cf figure 6.6). La procédure de détermination de t_{eff} a été ici calquée sur celle utilisée dans les verres de spins.

6.1.3.3 Pertinence de la description en terme d'âge effectif

Examinons maintenant la possibilité de superposer non une seule courbe perturbée avec une seule courbe de référence mais l'ensemble du faisceau de courbes perturbées avec le faisceau des courbes de référence. Si la description en terme d'âge effectif est exacte, la valeur de t_{eff} déterminée par la relation

$$g_1(t, t_w, \gamma_0) = g_1(t, t_w + t_{eff}, 0) \forall t$$

doit être la même quelque soit t_w . (cf para 4.3). Or la figure 6.7 montre que t_{eff} est en fait une fonction croissante du temps d'attente. On peut expliquer qualitativement cette dépendance en t_w de la façon suivante: les fonctions de corrélation sont calculées sur une fenêtre temporelle finie. Aussi leur fit est-il optimisé sur une gamme finie de temps de relaxation (typiquement la moitié du spectre afin de ne pas voir

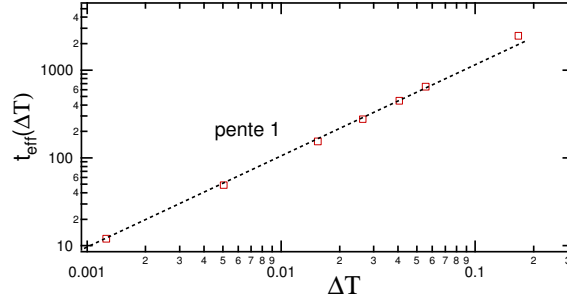


Fig. 6.6: Evolution de t_{eff} avec ΔT . Les superpositions sont effectuées pour des temps d'attente de 1s après la deuxième marche thermique. La qualité des superpositions se dégrade avec l'augmentation de ΔT

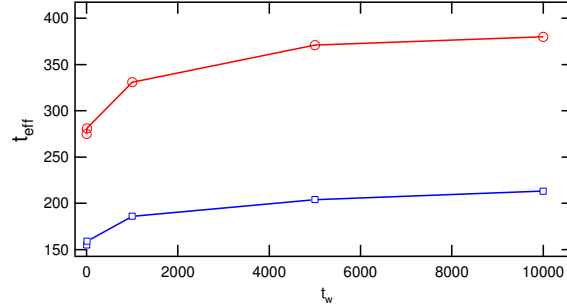


Fig. 6.7: Evolution des âges effectifs avec t_w pour différentes amplitudes de ΔT (0.025 (O) et 0.015 (□)). Pour les grands t_w , l'âge effectif semble atteindre un plateau.

d'effet dû à la troncature des énergies), or l'évolution de $P(E)$ dépend, elle, du spectre entier et notamment des valeurs de P aux grandes énergies. Pour pouvoir définir un temps effectif approximé mais constant, il faudrait au moins pouvoir calculer ou mesurer chacune des fonctions de corrélation sur l'ensemble du spectre. Remarquons aussi que ce résultat est similaire à celui trouvé par notre étude expérimentale (cf para 4.3). En fait la notion d'âge effectif ne peut être vraie dans le cadre d'une distribution de temps de relaxation. Elle ne tient qu'en première approximation si le système peut être décrit par une seule variable. Nous pouvons illustrer ceci dans le cadre du modèle SGR:

L'évolution de la distribution $P(E)$ est régie par l'équation

$$\partial_t P = M_T P$$

Pour une histoire de température constantes par partie, les solutions de cette équation s'écrivent formellement:

$$\begin{aligned} t < t_{att} & \quad P = e^{M_T \cdot t} P_0 \\ t_{att} < t < t_{du} & \quad P = e^{M_{T+\Delta T} \cdot (t-t_{att})} e^{M_T \cdot t_{att}} P_0 \end{aligned}$$

La solution juste après la marche en température peut donc s'écrire:

$$P = e^{(M_T + \Delta M) \cdot t_{du}} e^{M_T \cdot t_{att}} P_0$$

où $\Delta M = M_{T+\Delta T} - M_T$. Dans la limite des petites perturbations en température:

$$\Delta M \simeq \frac{\partial M_T}{\partial T} \cdot \Delta T$$

on a donc

$$P = e^{(M_T + \frac{\partial M_T}{\partial T} \cdot \Delta T) \cdot t_{du}} e^{M_T \cdot t_{att}} P_0$$

Afin de pouvoir rigoureusement définir un âge effectif, même au premier ordre, il faut que la condition suivante soit remplie:

$$\frac{\partial M_T}{\partial T} = \alpha(T) \cdot M_T \quad (6.3)$$

où α est un scalaire. Alors M et $\frac{\partial M}{\partial T}$ commutent et P s'écrit:

$$P = e^{M_T \cdot (t_{att} + (1 + \alpha(T) \Delta T) \cdot t_{du})} P_0$$

Le temps effectif est alors $t_{eff} = \alpha(T) \cdot \Delta T \cdot t_{du}$. Or la condition 6.3 n'est évidemment pas vraie dans ce modèle. La notion de temps effectif ne peut donc ici se baser que sur une approximation qui ne correspond à aucun développement dans la limite des petits ΔT , mais plutôt d'une évaluation "à l'oeil". Si l'on cherche cependant un âge effectif, celui-ci ne peut être qu'apparent et linéaire en ΔT .

On peut apporter aussi une interprétation géométrique à cet effet: si l'on considère l'évolution de la distribution P dans la base formée par les vecteurs propres de la matrice M_T , alors l'évolution à une température $T + \Delta T$, est en générale non colinéaire à celle en T car les vecteurs propres de la matrice à $T + \Delta T$ sont différents. Lorsque la température est ramenée à T , il ne peut y avoir d'intersection des évolutions du fait de la linéarité de l'équation maîtresse. Cet effet est illustré figure 6.8.

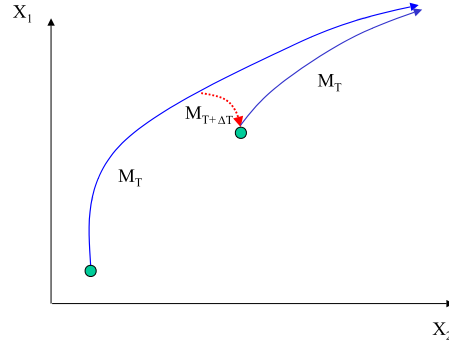


Fig. 6.8: Représentation schématique de l'évolution de la matrice M dans la base de ces vecteurs propres. L'évolution à T est perturbée par la marche thermique de façon non colinéaire.

L'argument que nous venons de développer n'est valable que si la dimension de M est supérieure ou égale à deux, c'est à dire si l'on s'intéresse à une distribution de temps de relaxation. Dans le cadre de modèle où l'évolution du système n'est décrit que par une variable scalaire (un temps de relaxation ou une échelle spatiale de corrélation), la description en terme de temps effectif peut être exacte. Nos expériences montrent donc bien que la description en terme d'un scalaire n'est pas suffisante.

La principale conclusion de ce paragraphe est que la notion d'âge effectif n'est valable que dans le cadre d'une description à un scalaire ou sur une fenêtre temporelle restreinte.

6.1.3.4 ΔT intermédiaires

Nous avons vu que l'effet de grands ΔT était de renforcer la population des faibles énergies et donc de conduire à une dynamique plus rapide. Inversement les petits ΔT conduisent à un survieillessement en permettant un remplissage plus rapide des énergies profondes. Pour les ΔT intermédiaires les deux effets se produisent à la fois, produisant une véritable déformation de la distribution des temps de relaxation comme le montre la figure 6.9. Nous venons de voir que l'effet de grands ΔT était de renforcer la

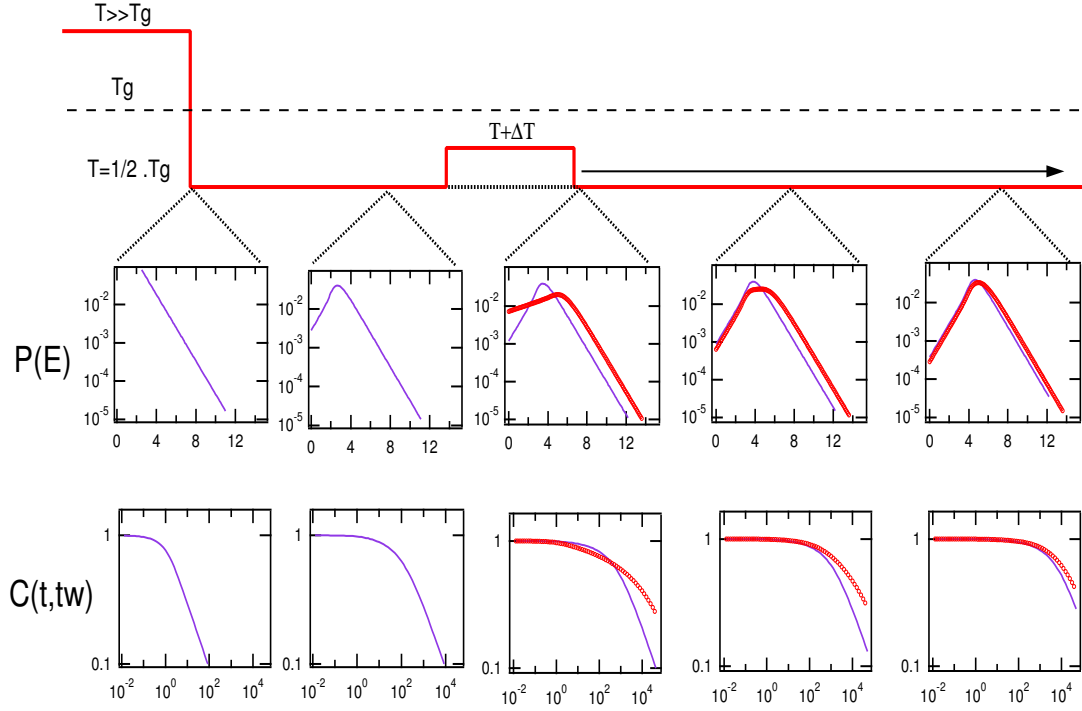


Fig. 6.9: Distribution P et fonctions C pour l'histoire thermique de référence et l'histoire perturbée. Avant la marche en température les courbes sont confondues. Après la marche la distribution P perturbée (trait gras) s'élargit par rapport à la distribution de référence (trait fin). La fonction de corrélation présente donc une décroissance plus rapide aux temps courts et plus lente aux temps longs.

population des faibles énergies et donc de conduire à une dynamique plus rapide. Inversement les petits ΔT conduisent à un survieillessement en permettant un remplissage plus rapide des énergies profondes. Pour les ΔT intermédiaires les deux effets se produisent à la fois, produisant une véritable déformation de la distribution des temps de relaxation comme le montre la figure 6.9. Avant le saut, les distributions P et les fonctions de corrélation C des systèmes perturbés et de référence sont confondues. Juste après le saut la fonction de corrélation perturbée décroît plus rapidement que la fonction de référence pour les temps courts (surpopulation des faibles énergies). Cependant, aux temps t plus longs, elle finit par croiser la fonction de référence, indiquant une surpondération de la population des énergies profondes. Remarquons ici une chose: si la partie énergies profondes de $P(E)$ semble avoir juste été décalée par la marche en température, les parties énergies moyennes et petites énergies voient leur répartition complètement modifiée. La forme

de la distribution dans cette gamme d'énergies est une forme par laquelle la distribution ne passe jamais lors de son vieillissement simple. Il s'agit ici de la traduction graphique de l'évolution non colinéaire de la distribution pour différentes températures.

Il est donc impossible de définir un âge au système perturbé car celui-ci se trouve dans un "état" par lequel il ne passe jamais lors d'une évolution à T constante. Cette notion d'état introduite de façon floue dans la partie expérimentale se précise maintenant. Nous entendons par état à t_w l'ensemble des valeurs prises par $P(E)$ en fonction de E .

Pour des t_w plus longs, la population des faibles énergies a relaxé vers sa distribution asymptotique. Seules restent surpondérées les énergies profondes. La fonction de corrélation du système perturbé est maintenant au dessus de celle du système de référence. Le modèle présentant un comportement de weak ergodicity breaking, la différence entre les fonctions perturbées et non perturbées ne peut croître plus vite que t_w . Or le temps caractéristique de relaxation, croît lui, proportionnellement à t_w . Ainsi, dans la limite des grands t_w , les fonctions perturbées et non perturbées se "rapprochent" l'une de l'autre sur un échelle logarithmique. Cet effet est similaire au fait que le rapport R de la partie expérimentale tend vers 1 pour les grands t_w (cf paragraphe 3.2).

La figure 6.10 montre que les effets décrits ici sont similaires que l'on ait $T_0 + \Delta T < T_g$ ou $T_0 + \Delta T > T_g$. La distinction en trois régimes: rajeunissement, crossover et survie, est donc un peu factice. Il s'agit en fait du même processus, quelque soit l'amplitude ΔT .

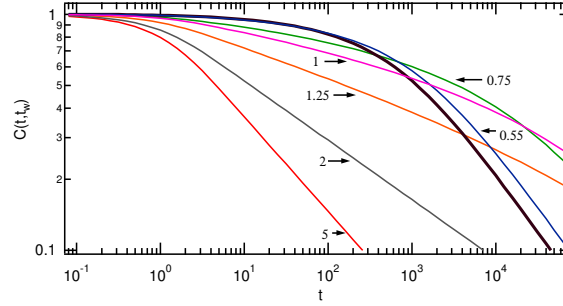


Fig. 6.10: Evolution des fonctions de corrélation C juste après la marche thermique pour différentes valeurs de température de la marche (indiquées sur la figure). On trouve aussi l'effet de croisement des courbes pour des températures supérieures à T_g (cf $T = 1.25$).

En effet, pour une amplitude finie durant un temps fini on peut toujours trouver des énergies E_{raj} et E_{surv} définies telles que

$$\begin{cases} E < E_{raj} & P(E, t_w, \Delta T) > P(E, t_w, 0) \\ E_{raj} < E < E_{surv} & P(E, t_w, \Delta T) < P(E, t_w, 0) \\ E > E_{surv} & P(E, t_w, \Delta T) > P(E, t_w, 0) \end{cases}$$

Seule la valeur de ces énergies varie avec ΔT . Le rajeunissement correspond à des amplitudes pour lesquelles la surpopulation des temps courts domine la phénoménologie alors que le survie correspond à un comportement résultant de la surpondération des temps de relaxation longs.

L'étude des sauts en température a donc montré un comportement très similaire à celui observé tant sur les polymères que sur les colloïdes. Pour pousser plus loin la comparaison, il nous manque un modèle permettant de tenir compte d'un cisaillement extérieur, pour tester à la fois les effets non linéaires du cisaillement sur la dynamique du système (cf expériences sur les colloïdes) mais aussi pour calculer les fonctions de fluage afin de les comparer aux expériences sur les polymères.

6.2 Modèle Soft Glassy Rheology (SGR) (*)

Le modèle SGR a été proposé en 1997 par Sollich *et al* [45, 71, 72] afin de décrire la rhéologie des matériaux tels les émulsions concentrées, les mousses, les pâtes, les microgels etc... Il peut être vu comme une extension du modèle de pièges dans lequel serait pris en compte la contrainte macroscopique appliquée au système. La vision physique sous jacente du modèle est la suivante. Considérons une particule (gouttelette, particule colloïdale, bulle). La cage formée par ses voisines est modélisée comme un piège de profondeur E^3 . La probabilité d'échapper de la cage par unité de temps est supposée proportionnelle à $\exp[-E/x]$ où x joue le rôle d'une température. Dans un premier temps on pourrait penser que x est la température thermodynamique du milieu. Pourtant la particule est aussi soumise à un bruit de contrainte qui correspond à l'effet coopératif des autres particules pour aider à la rupture de la cage. Le calcul exact de cet effet reste à ce jour une gageure théorique. Le modèle SGR prend en compte ce bruit en faisant de x une température fictive qui devient un paramètre ajustable. Pour une discussion plus approfondie voir [72]. Dans les faits, x est pris constant pour cause de commodité. Une fois sortie de sa cage, la particule se retrouve piégée dans une autre cage d'énergie E' . A l'instar du modèle de piège, le modèle SGR suppose une complète décorrélation entre les énergies E et E' . Aussi la probabilité de sauter vers une cage d'énergie E' est $\rho(E')$, la probabilité supposée constante dans le temps. On prend $\rho(E) = \exp[-E]$, ce qui correspond à $T_g = 1$. Toutes les particules sont indépendantes et sans interaction. Le système est donc décrit comme précédemment par la distribution $P(E, t)$, probabilité qu'une particule soit dans un puits de profondeur E à l'instant t .

Afin de prendre en compte l'effet d'une déformation mécanique extérieure, les hypothèses suivantes sont faites.

1. A l'intérieur d'un puits, le système répond élastiquement à la déformation **locale** ¹. Cet effet est pris en compte en modifiant l'énergie de piégeage qui passe de E à $\varepsilon = E - \frac{1}{2}kl^2$ sous l'effet de la déformation locale.⁴
2. k est supposé constante dans tout l'échantillon (ce point sera discuté au chapitre 8).
3. Sans perte de généralité [71] il est supposé qu'après chaque saut la particule se retrouve dans une cage non contrainte, c.a.d $l = 0$.
4. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est supposé constant dans tout l'échantillon ⁵. La déformation locale s'écrit alors $l(t) = \int_{t_{ds}}^{t+t_{ds}} \dot{\gamma}(t') dt$ où t_{ds} est l'instant du dernier saut.

On définit alors $P(E, l, t_w)$ la probabilité pour que la particule se trouve dans un puits de profondeur E , avec un cisaillement l à l'instant. Nous signalons ici que le modèle, bien qu'il fasse intervenir une notion de cisaillement local et que l'image qu'il véhicule est celle de particules sautant de cage en cage, n'en reste pas moins une description champ moyen de ces systèmes. En effet, l'interaction des particules voisines est modélisée à la fois par le facteur x et la distribution constante $\rho(E)$. La description de la dynamique est statistique et aucune longueur caractéristique n'est introduite. L'évolution de $P(E, l, t_w)$ peut alors s'écrire sous la forme adimensionnée suivante.

$$\partial_t P(E, l, t) = - \underbrace{P(E, l, t) e^{-(E - \frac{1}{2}kl^2)/x}}_{\text{terme de sortie}} + \underbrace{\int_0^\infty P(E', l', t) e^{-(E' - \frac{1}{2}kl'^2)/x} e^{-E} dE' dl' \delta(l)}_{\text{terme d'entrée}} - \underbrace{\dot{\gamma} \partial_l P(E, l, t)}_{\text{advection}} \quad (6.4)$$

³ Notons que dans le modèle de pièges, E représente l'énergie totale du système

⁴ Remarquons que cette façon d'introduire le cisaillement est similaire à celle employée dans la ref [77] pour modéliser l'influence d'un champs magnétique statique sur un verre de spin. Cependant il existe une différence entre ces deux approches: l est ici un cisaillement local alors que la ref[77] ne considère que le champ global

⁵ Remarquons que cette contrainte existait aussi, du moins aux grandes échelles, pour notre étude expérimentale.

Dans le cas d'un cisaillement nul, on retrouve l'équation d'évolution du modèle de pièges. Ainsi pour $x < 1$ le modèle présente-t-il du vieillissement rhéologique. On définit de manière analogue la fonction de corrélation

$$C(t, t_w) = \iint_0^\infty P(E', l', t_w) e^{[-t \cdot e^{-(E' - \frac{1}{2} k l'^2)/x}]} dE' dl'$$

Les comportements rhéologiques prédits par ce modèle ne seront pas décrits ici. Nous renvoyons le lecteur intéressé à la référence [72]. Nous expliquons cependant comment calculer le module de relaxation de contrainte.

On suppose que la contrainte macroscopique développée par le système est la somme des contraintes locales⁶.

$$\sigma(t) = k \int l' P(E', l', t) dE' dl'$$

Par définition le module de relaxation linéaire $G(t, t_w) = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{\sigma(t, t_w)}{\gamma_0}$ où $\sigma(t, t_w)$ est la contrainte du matériau, un instant t après l'application au temps t_w d'un échelon de cisaillement d'amplitude γ_0 . Si l'on suppose qu'au moment où l'échelon est appliqué aucune contrainte locale n'existe dans le système, on peut montrer que G s'écrit:

$$G(t, t_w) = k \int P(E', 0, t_w) \exp[-E'/\tau(E)] dE = k \cdot C_0(t, t_w)$$

où C_0 est la fonction de corrélation du système non contraint.

6.2.1 Calcul des fonctions de fluage

Afin de comparer les résultats obtenus au paragraphe 6.1.3 pour une marche en température avec les résultats obtenus au chapitre 5, il nous faut pouvoir relier la fonction de corrélation C à $J(t, t_w)$. Or

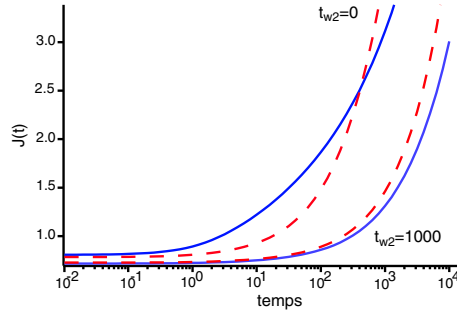


Fig. 6.11: Fonctions de fluage calculées par le modèle SGR. Trait pointillé: fonction de référence, trait plein: fluage d'un système ayant subi une perturbation thermique. De gauche à droite les fonctions ont été calculées juste après la marche thermique ($t_{w_2} = 0$) et 1000ut après la marche. Pour les petits t_w , les fonctions se croisent alors que pour les t_w plus grands, la fonction perturbée est survieillie.

dans le modèle SGR, le module linéaire de relaxation élastique $G(t, t_w)$ est proportionnel à la fonction de corrélation. En utilisant la relation

$$\tilde{J}(\omega, t_w) \cdot \tilde{G}(\omega, t_w) = \frac{1}{\omega^2}$$

⁶ pour une critique de cette hypothèse voir [78].

reliant G et J on peut numériquement calculer $J(t, t_w)^7$.

Les résultats sont présentés figure 6.11. Sans surprise un comportement similaire est observé pour C et J. Un bon accord qualitatif est donc obtenu entre la modèle SGR et nos expériences sur les polymères.

6.2.2 Influence du cisaillement sur la dynamique du système

6.2.2.1 Technique de résolution

Afin de résoudre l'équation 6.4 pour des histoires de cisaillement arbitraires, nous discrétisons à la fois les niveaux d'énergie de piégeage E et les niveaux d'énergie élastique locale (kl^2). Un cisaillement sinusoïdal est donc approximé par une série de marches. Nous choisissons 100 niveaux de E et 100 niveaux de l. Un programme C^{++} résout pas à pas l'équation 6.4. Le terme d'advection est traité en décalant de +1 (resp -1) les indices de la distribution P dans le cas d'une marche positive (resp négative). La résolution pour un tel genre de cisaillement est longue et coûteuse en calculs (100*100 niveaux). Les résultats obtenus seront utilisés au chapitre 7 lorsque nous tenterons une comparaison quantitative modèle/expérience.

Dans la partie suivante nous présentons les résultats obtenus pour un cisaillement créneau variant entre 0 et γ_0 à une fréquence $\nu = 0.1$. Si ces deux sortes de cisaillements (sinusoïdal et créneau) présentent la même phénoménologie, le cisaillement créneau ne nécessite que 3 niveaux de l comme le montre la figure 6.12. Nous résolvons alors l'équation 6.4 par partie sur chaque période où γ est constant.

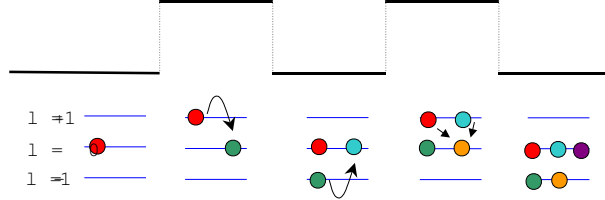


Fig. 6.12: Représentation schématique des populations des différents niveaux l pour un cisaillement créneau. Pour chaque créneau, une couleur différente a été donnée à la population résultant du saut vers le niveau $l=0$.

Dans le reste de ce travail nous utiliserons la version discrétisée de l'équation d'évolution sous la forme:

$$\begin{aligned} \partial_t P\left(\frac{n}{10}, l, t\right) = & -P\left(\frac{n}{10}, l, t\right)e^{-\beta \frac{n-1/2k \cdot l^2}{10}} + A * \sum_{m=0}^{100} \sum_{j=0}^N P\left(\frac{j}{10}, m, t\right)e^{-\beta \frac{j-1/2k \cdot m^2}{10}} e^{-\frac{n}{10}} \delta l \\ & + \sum_k (-1)^k \gamma_0 \partial_l P\left(\frac{n}{10}, l, t\right) \delta\left(t - k \frac{T}{2}\right) \end{aligned}$$

où T est la fréquence du créneau.

L'histoire mécanique du système est la suivante: une trempe est effectuée depuis une température infinie vers $x=0.2$ ($\beta = 5$). Le système vieillit pendant 100ut puis subit un cisaillement créneaux d'amplitude variable pendant 1000ut (soit 100 cycles).

Les deux différences principales de cette histoire mécanique comparée à l'histoire thermique précédente tiennent en ceci que, dans le cas d'un saut thermique la dynamique de sortie de chacun des puits E est modifiée, **durant toute la durée de la marche**, par un facteur multiplicatif dépendant de E:

$$e^{-\frac{E}{T}} \Rightarrow e^{-\frac{E}{T+\Delta T}} = \left(e^{-\frac{E}{T}}\right)^{\frac{1}{1+\Delta T/T}}$$

⁷ Cette relation est difficile à exploiter expérimentalement car la fenêtre temporelle de mesure est souvent trop réduite et le bruit trop important. Ces problèmes n'existent pas dans le cas d'une détermination théorique de G.

Dans le cas d'un cisaillement, la dynamique n'est modifiée que **jusqu'à l'instant de la sortie du puits**, par un facteur multiplicatif indépendant de E :

$$e^{-\frac{E}{T}} \Rightarrow e^{+\frac{1/2k\gamma_0^2}{T}} e^{-\frac{E}{T}}$$

Le point commun entre ces deux approches est d'accélérer la dynamique de saut. Nous nous attacherons à montrer les différences et les similitudes résultant de ces deux types d'histoires.

Remarquons enfin que dans le cas du cisaillement, la quantité qui correspond à E en terme de temps de relaxation est $\varepsilon = E - \frac{1}{2}kl^2$. Aussi nous intéresserons nous à la fonction $P(\varepsilon)$.

6.2.2.2 Faible cisaillement: $k\gamma_0^2 \lesssim 1$

La figure 6.13 montre les résultats obtenus pour de petites amplitudes de cisaillement.

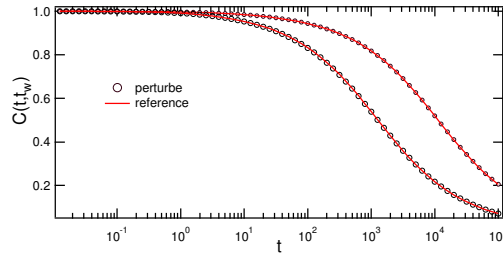


Fig. 6.13: Fonctions de corrélation (O) calculées pour un cisaillement de 1000s à 0.1Hz et une amplitude $\gamma_0^2 = 1$. Les temps d'attente sont de gauche à droite 100s et 10000s après l'arrêt de la perturbation. Traits pleins: fonction de corrélation de références décalées d'un âge effectif $t_{eff} = 25$

Comme dans le cas d'une marche thermique de faible amplitude, les fonctions de corrélation du système cisailé peuvent être superposée à des fonctions de référence moyennant une translation sur l'axe des temps.

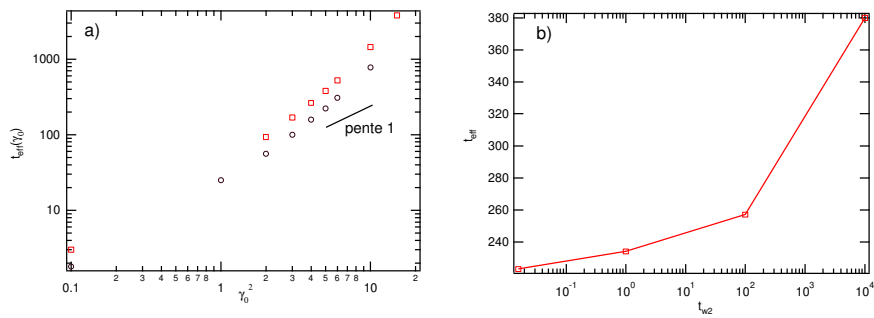


Fig. 6.14: a) Evolution de l'âge effectif en fonction de γ_0^2 pour 2 temps d'attente après le cisaillement ($t_{w2} = 100s$ O et $t_{w2} 10000s$ □). L'évolution semble être une loi de puissance d'exposant plus grand que 1. b) Evolution de t_{eff} avec t_{w2} pour $\gamma_0^2 = 5$

La détermination d'un âge effectif t_{eff} s'effectue comme précédemment. On détermine aussi la dépendance de t_{eff} avec γ_0 (voir figure 6.14) pour différents temps d'attente t_w . A l'instar des résultats expérimentaux, l'âge effectif mesuré croît avec le temps. Remarquons aussi que la dépendance de t_{eff} avec γ_0^2 n'est pas linéaire. Ceci diffère du résultat obtenu pour le saut thermique où l'âge effectif était proportionnel à l'amplitude de la marche. Dans leurs grandes lignes les résultats trouvés ici sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

6.2.2.3 Cisaillements intermédiaires.

Dans le régime des $k\gamma_0^2$ intermédiaires, nous observons une région de transition où rajeunissement et survieillessement sont tout à la fois présents.

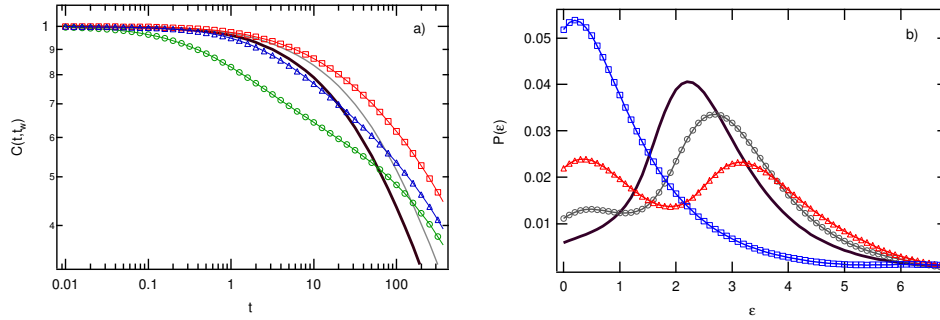


Fig. 6.15: a) Fonction de corrélation C après cisaillement $\gamma_0^2 = 6.2$ (symboles) et de référence (trait plein) et pour des temps $t_{w2} = 0$ ($\circ$) (resp trait gras), 6 ($\triangle$), 50 ($\square$) (resp trait fin). Le fort croisement des courbes pour les petits t_{w2} correspond à une forte surpondération des temps courts qui s'équilibrent vite pour ne plus laisser apparaître que la surpondération aux temps longs. b) Distributions P pour différentes amplitudes de cisaillements $\gamma_0^2 = 0$ (trait plein) 2.9 $\circ$, 6.2 $\triangle$, 20.25 $\square$. Toutes les courbes sont calculées pour $t_{w2} = 0$. On remarque séparation en deux bosses de la distribution.

La figure 6.15 montre l'évolution d'une fonction de corrélation calculée à $t_{w2} = 0.01, 6, 50$ après la cessation de la perturbation pour une amplitude de $\frac{1}{2}k\gamma_0^2 = 2.5$. On observe un comportement qualitativement similaire à ceux décrits précédemment avec une décroissance rapide pour les petits t_{w2} et un survieillessement aux longs t_{w2} . Cependant l'étude de $P(\varepsilon)$ montre une différence qualitative avec l'étude en température (voir figure 6.15(b)).

Dans le cas d'un cisaillement, la distribution P , ne s'étale pas continûment, mais se scinde en deux bosses dont l'amplitude respective indique le degré de rajeunissement et de survieillessement. Il s'en suit une différence dans les formes des fonctions de corrélation. La position du minimum entre les deux bosses peut être vue comme la signature d'une certaine résonance entre le milieu et l'excitation. Ce régime de crossover s'étend sur une large gamme de cisaillement ce qui correspond bien à l'observation empirique.

6.2.2.4 Fort cisaillements: $k\gamma_0^2 \gg \bar{E}$.

Dans le cas où le cisaillement est très grand devant l'énergie moyenne $\bar{E}$ des puits au départ de la perturbation, un rajeunissement est observé (courbe 20.25 figure 6.15). En fait, en toute rigueur, la "bosse" correspondant au survieillessement est repoussée hors de la gamme de temps accessibles. Notons

$E_c = \frac{1}{2}k\gamma_0^2 + x \ln(t_{du})$. La probabilité de sortie des particules piégées dans des puits d'énergie $E \gg E_c$ est à peine modifiée par le cisaillement. Il n'y a donc jamais de rajeunissement total pour une amplitude finie durant un temps fini ⁸, et le système garde toujours une certaine mémoire de son histoire antérieure. Cette mémoire se traduit par le survieillisement aux t_w longs qui bien qu'existant toujours, devient de plus en plus difficile à observer.

6.3 Conclusion

Pour clore ce chapitre, nous récapitulons les résultats obtenus. Il apparaît que le modèle SGR rend qualitativement bien compte de la phénoménologie expérimentale que l'on peut comprendre de la façon suivante: les effets observés sur les polymères et sur les colloïdes sont étroitement liés à l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La donnée d'une seule variable scalaire ($\tau_{\frac{1}{2}}$ par exemple) n'est pas suffisante pour décrire l'évolution du système. En ce sens, nos expériences se rapprochent des expériences de Kovacs qui suivent l'évolution du volume d'un système polymérique pour différentes histoires thermiques. La non existence d'un véritable temps effectif rend encore plus probante la nécessité d'une description en terme de distribution. D'autre part nous voyons que survieillisement et rajeunissement constituent deux facettes d'un unique phénomène: l'élargissement de la distribution des temps de relaxation sous l'effet d'une perturbation. Enfin nous avons montré l'importance de la fenêtre d'observation temporelle dans la définition des différents comportements.

⁸ L'argument tombe s'il existe une énergie de coupure E_{max} dans le spectre

Comparaison quantitative

Résumé

DEPUIS le début de ce travail, les prédictions du modèles SGR et les résultats expérimentaux n'ont été comparés que d'un point de vu qualitatif. Bien que ce modèle ne prétend en rien décrire de façon exacte le mouvement des particules, nous nous proposons néanmoins, de fitter nos courbes expérimentales par les fonctions de corrélation calculées à partir du modèle. Il s'agit donc de voir dans quelle mesure on peut s'abstraire des détails microscopiques des interactions pour décrire quantitativement nos expériences. Une telle tentative a deux raisons principales:

- La première est que la nature des mouvements responsables de la décorrélation α est encore mal caractérisée. La dénomination "mouvements coopératifs" cache souvent une incompréhension profonde. Il n'existe à ce jour que peu de modèles capables d'expliquer cette décorrélation en dessous de T_g . On peut se demander si le modèle SGR est une bonne description de mouvements par processus activés.
- Une deuxième raison est que la fonction de corrélation C est la meilleur candidate pour une comparaison quantitative. En effet, bien que le modèle SGR ait été construit pour décrire la rhéologie des matériaux vitreux mous, la dérivation des grandeurs rhéologiques (module de cisaillement, complaisance...) est très approximative car toute notion d'espace est absente. De fait toutes ces grandeurs sont liées par une relation linéaire à la fonction C . La fonction $C(t, t + t_w)$ est, elle, beaucoup mieux définie et correspond à la proportion de particules n'ayant pas bougé entre t_w et $t + t_w$.

Cependant, il existe plusieurs difficultés pour établir cette comparaison. La plus grande d'entre elle est d'établir un lien entre les fonctions théoriques $C(t, t + t_w)$ et les fonctions de corrélation de l'intensité lumineuse $g_1(t_w, t + t_w)$. Nous inspirant d'un modèle développé dans les mousses [33, 55], nous montrons que sous certaines hypothèses:

$$g_1(t_w, t + t_w)^2 = \int_0^\infty P(s) \exp^{\alpha[\ln(C(t, t+t_w))]} \frac{s}{l^*} ds$$

où s est la longueur d'un chemin optique dans le milieu, l^* une longueur caractéristique de diffusion de l'énergie dans le milieu, $P(s)$ la probabilité d'existence d'un chemin de longueur s et α un paramètre géométrique ajustable. La fonction $P(s)$ étant connue dans les différentes géométries, on peut calculer $g_1(t_w, t + t_w)$.

L'autre problème est dû au grand nombre de paramètres ajustables. Certains sont des paramètres scalaires ($\Gamma_0, \frac{x}{x_g}$), d'autres sont des fonctions ($P(E, t = 0), \rho(E)$). Enfin l'existence d'une décorrélation β non décrite pas le modèle oblige à fixer un terme de décorrélation initiale δ .

La réussite comme l'échec du fit peuvent donc être mis en question: un fit trop bon peut signifier trop de paramètres ajustables. Un fit détestable peut aussi signifier que l'on est tombé dans le bassin d'attraction

d'un mauvais paramètre.

Nous présentons ici les résultats les plus fiables que nous ayons obtenus en justifiant notre procédure. Nous trouvons qu'il est possible de fitter les courbes de vieillissement simple dans la limite des grands temps d'attente. Cependant la qualité du fit se détériore dans le régime transitoire. On trouve un rapport $\frac{x}{x_g} = \frac{1}{3}$. Les courbes perturbées par un cisaillement sont elles très mal décrites par les prédictions du modèle. La conclusion la plus pertinente que nous puissions tirer de cette tentative est que la séparation en deux bosses de la distribution de temps de relaxation donne la bonne phénoménologie mais est infirmée par les expériences. Il semble plutôt que le cisaillement élargisse la distribution, un peu à la manière de la température dans le modèle.

7.1 Position du problème

7.1.1 Lien entre $C(t, t + t_w)$ et $g_1(t_w, t + t_w)$

La principale difficulté de la technique DWS est d'établir un lien entre le déplacement des diffuseurs et la fonction de corrélation de l'intensité. Ce lien a été établi dans trois cas:

1. Si le mouvement de chaque diffuseur est non corrélé et donc le plus souvent diffusif (avec ou sans interactions hydrodynamiques), on peut alors calculer la fonction $g_1(t_w, t + t_w)$ qui s'écrit [48]

$$g_1(t) = \int_0^\infty P(s) e^{-\frac{1}{3} \cdot k_0^2 \cdot 6Dt \cdot \frac{s}{l^*}} ds$$

où $P(s)$ est la distribution de chemins optiques de longueur s et D le coefficient de diffusion des diffuseurs.

2. Si les diffuseurs sont soumis à un cisaillement uniforme ou sinusoidal. Le mouvement des diffuseurs est donc entièrement corrélé et dirigé. On trouve : [79, 80]

$$g_1(t) = \int_0^\infty P(s) e^{-\frac{1}{15} \cdot k_0^2 \cdot l^* \cdot \gamma(t)^2 \cdot \frac{s}{l^*}} ds$$

3. Si les mouvements sont dus à des événements rapides de réarrangements locaux non corrélés entre eux se produisant avec une probabilité par unité de temps de $\frac{1}{\tau}$ (par exemple dans les mousses) [55, 81].

Dans le cas de mouvements corrélés à l'échelle locale se produisant de façon continue la fonction $g_1(t_w, t + t_w)$ n'a jamais été établie. Nous reprenons ici l'approche de Durian pour établir un lien entre C et $g_1(t_w, t + t_w)$.

La propagation de la lumière est décrite par une marche aléatoire des photons entre les différents centres diffuseurs. Le pas de cette marche est l^* . Pour un chemin donné de longueur s le nombre d'événements diffusants est $N_{diff} = \alpha \frac{s}{l^*}$ où α est un facteur géométrique. On suppose que chaque saut décorrèle d'une fraction a la fonction de corrélation. En chaque point de l'espace la probabilité de saut est indépendante des points voisins. Aussi la contribution d'un chemin de longueur s à l'instant t_w à la fonction de corrélation est-elle:

$$p = [C(t, t + t_w) + (1 - a)(1 - C(t, t + t_w))]^{\alpha \frac{s}{l^*}}$$

où a caractérise le taux de décorrélation optique engendrée par chaque réarrangement. En supposant qu'un seul saut le long du chemin suffit à tuer totalement la contribution de ce chemin à la fonction de corrélation (cas où $a=1$), on trouve:

$$p = C(t, t + t_w)^{\alpha \frac{s}{l^*}}$$

Notons que cette supposition détermine la nature et la taille des événements décrits par le modèle. Dans l'approximation (mal contrôlée) que les chemins sont tous statistiquement indépendants, la proportion de chemin de longueur s présents à t_w et subsistant à $t + t_w$ est

$$P(s).C(t, t + t_w)^{\alpha \frac{s}{l^*}}$$

d'où la fonction de corrélation:

$$g_1(t) = \int_0^\infty P(s) e^{\alpha [\ln[C(t, t+t_w)]] \cdot \frac{s}{l^*}} ds$$

La fonction de corrélation de l'intensité est donc la transformée de Laplace de $P(s)$ prise au point $\alpha [\ln[C(t, t + t_w)]]/l^*$. Un calcul classique en géométrie rétrodiffusée donne:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \frac{\exp[(A. \ln[C(t, t + t_w)])^{0.5}]}{1 + \frac{2}{3}[(A. \ln[C(t, t + t_w)])^{0.5}]} \quad (7.1)$$

où A est un paramètre ajustable du fit. Remarquons que $g_1(t_w, t + t_w)$ dépend uniquement de $C(t, t + t_w)$. C'est à dire que nous supposons que la dynamique à t_w est entièrement déterminée par la configuration du système à t_w et non par l'ensemble des configurations que celui-ci peut prendre entre t_w et $t + t_w$. Ceci est une conséquence directe de l'hypothèse $a = 1$. Dans le cas, non traité ici, où $a \neq 1$ $g_1(t_w, t + t_w)$ dépend de toutes les fonctions $C(t_1, t + t_1)$ avec $t_w < t_1 < t + t_w$. L'hypothèse $a = 1$ est adoptée dans toute la suite de ce travail.

Se pose en plus le problème de la relaxation β . Nous en tiendrons compte en écrivant:

$$p = \exp[-\frac{1}{3}k_0^2 \langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle \frac{s}{l^*}]. C(t, t + t_w)^{\alpha \frac{s}{l^*}}$$

$\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$ est le déplacement quadratique moyen des particules aux temps courts (i.e à l'intérieur de la cage)¹. Dans la limite où $C=1$ pour tout t on retrouve alors le cas d'une particule diffusante. Dans la procédure de fit on choisit de prendre $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle = \delta^2$ constant, en supposant qu'aux temps d'observation la particule a déjà parcouru toute l'étendue de sa cage de taille δ . L'équation 7.1 s'écrit alors:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \frac{\exp[(A. \ln[C(t, t + t_w)] - k_0^2 \delta^2)^{0.5}]}{1 + \frac{2}{3}[(A. \ln[C(t, t + t_w)] - k_0^2 \delta^2)^{0.5}]} \quad (7.2)$$

7.1.2 Paramètres de fit du modèle

L'équation 7.2 montre qu'il existe déjà deux paramètres ajustables A et δ pour passer de C à g . δ fixe l'ordonnée à l'origine et A la sensibilité de la fonction de corrélation de l'intensité aux déplacements dus aux sauts.

Il existe d'autres paramètres ajustables qui sont eux intrinsèquement liés au modèle. L'équation d'évolution de $P(E, l)$ est donnée par l'équation:

$$\partial_t P(E, l, t) = -\Gamma_0 P(E, t) e^{-\varepsilon/k_B x} + \int_0^\infty \Gamma_0 P(E', l', t) e^{-\varepsilon'/k_B x} dE' dl' \rho(E) \delta(l) + \dot{\gamma} \partial_l P(E, l, t) \quad (7.3)$$

Les différents paramètres ajustables de cette équation sont donc:

1. Γ_0 qui fixe la fréquence d'essais de saut. On peut évaluer grossièrement sa valeur aux alentours de l'inverse du temps de relaxation β , $\frac{1}{\tau_\beta}$. Il s'avère que ce facteur ne joue aucun rôle dans le régime asymptotique et fixe uniquement l'échelle de temps nécessaire pour atteindre celui-ci.

¹ Cette écriture ressemble à l'hypothèse de factorisation des fonctions de corrélation à l'équilibre et hors-équilibre pour les verres de spin.

2. $\frac{x}{x_g}$ qui fixe la dynamique du système et donc la pente aux temps longs de la fonction C. On peut en effet montrer que dans le régime $t \gg t_w$ la fonction $C \propto (\frac{t_w}{t})^{x/x_g}$. [72]
3. $\rho(E)$. Il s'agit là d'un point délicat. Une multitude de distributions peuvent convenir pourvu que leur décroissance aux grands E soit plus lente qu'exponentielle. Ignorant la forme que peut prendre ρ , nous avons opté pour $\rho(E) = e^{E/k_B x_g}$.
4. $P(E, t = 0)$, la distribution juste après le cisaillement. Cette distribution est bien évidemment reliée à $\rho(E)$. En l'absence de toute intuition sur la forme de P nous partons d'une température infinie c'est à dire $P(E, t = 0) = \rho(E)$. Cette hypothèse doit se révéler cohérente avec les résultats décrivant la dépendance du système avec le cisaillement.
5. La raideur locale k. Dans le modèle seule compte la valeur de la contrainte locale $k.l$. Nous prendrons $k=1$ et exprimerons les l^2 en unité d'énergie (i.e $k_B x_g$)

7.2 Comparaison quantitative

7.2.1 Protocole de fit

Nous venons de voir que le nombre de paramètres ajustables peut se réduire à 2 pour le modèle $(\frac{x}{x_g}, \Gamma_0)$ et 2 pour le calcul de $g(A, \delta)$. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs les plus raisonnables possibles. Le protocole de fit s'effectue par étape. La première étape consiste à s'intéresser au régime de temps longs pour du vieillissement simple. La fonction C peut être calculée **analytiquement** de façon rapide pour différents temps t_w et différentes valeurs de $\frac{x}{x_g}$. On fixe la valeur de δ en prenant la valeur initiale de la fonction $g_1(t_w, t + t_w)$ et l'on détermine le meilleur couple $(A, \frac{x}{x_g})$ pour le fit des fonctions de corrélation g.

On calcule l'ensemble du faisceau de courbes de vieillissement (y compris dans le régime transitoire) et on le superpose au faisceau expérimental. On détermine alors la meilleure valeur de Γ_0 .

Enfin on calcule les fonctions de corrélation C pour différentes amplitudes de cisaillement sinusoïdal. Le calcul de chacun de ces faisceaux est long et est effectué grâce au programme C^{++} pour une discrétisation en 100 niveaux de l. On cherche alors à vérifier si une relation de proportionnalité existe entre les amplitudes de cisaillement réelles et les amplitudes de cisaillement théorique fittant au mieux les courbes expérimentales.

7.2.2 Vieillissement simple

Plusieurs tests ont été effectués sur notre code C. Le premier consiste à comparer les fonctions de corrélation C en régime asymptotique avec les fonctions analytiques exactes. Le résultat est excellent. Le deuxième est une comparaison entre les résultats numériques exacts obtenus pour un cisaillement créneaux avec ceux calculés pas à pas par le code. Nous trouvons là aussi un parfait accord ce qui valide notre démarche de calcul.

La figure 7.1 montre la superposition des fonctions de corrélation expérimentales avec leur meilleur fit théorique. Les valeurs trouvées sont $\frac{x}{x_g} = \frac{1}{3}$, $A = 1.1$, $\delta = 55nm$, $\Gamma_0 = 2000$. La valeur de Γ_0 peut quasi indifféremment varier entre 500 et 10000. Plusieurs choses sont à remarquer sur la figure 7.1: l'accord acceptable entre les courbes et les fits aux temps t_w longs et la différence notable des courbes théoriques et expérimentales dans le régime transitoire (t_w courts). Ce mauvais fit peut être due à une mauvaise description du régime transitoire par le modèle et/ou à un mauvais choix des distributions ρ et $P(E, t = 0)$. La mauvaise description vient entre autre du fait que le modèle ne tient pas compte de la décorrélation β . On s'attend donc à ce que sa validité soit bonne lorsque les temps α et β sont très séparés. Ceci n'est visiblement pas le cas pour les premiers instants suivant le fit où l'on voit la queue de la relaxation β à moins d'une décade de la relaxation α . On pourrait alors tenter un fit où la fonction $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$

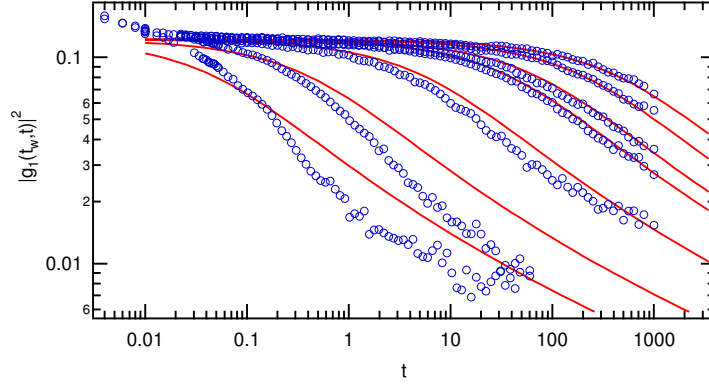


Fig. 7.1: Fit des courbes de référence (symboles) par les courbes théoriques (traits plein) avec les paramètres: $\frac{x}{x_g} = \frac{1}{3}$, $A = 1.1$, $\delta = 55nm$, $\Gamma_0 = 2000$.

dépend de t . Ceci ajoute deux nouveaux paramètres et ne conduit pas à des résultats spectaculairement meilleurs.

Les choix arbitraires effectués pour les distributions peuvent aussi être la source de ce désaccord. Cependant il nous paraît fallacieux de modifier les formes fonctionnelles de ces distributions car alors il y aurait presque une infinité de paramètres ajustables. Il semble pourtant que la distribution $P(E)$ initiale "réelle" possède plus de temps de relaxation courts que n'en possède la distribution exponentielle. Le fait que le modèle tende vers la même distribution asymptotique quelle que soit la distribution initiale explique néanmoins que l'on puisse trouver un bon accord aux temps longs. Cet accord aux temps longs appelle lui aussi différents commentaires:

Tout d'abord, cet accord ne peut être que restreint à une plage finie de t_w car le modèle présente un comportement de "full aging" alors que l'expérience montre un très léger "super aging".

Ensuite, pour le rapport $\frac{x}{x_g} = \frac{1}{3}$ trouvé, la fonction de corrélation C varie aux temps longs comme $(\frac{t}{t_w})^{-1/3}$. Aussi la fonction $g_1(t_w, t + t_w)$ s'écrit elle dans la limite des grands t :

$$g_1(t_w, t + t_w) = \int_0^\infty P(s) e^{-\frac{1}{3}\alpha[\ln(t/t_w)] \cdot \frac{s}{t_w}} ds$$

La décroissance de la fonction de corrélation est donc logarithmique en temps. Cette conclusion diverge d'avec d'autres exemples de la littérature (laponite, gels colloïdaux) pour lesquels cette décroissance est en $t^{-\frac{3}{2}}$ [5, 32]. Nous n'avons aucune explication de cette différence de comportement.

7.2.3 Fit des fonctions cisailées

La figure 7.2 montre les différents essais de fits que nous avons effectué pour une amplitude de cisaillement de 2.9%. Les valeurs des cisaillements théoriques présentés sont: $\gamma_0^2 = 0.02, 0.1, 0.7, 1.4$. Il pourrait sembler que le meilleur fit est obtenu pour une valeur de $k \cdot \gamma_0^2 = 1.4$. Il s'avère que quelque soit l'amplitude de cisaillement réelle que l'on tente de fitter ainsi (2.9%, 5.9%, 7.9%, 8.9%), le meilleur fit est obtenu pour la même valeur de cisaillement théorique. Pour cette valeur relativement élevée du cisaillement un fort rajeunissement est obtenu. Les courbes expérimentales ne sont bien fittées que dans le régime asymptotique qui lui ne dépend pas du cisaillement. Le régime transitoire qui est la vraie signature de l'effet de cisaillement est quant à lui très mal fitté par le modèle. Il donne une décroissance trop rapide à temps courts, due à la bosse de rajeunissement et une décroissance trop lente à temps longs due à la bosse

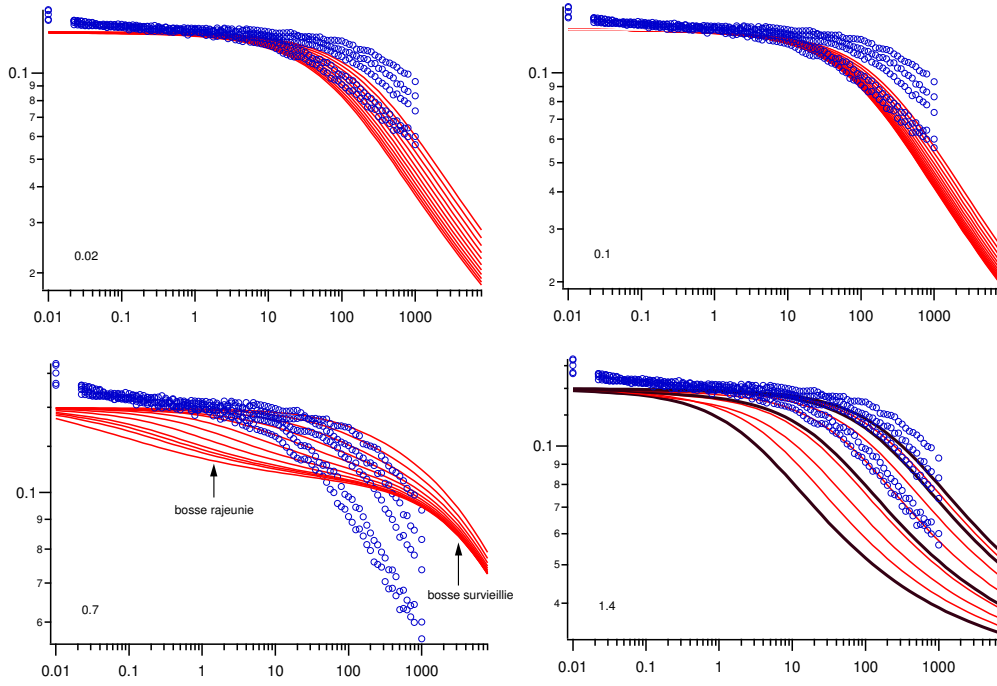


Fig. 7.2: Différents essais de fit pour un cisaillement de 2.9%. Les différentes amplitudes de cisaillement théoriques sont $\gamma_0^2 = 0.02, 0.1, 0.7, 1.4$. La présence d'une double bosse dans la fonction de distribution semble ne pas convenir quantitativement au changement de forme de la fonction de corrélation.

survieillie. Cette séparation en deux bosses ne semble pas bien décrire la réalité de la modification des temps de relaxation. Les courbes expérimentales traduisent plutôt un élargissement de la distribution. En ce sens l'effet du cisaillement semble plus proche d'une marche en température.

Nous avons donc essayé de fitter les courbes expérimentales par les courbes théoriques ayant subies une marche en température ΔT . Les résultats sont montrés figure 7.3. Les courbes en noir représentent les meilleurs fits des courbes expérimentales. Hélas, l'intervalle de temps entre chaque courbe théorique n'est pas proportionnel à l'intervalle de temps entre les courbes expérimentales. Même si l'accord est acceptable, il est sans doute un peu forcé.

De plus, pour la valeur $\gamma_0 = 5.9\%$ (qui est très proche de la limite de la zone vitreuse définie au paragraphe 3.1.5) nous ne trouvons pas de température fittant les courbes expérimentales. En conclusion, cet essai est peu probant.

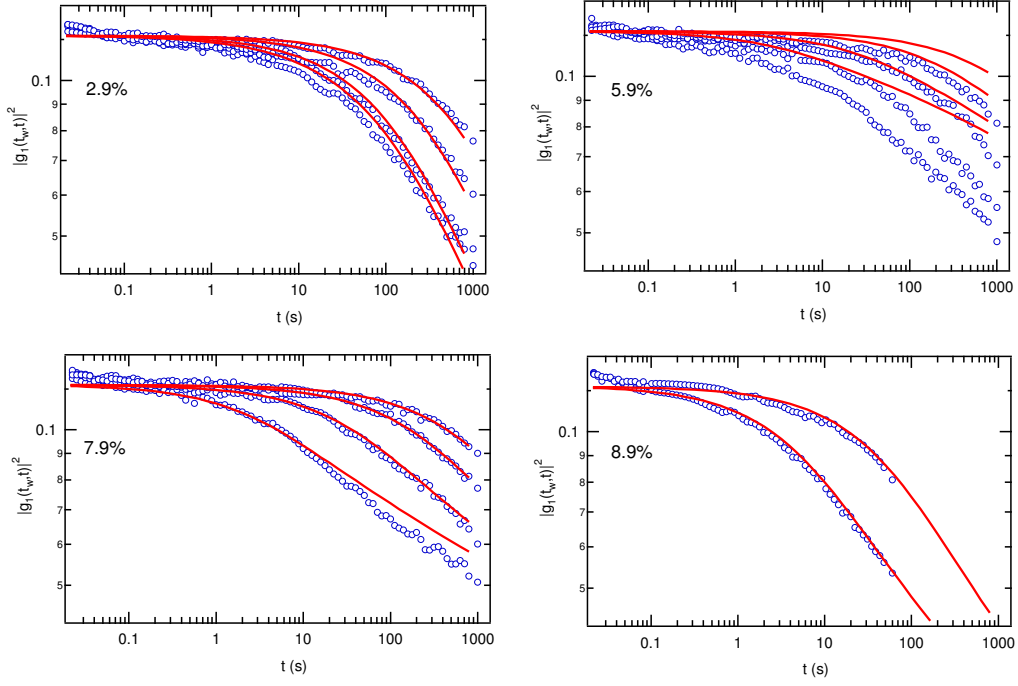


Fig. 7.3: Superposition Des faisceaux de courbes pour différentes amplitudes de cisaillement (2.9%, 5.9%, 7.9%, 8.9%) fittés par les courbes théoriques calculées pour un ΔT de resp 0.1, 3, 4.5, 6.2. Pour toutes les valeurs du cisaillement sauf pour 5.9% les fits semblent acceptables, pourtant le temps écoulé entre chaque courbes théoriques ne correspond pas au temps écoulé entre chaque courbes expérimentale. Le fit est donc forcé.

7.2.4 Conclusion

En dépit des nombreux échecs (attendus) de ces fits nous pouvons tirer les enseignements suivants.

Nous avons montré une possibilité pour calculer les fonctions de corrélation de l'intensité pour des mouvements ni diffusifs, ni balistiques, mais de réarrangements locaux. Ces réarrangements sont observés sur une échelle telle que l'on en voit la moyenne dans l'espace. Qui plus est, nous moyennons nos courbes sur 10 expériences, faisant ainsi disparaître toute possibilité d'observer le caractère intermittent de ces réarrangements [62].

Enfin la séparation en deux bosses des temps de relaxation prédite par le modèle SGR est sans doute trop importante par rapport à la réalité. Il semblerait en réalité que la distribution s'élargisse plus que ne se scinde.

Modifications du modèle SGR

Résumé

Le modèle SGR, se base sur certaines hypothèses, choisies pour être les plus simples possibles. Il tente une description phénoménologique des relaxations lentes par des processus activés. Nous nous proposons dans ce chapitre de modifier l'hypothèse concernant l'homogénéité de la constante de raideur locale. En effet il nous paraît plus physique de dire que pour une déformation suffisamment grande les particules sont forcées hors de leur cage, quelque soit leur énergie de piégeage. Aussi, supposons nous que la constante de raideur locale dépend de la profondeur du puits. Nous écrivons alors $k(E) = k_0 + \kappa E$. Les modifications qualitatives des comportements rhéologiques résultants sont assez surprenantes. La raison profonde de ces changements est la suivante: lorsque le système est cisailé, le taux de saut d'un niveau (E, l) est modifié de la façon suivante:

$$e^{-(\frac{E}{x})} \rightarrow e^{\frac{k_0 l^2}{2x}} e^{-(\frac{1}{x}(1 - \frac{1}{2}\kappa l^2)E)}$$

Ainsi le cisaillement agit à la fois comme un changement de niveau d'énergie via le terme k_0 et, comme un changement de température via le terme κ . L'amplitude de ce changement de température dépend du niveau l . La caractéristique majeure d'un tel changement est l'apparition d'un *cisaillement critique* $\gamma_c = \frac{2}{\kappa}$ pour lequel la "température" du cisaillement devient infinie. Il en résulte les conséquences suivantes:

- pour une amplitude finie de cisaillement, le système peut être entièrement rajeuni en un temps fini
- la rhéologie non linéaire prédite par le modèle est caractérisée par un changement de forme des fonctions de relaxation et non seulement par une translation suivant l'axe des temps. De plus contrairement au modèle SGR, le modèle modifié prédit un arrêt du vieillissement pour la rhéologie non linéaire.

Une autre prédiction du modèle SGRm concerne la gamme de cisaillements pour lesquels le système répond linéairement. Si dans le modèle SGR cette gamme est quasiment invariante avec l'âge du système, le modèle SGRm prédit au contraire qu'elle diminue avec t_w .

Enfin le module élastique instantané $G(t, t_w) = \langle k(E) \rangle$ est constant dans le cas du modèle SGR mais dépend logarithmiquement du temps d'attente dans le modèle SGRm: $G(t, t_w) = k_0 + \kappa \langle E \rangle \sim k_0 + \kappa \ln(t_w)$.

Dans une deuxième partie nous tentons de décrire le comportement des particules aux temps courts, c'est à dire à l'intérieur de la cage. Nous supposons que la bille est soumise à une force aléatoire et à une force de rappel due à l'élasticité de la cage. La constante de raideur locale dépend de la profondeur E du puits comme expliqué précédemment. En supposant l'indépendance des mouvements intra et inter cage nous pouvons calculer la fonction de corrélation de l'intensité lumineuse dans la limite de la DWS ¹.

¹ Pour ce faire nous utilisons l'hypothèse de factorisation développée au chapitre 7

Nous trouvons alors un mouvement diffusif des particules à temps très courts, une *distribution de temps de relaxation* vers une valeur au plateau qui dépend logarithmiquement du temps d'attente. Dans une telle approche la relaxation aux temps courts n'est donc pas mono exponentielle mais décrite par une distribution de temps, reliée aux temps de relaxation α et qui présente un léger vieillissement ($\propto \ln(t_w)$).

Nous montrons enfin, que selon les valeurs respectives de k_0 et κ , la valeur au plateau des fonctions de corrélation ainsi que la pente des ces plateaux peut soit, évoluer au cours du temps, soit rester constante.

8.1 Modification des hypothèses

La prise en compte du cisaillement macroscopique dans le modèle SGR se base sur différentes hypothèses:

1. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est homogène dans tout l'échantillon.
 2. Le cisaillement local modifie l'énergie d'activation d'une quantité $\frac{1}{2}kl^2$. $E \rightarrow E - \frac{1}{2}kl^2$
 3. Chaque saut ramène le cisaillement local à zero: $l = 0$.
 4. La contrainte globale est la somme des contraintes locales: $\sigma = \int k.l.P(E, l, t)dEdl$
 5. La raideur k de chaque piège est constante dans tout l'échantillon.
- L'hypothèse (1) est une hypothèse forte sur le type de cisaillement possible au sein du matériau. Elle interdit toute localisation de la contrainte ou du cisaillement (shear banding). Elle correspond aussi à l'hypothèse la plus simple en l'absence de toute notion spatiale.
 - L'hypothèse (2) est un choix qui s'inspire du décalage des niveaux d'énergie dans un système magnétique sous champ (verre de spin par exemple). Nous conserverons une telle prise en compte du cisaillement.
 - hypothèse (3). On peut montrer que le comportement du modèle reste inchangé si l'on suppose qu'à chaque saut, seule une partie aléatoire de la contrainte locale est relâchée. L'écriture des fonctions de relaxation s'en trouve compliquée sans pour autant modifier la physique sous jacente.
 - Cette hypothèse (4) a été discutée en détail dans [78, 82]. Elle revient à considérer le système comme une série de ressorts en parallèle. Nous conserverons cette hypothèse, tout en sachant qu'elle pose des difficultés dans l'optique d'une interprétation quantitative des résultats.
 - hypothèse (5). La constante k peut être choisie aléatoirement parmi une distribution fixe sans changer les prédictions du modèle [71]. Nous voulons modifier cette hypothèse de la façon suivante. Il nous paraît naturel de dire que les cages les plus profondes sont aussi les cages les plus rigides. Autrement dit que les configurations les plus stables sont aussi les configurations les plus difficilement déformables. Nous proposons d'écrire la raideur locale d'un puits de profondeur E :

$$k(E) = k_0 + \kappa E$$

Les autres hypothèses restant inchangées nous nous proposons d'examiner les changements de comportement qualitatif entre le modèle SGR classique et le modèle modifié (SGRm).

Tous les changements observés vont provenir du fait suivant: dans le modèle SGR la probabilité de saut par unité de temps est modifiée par le cisaillement de la façon:

$$e^{-\left(\frac{E}{x}\right)} \rightarrow e^{\frac{kl^2}{2x}} e^{-\left(\frac{E}{x}\right)}$$

Dans le cas du modèle SGRm cette influence du cisaillement sur la dynamique de saut s'écrit à présent:

$$e^{-\left(\frac{E}{x}\right)} \rightarrow e^{\frac{kl^2}{2x}} e^{-\left(\frac{1-\frac{1}{2}\kappa l^2}{x}\right)E}$$

Le cisaillement agit donc à la fois comme un décalage des niveaux d'énergie et comme un changement de température.

8.2 Existence d'une réponse linéaire

Une des questions qui se pose pour les systèmes vitreux est l'existence d'une gamme de cisaillement pour laquelle la réponse est linéaire et si cette gamme existe, comment varie-t-elle avec le temps d'attente t_w . L'existence d'une telle zone et son étude sont rarement testées expérimentalement. Le modèle SGR, lui, possède une gamme de cisaillement pour laquelle la réponse est linéaire.

8.2.1 Modèle SGR

Supposons que juste avant d'appliquer la marche de cisaillement tout le stress résiduel du milieu ait relaxé. On a alors :

$$P(E, l, t_w) = P(E, 0, t) \delta l$$

Le module de relaxation s'écrit alors:

$$G(t, t_w) = k \int P(E, 0, t_w) e^{-(t * \exp[-\frac{E-1/2k\gamma_0^2}{x}])} dE$$

Plaçons nous dans le cas où le cisaillement vérifie la condition

$$\frac{k\gamma_0^2}{x} \ll 1 \quad (8.1)$$

On a alors:

$$e^{-(t * \exp[-\frac{E-1/2k\gamma_0^2}{x}])} = e^{-(t * \exp[-\frac{E}{x}])} \cdot e^{(\frac{1}{2x} k\gamma_0^2 \cdot t * \exp[-\frac{E}{x}])}$$

Si on est expérimentalement capable de mesurer G sur une gamme de temps $t \in [0, t_{max}]$, la condition nécessaire pour avoir une réponse linéaire est donc:

$$\frac{k\gamma_0^2}{x} \cdot t_{max} * \exp[-\frac{E}{x}] \ll 1$$

soit

$$\gamma_0 \ll \left(\frac{x \cdot \exp[\frac{E}{x}]}{k \cdot t_{max}} \right)^{1/2}$$

Afin d'évaluer l'évolution de la zone linéaire avec t_w on peut se fixer comme critère:

$$\gamma_0 \ll \left(\frac{x \cdot \langle \exp[\frac{E}{x}] \rangle}{k \cdot t_{max}} \right)^{1/2} \propto \left(\frac{x}{k} \frac{t_w}{t_{max}} \right)^{1/2}$$

car la valeur du temps de relaxation moyen $\langle \exp[\frac{E}{x}] \rangle$ varie comme le temps d'attente t_w en régime asymptotique.

Cette conclusion montre que dans le modèle SGR la plage de linéarité **augmente** avec le temps d'attente pour une gamme de mesure fixée. Cependant la condition 8.1 impose une borne supérieure fixée à la plage de linéarité. On voit aussi que cette plage dépend de la gamme de temps pendant laquelle les mesures sont effectuées. Ceci est réminiscent des problèmes rencontrés lors de l'établissement d'un temps effectif et est intrinsèquement lié à la description en terme de distribution large de temps de relaxations.

8.2.2 Modèle SGRm

Le calcul est similaire en remplaçant k par $k(E)$. La condition 8.1 s'écrit alors:

$$\frac{1}{2} \frac{k_0}{\gamma_0^2} x + \frac{1}{2} \frac{\kappa \cdot E}{\gamma_0^2} x \ll 1$$

Or $\langle E \rangle$ varie comme $\ln[t_w]$ donc le développement au premier ordre n'est valable dans la limite des grands t_w que pour:

$$\gamma_0 \ll \left(\frac{x}{\kappa \cdot \ln[t_w]} \right)^{1/2}$$

Ainsi la zone de linéarité ne peut que se **réduire** avec le temps d'attente t_w .

8.3 Module élastique instantané.

En conservant (sans perte de généralité) l'hypothèse que tout le stress résiduel de l'échantillon est nul lors de l'application de la marche de cisaillement γ_0 , on peut écrire:

$$G(0, t_w) = \frac{1}{\gamma_0} \int k(E) \cdot l \cdot P(E, l, t_w) dE dl$$

Pour le modèle SGR cette expression s'écrit:

$$G(0, t_w) = k \int P(E, 0, t_w) dE = k$$

Le module élastique instantané $G(0, t_w)$ est donc la constante de raideur locale. Il est constant dans le temps.

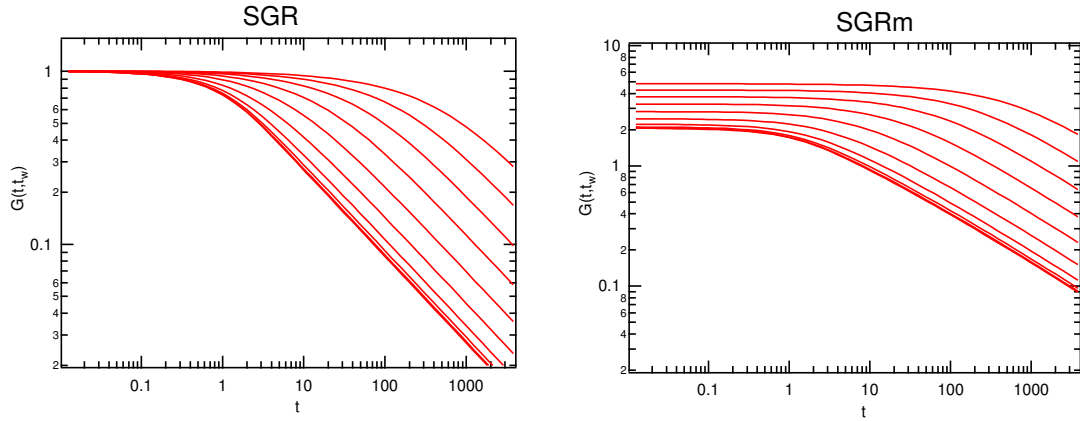


Fig. 8.1: Relaxation du module élastique calculée à partir du modèle SGR (figure (a)) et SGRm (figure (b)). On note dans les deux cas le vieillissement de ce module. Pour le modèle SGRm on voit apparaître en plus une dérive du module instantané non présente dans le modèle SGR. Cette dérive interdit une bonne remise à l'échelle par une simple remise à l'échelle des temps.

A l'opposé le modèle SGRm donne:

$$G(0, t_w) = k_0 \int P(E, 0, t_w) dE + \kappa \int E.P(E, 0, t_w) dE = k_0 + \kappa \langle E \rangle$$

$G(0, t_w)$ est donc la valeur moyenne des raideurs locales. Or, en régime asymptotique, $\langle E \rangle$ varie comme $\ln[t_w]$. Le module élastique instantané évolue donc comme le log du temps d'attente. Selon les valeurs relatives de k_0 , de κ et de la gamme de temps d'attente observé, ce changement de comportement qualitatif peut apparaître, soit comme une correction au comportement SGR (cas où $k_0 \gg \kappa \ln[t_w]$), soit comme le comportement dominant (cas où $k_0 \ll \kappa \ln[t_w]$).

remarque théorique: La dérive logarithmique du module instantané interdit toute remise à l'échelle aux temps courts par une simple translation temporelle comme le montre la figure 8.1. Ceci est une différence qualitative importante avec le modèle SGR.

remarque expérimentale: La mesure du module instantané est très difficile expérimentalement parlant. En effet, les rhéomètres possèdent en général un temps de montée t_{min} non nul. En conséquence, la première valeur mesurable de la fonction de relaxation est de l'ordre de $G(t_{min})$.

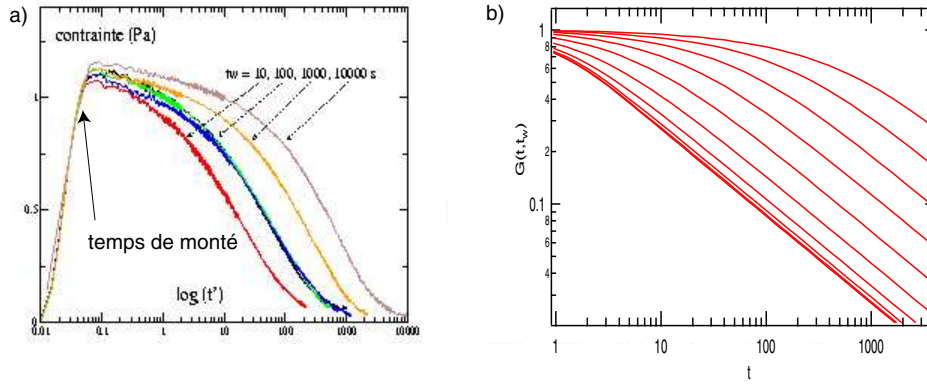


Fig. 8.2: a) Module de relaxation mesuré sur une solution concentrée de billes de silice. Remarque le temps de monter de l'appareil aux temps courts. b) Module de relaxation calculé à partir du modèle SGR. L'axe des temps a volontairement été tronqué à $t_{min} = 1s$. On a alors l'impression d'une dérive de la valeur du module à l'origine. Cette dérive est un simple effet d'une gamme de temps d'observation finis.

Or si l'on tronque les temps courts, le module de relaxation, même pour le modèle SGR présente une dérive logarithmique. C'est ce que montre la figure 8.2. Ceci est confirmé par la dérive logarithmique du module élastique à une fréquence donnée: $G(\omega, t_w)$ ([72]). Ce comportement rend bien compte du comportement observé récemment pour la rhéologie des suspensions concentrées de silice (cf fig 1.4). En conclusion la modification du modèle conduit à une "vraie" dérive du module instantané, mais les expériences que nous connaissons tendent plutôt à montrer une dérive apparente du module due à la troncature des temps d'observation courts.

8.4 Similitude cisaillement-température.

Plaçons nous à nouveau dans les conditions où avant toute perturbation la contrainte résiduelle est nulle. Les seuls niveaux peuplés sont les niveaux $l=0$. Considérons une marche de cisaillement γ_0 . juste après la

marche, seul le niveau $l = \gamma_0$ est peuplé. La dynamique de saut de ces particules est alors modifiée d'un facteur $e^{\frac{1}{2}kl^2}$ dans le modèle SGR (cf §8.1). Cette modification n'intervient que pour le niveau $l = \gamma_0$. La dynamique du niveau $l = 0$, qui se repeuple à cause de la relaxation de contrainte, est, elle, inchangée. Si l'on s'intéresse par exemple à l'observable $G(t, t_w)$, qui ne fait intervenir que le niveau $l = \gamma_0$, alors l'échelle de temps entre chaque saut est multipliée par le facteur $e^{\frac{1}{2}kl^2}$. Les fonctions de relaxation sont donc simplement décalées sur une échelle logarithmique par l'application d'un cisaillement. Cet effet non linéaire a été étudié en premier par Sollich et est illustré par la figure 8.3.

Cependant, si l'on s'intéresse maintenant à une autre observable, $C(t, t_w)$ par exemple, qui fait intervenir l'ensemble des niveaux l , l'application du cisaillement ne fait pas que décaler la fonction de corrélation, elle en modifie aussi la forme. Cette modification a été abondamment illustrée par le vieillissement (cf paragraphes 6.1.3 et 6.2.2).

Dans le cas du modèle SGRm, les conclusions sont similaires mais appellent pourtant quelques remarques. Par soucis de simplicité et pour montrer les différences avec le modèles SGR nous nous plaçons dans le cas où $k_0 = 0$.

Dans le cas d'une marche de cisaillement, la dynamique de saut du niveau $l = \gamma_0$ est modifiée:

$$e^{-\frac{E}{x}} \rightarrow e^{-\frac{1 - \frac{1}{2}\kappa\gamma_0^2}{x}E}$$

Cependant celle du niveau $l = 0$ reste inchangée. A nouveau, si l'on s'intéresse au module de relaxation qui ne fait intervenir que le niveau $l = \gamma_0$, le module de relaxation non linéaire est la même que le module de relaxation linéaire obtenu par une élévation de température concomitante à la marche de cisaillement. La température équivalente s'écrit $x(\gamma_0) = \frac{x}{(1 - \frac{1}{2}\kappa\gamma_0^2)}$. Dans ce cas précis le cisaillement agit comme un changement de température. Il s'ensuit donc une modification de la forme des fonctions de relaxation comme illustré par la figure 8.3.

Cependant pour des histoires de cisaillement plus compliquées comme un cisaillement sinusoïdal (cf partie expérimentale) qui fait intervenir tous les niveaux $-\gamma_0 < l < \gamma_0$ ou pour des observables qui font intervenir plusieurs niveaux l (par exemple $C(t, t_w)$) le cisaillement agit comme une modification de température propre à chaque niveaux et ne peut donc pas être globalement pris en compte comme une température effective.

Nous pensons qu'il y a là une conclusion intéressante du point de vu expérimental: le cisaillement pourrait être similaire à un changement de température pour certaines observables et non pour d'autres. De plus le comportement des fonctions de relaxation non linéaire est qualitativement très différent entre les deux modèles.

8.5 Module de relaxation en régime non linéaire.

Comme nous venons de le voir le module de relaxation non linéaire dans le cas du modèle SGR est identique au module linéaire avec une simple modification de l'échelle de temps.

Dans le cas du modèle SGRm la situation est différente puisque le module non linéaire est semblable, à une modification de l'échelle de temps près, au module de relaxation linéaire à une autre température. Or dans le régime $t \gg t_w$ les modules décroissent comme $\left(\frac{t}{t_w}\right)^x$. Pour SGRm, l'effet non linéaire du cisaillement conduit donc à un changement de pente logarithmique des modules. Cet effet est illustré figure 8.3. On voit ici une différence qualitative remarquable qui pourrait se tester expérimentalement. Remarquons cependant que la valeur du module élastique instantané est la même en régime linéaire et non linéaire.

Un second effet de cette similitude cisaillement-température est que l'application d'une marche de cisaillement de forte amplitude "tue" instantanément le vieillissement. Ce phénomène est montré figure 8.4(a). On calcul $G(t, t_w, \gamma_0)$ dans le régime linéaire mais aussi dans le régime fortement non linéaire pour différents t_w . En régime linéaire ($\gamma_0 = 0.02$), on observe du vieillissement classique alors que dans

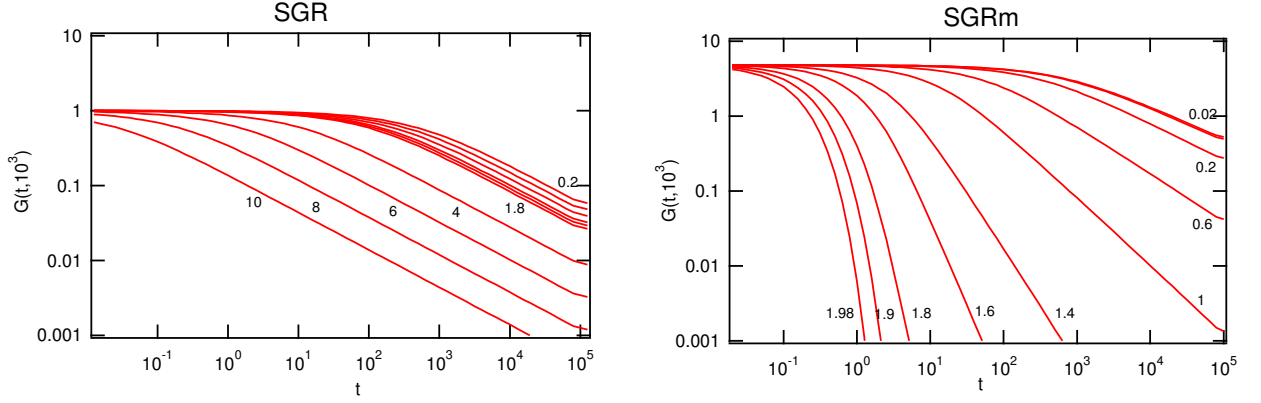


Fig. 8.3: Module de relaxation non linéaire calculés pour les deux modèles 100s après la trempe. Les amplitudes utilisées sont indiquées sur les graphes. Pour le modèle SGR, l'effet de non linéarité se traduit par un changement d'échelle de temps comme le montre le décalage des courbes en échelle logarithmique. La forme de la relaxation est inchangée. Le modèle SGRm calculé ici avec $k_0 = 0$ prédit lui un changement de forme de courbe équivalent à celui occasionner par à un changement de température.

le régime non linéaire, seule la valeur instantanée du module vieillit alors que la relaxation elle est quasi indépendante de t_w . Afin de rendre plus quantitative cette constatation nous avons normalisé les modules de relaxation: $\frac{G(t, t_w, \gamma_0)}{G(0, t_w, \gamma_0)}$, puis nous les avons remis à l'échelle en fonction du facteur $\frac{t}{t_w}$. Les remises à l'échelle ne sont pas parfaites mais suffisamment bonnes au vu des courbes expérimentales typiques. La dépendance de μ en fonction de l'amplitude de cisaillement est donnée par la figure 8.4(b).

Nous ne connaissons aucune étude expérimentale de cet effet. Nous voudrions faire remarquer ici que l'on trouve dans la littérature des courbes ressemblant à la figure 8.4(b). Cependant elles sont tracées pour la remise à l'échelle de la complaisance et non du module élastique. Or, en régime non linéaire, ces deux quantités peuvent avoir des comportements très différents.

8.6 Existence d'un cisaillement critique.

Au chapitre 6.2.2.4 nous avons fait la remarque qu'il était impossible de rajeunir totalement le système en appliquant une perturbation finie pendant un temps fini. Dans le modèle SGRm la situation est modifiée. En effet, il existe un cisaillement critique $\gamma_c = \left(\frac{2}{\kappa}\right)^{1/2}$ tel que la température associée à ce cisaillement $x(\gamma_c) = \frac{x}{1-1/2\kappa\gamma_c^2}$ soit infinie. Pour un cisaillement sinusoïdal d'amplitude γ_c il suffit donc d'une seule période pour être assuré que toutes les particules ont sauté au moins une fois hors de leur puits.

Supposons maintenant que la température x du modèle soit très proche de zéro. Le modèle SGR prévoit une rhéologie non linéaire des systèmes "quasi-athermaux", presque dépourvue de toute relaxation. Le modèle SGRm, quant à lui, montre que pour un cisaillement d'amplitude proche de γ_c les systèmes très froids retrouvent une rhéologie semblable à celle des systèmes thermiques.

La modification de cette hypothèse a donc des conséquences fortes sur la rhéologie décrite par ce genre de modèle. Jusqu'à présent nous ne nous sommes intéressé qu'aux modifications de comportement du module de relaxation. Voyons-en maintenant les conséquences sur les fonctions de corrélation.

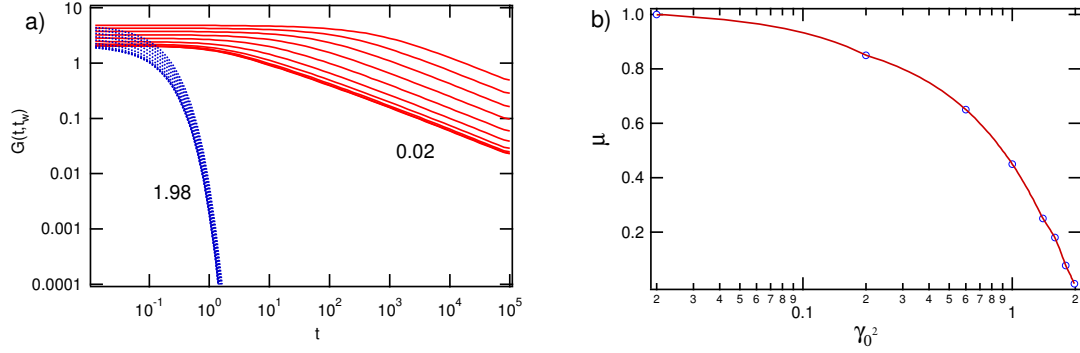


Fig. 8.4: a) Module de relaxation linéaire (trait plein) et non linéaire (pointillé) calculés pour le modèle SGRm à différents t_w . La valeur instantanée est la même en régime linéaire et non linéaire. Le vieillissement, lui, est progressivement tué pour des amplitudes de cisaillement croissantes. b) exposant de vieillissement en fonction de l'amplitude γ_0^2 . On voit que le vieillissement est totalement tué pour $\gamma_0^2 = \gamma_c^2 = 2$, ce qui correspond à une température infinie.

8.7 Fonctions de corrélation, inclusion des temps courts

Le modèle SGR ne s'intéresse qu'aux mouvements des particules dans la limite des temps longs, c'est à dire des relaxations résultant de l'"ouverture" des cages. Nous voulons maintenant inclure des mouvements aux temps courts qui correspondent aux mouvements des particules à l'intérieur d'une même cage. Pour ce faire nous supposons que le mouvement intra-cage est parfaitement décorrélé du mouvement dû aux sauts thermiquement activés. Ceci est une hypothèse forte qui est contradictoire avec par exemple les hypothèses de la théorie de Couplage de Modes où les mouvements à temps courts et à temps longs résultent de la même équation du mouvement. Nous supposons que sur des distances inférieures à la taille de la cage le mouvement des particules obéit à une équation de Langevin:

$$m\ddot{r} = -6\pi\eta a\dot{r} - k(E)r + f(t)$$

où $f(t)$ est une force aléatoire et a le rayon de la particule. Cette hypothèse est similaire à celle faite en microrhéologie où le module élastique macroscopique d'un matériau peut être mesuré, sans paramètres ajustables, par la valeur au plateau du déplacement quadratique moyen de microtraceurs piégés dans le milieu.

Pour un puits de profondeur E , le $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$ est donc:

$$\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle_E = 6 \cdot \frac{x}{k_0 + \kappa E} \left(1 - \exp\left[-\frac{k_0 + \kappa E}{6\pi\eta a} \cdot t\right] \right)$$

Ainsi pour l'ensemble de l'échantillon on peut écrire:

$$\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle = 6 \cdot \int \frac{x}{k_0 + \kappa E} \left(1 - \exp\left[-\frac{k_0 + \kappa E}{6\pi\eta a} \cdot t\right] \right) P(E, t_w) dE$$

Dans la limite des temps très courts cette équation se réduit à :

$$\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle = 6 \cdot \frac{x}{6\pi\eta a} \cdot t$$

On retrouve donc un comportement diffusif compatible avec nombre d'observations expérimentales en diffusion de la lumière ou en particules tracking.

La valeur asymptotique du carré de ce déplacement à temps courts est donnée par:

$$\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle_\infty = 6 \int \frac{x}{k_0 + \kappa E} P(E, t_w) dE$$

Elle dépend donc de t_w . Comme $\langle E \rangle \propto \ln(t_w)$ en régime asymptotique, la valeur au plateau du déplacement quadratique varie donc comme $\frac{1}{\ln t_w}$. La remarque que nous avons faite à propos de la dérive logarithmique de la valeur instantanée du module élastique s'applique aussi ici: selon que $\kappa \ll k_0$ ou $\kappa \gg k_0$ cette dérive est une correction à une valeur constante ou une caractéristique dominante de la phénoménologie.

L'expression du déplacement quadratique montre de plus que l'approche à la valeur asymptotique n'est pas mono exponentielle comme cela serait le cas dans le modèle SGR ($\kappa = 0$), mais possède tout une distribution de temps de relaxations. Cette distribution évolue elle aussi avec le temps mais comme $\ln t_w$ alors que le vieillissement de la distribution α varie comme t_w . Aussi le vieillissement des temps courts est-il négligeable devant celui des temps longs.

Avec l'hypothèse du chapitre 7, on peut, alors calculer la fonction de corrélation de l'intensité en DWS en écrivant:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \int P(s) e^{\left(\frac{1}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle + A \ln[C(t, t + t_w)] \right) \frac{s}{l^2}} ds$$

où A est un facteur géométrique. En utilisant les formules classiques de DWS on calcule les fonctions de corrélation pour différentes géométries et différentes valeurs relatives de k_0 et κ .

8.7.1 $k_0 \gg \kappa$

Dans cette partie nous nous intéressons au cas où la dérive logarithmique n'est qu'une correction au module de cisailment. Nous prenons les valeurs suivantes: $k_0 = 3000$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 1$. La figure 8.5

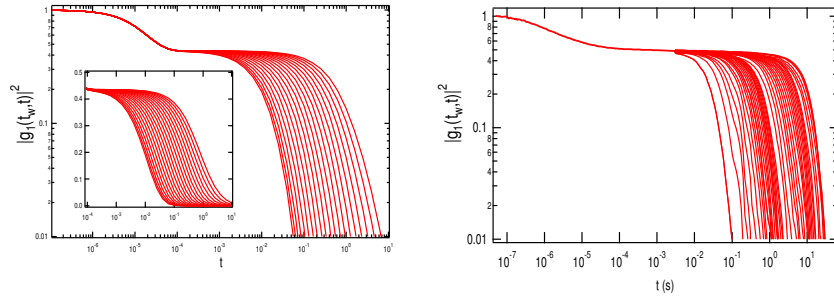


Fig. 8.5: a) Fonction de corrélation de l'intensité calculée à partir du modèle SGRm pour les valeurs $k_0 = 3000$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 1$. La géométrie est la géométrie transmise. L'insert montre les mêmes courbes en représentation linéaire. b) Fonction de corrélation expérimentale pour un verre colloïdal à 52%. L'accord qualitatif est excellent.

montre les résultats obtenus pour différents t_w en géométrie transmise. On remarque les caractéristiques suivantes: la valeur du plateau ne varie pas ou peu avec le temps; la décroissance à temps courts ne possède qu'un seul temps de caractéristique: $\frac{6\pi\eta a}{k_0}$.

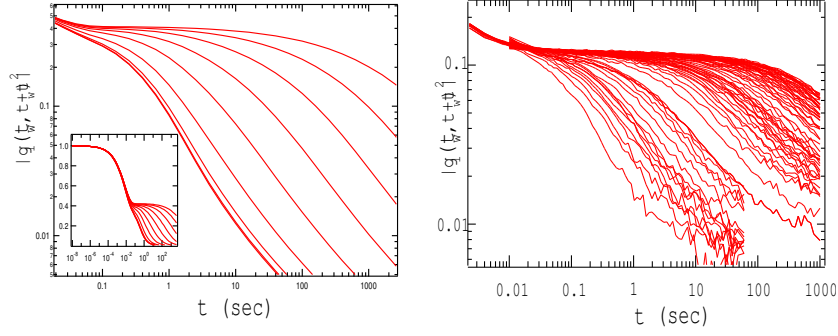


Fig. 8.6: a) Fonction de corrélation de l'intensité calculée à partir du modèle SGRm pour les valeurs $k_0 = 30$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 1$. La géométrie est la géométrie back. L'insert montre les mêmes courbes en représentation log. b) Fonction de corrélation expérimentale pour un verre colloïdal à 50%. L'accord qualitatif est excellent.

On constate une grande similitude de comportement avec les courbes expérimentales obtenues pour une concentration de 52%.

Pour des valeurs: $k_0 = 30$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 1$, le comportement est légèrement différent: comme le montre la figure 8.6. On voit apparaître un léger vieillissement des temps courts ainsi qu'une dérive de la hauteur du plateau. Qui plus est, celui-ci présente une légère pente qui évolue dans le temps. Celle-ci est due au cross over entre les mouvements à temps courts et les mouvements à temps longs. Ce comportement est très similaire à celui observé sur notre verre à 50%.

Il existe d'autres systèmes pour lesquels la hauteur du pseudo plateau varie beaucoup avec l'âge. Ce comportement peut être décrit dans la limite suivante.

8.7.2 $k_0 \ll \kappa$

Nous prenons maintenant les valeurs : $k_0 = 0$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 0.1$. La valeur au plateau est maintenant directement proportionnelle à $\langle \frac{1}{E} \rangle$ et croît donc rapidement comme le montre la figure 8.7.

Les temps courts présentent un vieillissement logarithmique. Les résultats obtenus ici sont comparés avec ceux obtenus pour une prise lente d'un gel de particules de polystyrène agrégées. La comparaison n'est que qualitative car les fonctions g expérimentales présentent une décroissance plus rapide que les fonctions calculées.

8.8 Critiques et Conclusion

En conclusion, la modification de l'hypothèse sur la constante de raideur locale entraîne nombre de changements qualitatifs des comportements rhéologiques: apparition d'un cisaillement critique, similitude température -cisaillement renforcée, dérive des modules instantanés. En dépit de toutes ces modifications les conclusions sur le survieissement demeurent inchangées. Le modèle SGRm présente lui aussi une séparation en deux bosses de la distribution des temps de relaxation sous l'effet d'un cisaillement oscillant. Le survieissement semble donc être un phénomène "robuste", peu dépendant des détails du modèle.

Nous voudrions enfin commenter l'hypothèse de proportionnalité du module élastique avec la profondeur des puits.

- Nous avons choisi d'écrire $k(E) = k_0 + \kappa E$. Nous aurions pu choisir une autre puissance de E . Pour des puissances plus grandes que 1 les changements de comportements décrits ici demeurent. En revanche

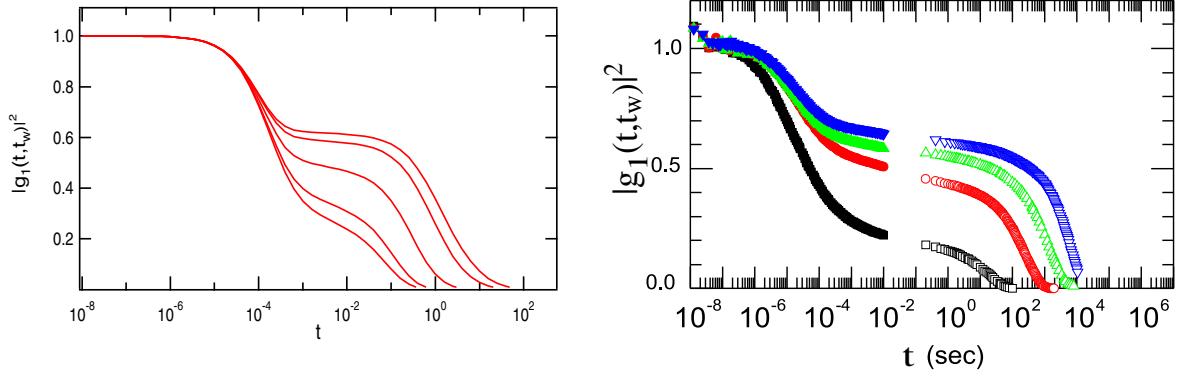


Fig. 8.7: a) Fonction de corrélation de l'intensité calculée à partir du modèle SGRm pour les valeurs $k_0 = 0$ $\kappa = 1$, $6\pi\eta a = 0.1$. La géométrie est la géométrie transmise. La valeur du pseudo plateau croît avec le temps alors que sa pente diminue. b) Fonction de corrélation expérimentale pour un gel de particules de polystyrène agrégées (cf fig 3.6)[62].

pour des puissances plus petites que 1, la similitude cisaillement-température, n'est plus valable et il n'existe plus de cisaillement critique.

- Le fait d'introduire une constante de raideur qui varie avec la profondeur du puits a comme base sous jacente l'hypothèse que les zones les plus stables sont aussi les plus rigides. Nous incluons donc de façon grossière des hétérogénéités spatiales de module élastique. Une telle hypothèse n'est pas entièrement compatible avec un taux de cisaillement homogène.
- Enfin nous voudrions faire remarquer que cette modification présente de grandes similarités avec les hypothèses de modification de la dynamique des verres de spins par un champ magnétique constant telles que présentées dans la référence [77]. Les conclusions trouvées ici peuvent donc facilement se transposer à l'étude de ces systèmes sous champ.

Expériences d'échos, dynamique forcée

Résumé

TOUT au long de ce travail la stratégie de caractérisation du système consistait à le préparer par cisaillement dans un "état" donné puis à étudier son évolution libre après arrêt du forçage. Nous consacrons maintenant ce dernier chapitre à l'observation de la dynamique **sous** cisaillement, c'est à dire à l'évolution de la dynamique forcée du système. Les fonctions de corrélation de l'intensité sont maintenant mesurées sous cisaillement oscillant. Cette technique a déjà été appliquée à des émulsions denses [80], des mousses [83], des verres et des gels colloïdaux [84, 85]. Cependant nous adaptons la technique déjà existante à l'emploi d'une caméra CCD ¹ et nous montrons qu'elle permet alors de suivre les modifications des lois de vieillissement pour les systèmes forcés.

La forme typique des fonctions de corrélation sous de telles conditions expérimentales est donnée par la figure 9.1. Elle est constituée d'une série de pics de corrélation correspondant au retour cyclique des diffuseurs près de leur position de référence.

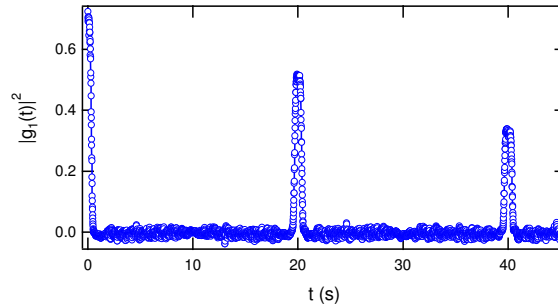


Fig. 9.1: Forme caractéristique de la fonction de corrélation sous cisaillement. On voit apparaître toutes les périodes de cisaillement, une série d'échos . Cette fonction a été mesurée sur notre verre colloïdal en géométrie transmise.

On définit alors une fonction de corrélation : $g_1^{en}(n.T, (n+p).T)$ qui est constituée des valeurs des sommets des échos, le cycle numéro n ayant été pris comme référence. T est la période de l'oscillation.

¹ plutôt que d'une fibre optique

Les principaux résultats expérimentaux sont les suivants:

Le cisaillement oscillant n'arrête pas le vieillissement. Au contraire, les courbes $g_1^{e_n}(n.T, (n+p).T)$ semblent se remettre à l'échelle suivant la loi $\frac{1}{t_w^\mu}$ avec $\mu > 1$. Ce résultat est en accord avec le modèle SGR. Celui-ci prévoit en effet une croissance de cet exposant avec l'amplitude de cisaillement. Le modèle SGRm, lui, prévoit une évolution non monotone de l'exposant de vieillissement. Ces deux prédictions sont en cours de validation expérimentale grâce à une étude systématique du comportement des matériaux pour différentes amplitudes de cisaillement.

Nous montrons aussi que la dynamique après cessation du cisaillement est plus lente que la dynamique forcée ce qui constitue une différence fondamentale avec les sauts thermiques en température dans les verres de spin pour lesquels la diminution de température entraîne une reprise de la dynamique microscopique. Ceci est la preuve que le cisaillement n'est pas sensible à une organisation hiérarchique (si elle existe) de l'espace des phases.

Enfin une dernière partie de ce chapitre est une étude préliminaire de la disymétrisation des échos. Nous montrons qu'en déphasant l'acquisition et le cisaillement la fonction $g_1(t)$ présente un dédoublement des échos. Dans certains cas échos et contre échos présentent une nette disymétrie. Nous tentons d'expliquer ce phénomène en modélisant l'effet des hétérogénéités spatiales de propriétés rhéologiques par un déphasage local du mouvement des particules entre elles. Nous montrons que dans une telle approche la disymétrie des échos est reliée à la variance du déphasage.

————— o —————

9.1 Technique expérimentale et calibrations

9.1.1 Résolution temporelle

La technique d'échos de position a été mise au point par Hébraud *et al* dans le cadre d'émulsions concentrées. Ces auteurs ont montré que l'on pouvait mesurer et calculer les fonctions $g_1(t)$ pour un écoulement périodique. A chaque période de cisaillement les diffuseurs retournent approximativement à leur position de référence. La fonction de corrélation présente alors un pic (écho) dont l'amplitude dépend du degré de réversibilité des mouvements des diffuseurs. La physique régissant la forme du pic et sa hauteur dépend des systèmes comme le montre la variété d'interprétations que l'on trouve dans la littérature: existence de poches locales de mouvements [80] irréversibles, nombre moyen de réarrangements [86], irréversibilité moyenne du mouvement des particules [84]. Dans toutes ces expériences la technique d'acquisition utilisée est la technique classique (Photomultiplicateur et corrélateur multi τ). Les différents canaux du corrélateur sont réglés de façon à obtenir une bonne définition des pics. Les fréquences typiques d'étude sont de l'ordre de 100 Hz. La fonction de corrélation est mesurée en moyennant dans le temps l'intensité lumineuse. Du fait de ce moyennage, la mesure ne peut être effectuée qu'en régime stationnaire. On peut alors montrer que la fonction de corrélation s'écrit:

$$|g_1(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left| \int_s P(s) \exp^{-\frac{1}{15}(k_0 l^* [\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi})])^2 \frac{s}{l^*}} ds \right|^2 d\bar{\phi}$$

où la moyenne sur la phase $\bar{\phi}$ correspond à la moyenne temporelle sur les instants initiaux.

La caméra CCD permet d'effectuer ce genre de mesure sans nécessiter de moyenne temporelle. On peut donc de nouveau définir une fonction à deux temps qui s'écrit:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \int_s P(s) \exp^{-\frac{1}{15}(k_0 l^* [\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi})])^2 \frac{s}{l^*}} ds$$

La phase $\bar{\phi}$ correspond à la quantité $\omega.t_w$ et est choisie par l'expérimentateur. Cela nous permet entre autre de regarder l'évolution de cette fonction de corrélation en régime non stationnaire.

9.1.2 Influence de la phase $\bar{\phi}$

Comme le montre la figure 9.2 la première nouveauté expérimentale résultant de l'utilisation d'une caméra est le dédoublement des échos de position pour une phase $\bar{\phi}$ quelconque. On trouve donc non seulement des échos toutes les périodes $t = \frac{2k\pi}{\omega}$ mais il apparaît aussi des contre-échos aux instants $t = \frac{\pi - 2\bar{\phi}}{\omega} + \frac{2k\pi}{\omega}$.

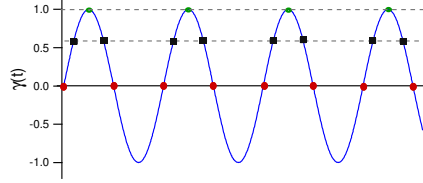


Fig. 9.2: Représentation schématique du cisaillement. Selon la phase $\bar{\phi}$ choisie on voit que l'on peut avoir 1 ($\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$ (O)) ou 2 ($\bar{\phi} = 0$ (●), $\bar{\phi} = \frac{\pi}{4}$ (■))

Afin de supprimer ces contre-échos on choisit $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$.

Il existe une autre raison pour laquelle le choix de $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$ est judicieux. Le temps d'intégration de la caméra ($\sim \frac{1}{500} s$) est très élevé devant celui du PM ($\sim 10^{-9} s$). De ce fait une bonne définition du pic ne peut être obtenue que pour des fréquences d'oscillation faible ($\sim 0.1 Hz$). La définition du pic est encore optimisée si l'on place la référence à un instant où la dérivée du cisaillement est nulle (cf figure 9.3). Ceci est justement le cas pour $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$.

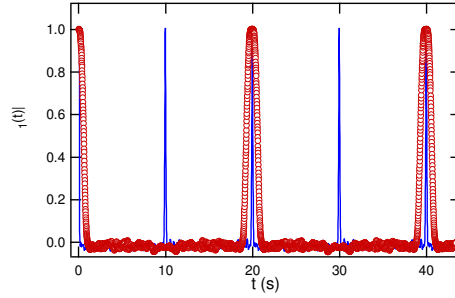


Fig. 9.3: Fonctions de corrélation sous cisaillement pour un gel de gélatine avec traceurs. La fréquence utilisée est 0.1Hz. Pour une phase $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$ (○), on voit que la fonction présente un écho toutes les périodes. Pour une phase $\bar{\phi} = 0$ (trait plein), il y a doublement de la fréquence. Notons aussi que la forme et la largeur des échos dépendent considérablement de $\bar{\phi}$.

Remarquons enfin que la linéarisation de $\sin(\omega t + \bar{\phi})$ autour de $t=0$ montre que la largeur de l'écho varie comme γ_0 pour $\bar{\phi} = 0$ mais comme $\sqrt{\gamma_0}$ pour $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$. Cette propriété de remise à l'échelle des pics avec l'amplitude de cisaillement pour les différentes phases, permet de s'assurer du non glissement du système aux parois.

9.1.3 Décorrélation spontanée

Supposons que le mouvement des diffuseurs soit parfaitement réversible mais qu'il existe une décorrélation spontanée du signal due par exemple à une diffusion brownienne. Alors la hauteur des échos suit la courbe de décorrélation en l'absence de cisaillement comme le montre la figure 9.4.

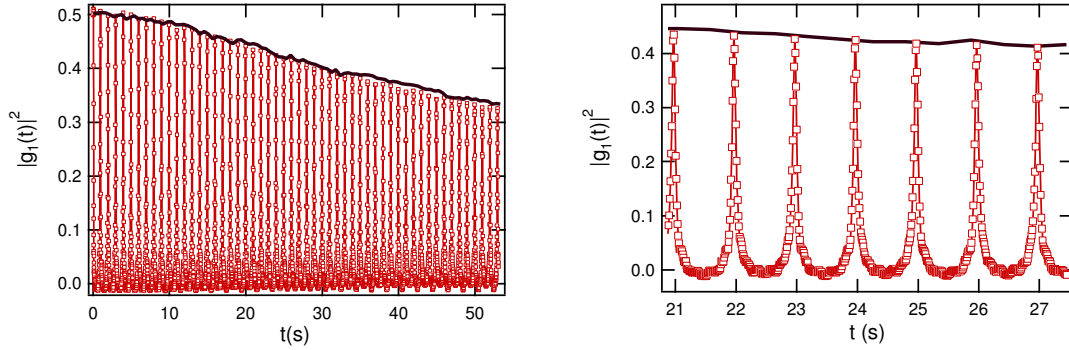


Fig. 9.4: a) Superposition des courbes de décorrélation spontanée par agitation thermique (trait plein) et des courbes d'échos (fréquence 0.5Hz)(□) sur un gel de gelatine avec traceurs de polystyrène. La décroissance des maxima des échos suit la décorrélation spontanée. b) agrandissement de la courbe a).

La fonction g_1^{en} constituée des valeurs au sommet des échos est donc confondue avec la fonction de décorrélation spontanée.

9.1.4 Influence de la largeur finie du faisceau laser

Les hypothèses de calcul utilisées pour la détermination théorique de la fonction $g_1(t_w, t + t_w)$ suppose que l'onde lumineuse incidente est une onde plane. Ainsi une simple translation du système (sans cisaillement) ne devrait dans ce cas entraîner aucune décorrélation du signal. Or la taille finie de l'échantillon et le profil gaussien du faisceau laser rendent cette conclusion caduque.

On peut alors s'interroger sur l'influence de ces effets sur la forme des pics sous cisaillement. Deux séries d'échos sont donc réalisées sur le même système en translation ou sous cisaillement. Les résultats sont montrés figure 9.5. Ils indiquent clairement que l'influence de la translation ne peut se faire sentir que sur le pied de l'écho et non pas sur sa hauteur ou sur la forme près du maximum.

Forts de toutes ces calibrations nous pouvons à présent aborder l'étude de la dynamique forcée de notre verre colloïdal.

9.2 Etude de la dynamique forcée. (*)

9.2.1 Dynamique sous cisaillement

Dans la partie 3.1.5 nous avons montré que le temps de relaxation de la fonction de corrélation qui suivait l'arrêt du cisaillement dépendait de la durée du cisaillement pourvu que l'amplitude de celui-ci ne soit pas trop grande. Nous nous sommes servis de cette propriété pour définir la limite de la phase vitreuse. Cette constatation est la preuve que le vieillissement continue sous le cisaillement. Dans cette partie

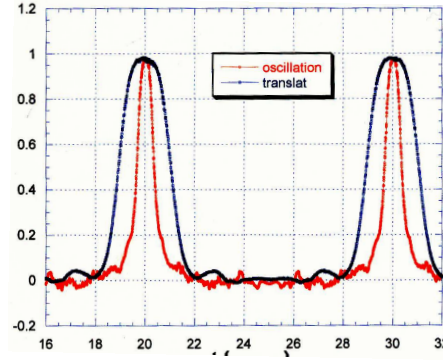


Fig. 9.5: Comparaison entre les courbes obtenues par cisaillement ($\square$) et translation ($\triangle$) d'un gel de gélatine avec des traceurs en polystyrène piégés dans la matrice. La largeur des échos en translation est deux à trois fois plus importante qu'en cisaillement.

nous tentons de caractériser le vieillissement sous cisaillement. Nous y comparons les courbes d'échos expérimentales et théoriques.

9.2.1.1 Étude expérimentale.

Comme dans les chapitres précédents le système est d'abord fortement cisailé puis un délai de 100s s'écoule avant que le second cisaillement soit appliqué. La fréquence de cisaillement est de 0.1Hz. Pour un délais plus court la décorrélation spontanée est trop rapide pour pouvoir mesurer des échos.

La figure 9.6(a) présente deux fonctions de corrélation de l'intensité. L'une a pour déphasage de référence $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$ (premier cycle après le début du cisaillement), l'autre a un déphasage de $\bar{\phi} = 30 * 2\pi + \frac{\pi}{2}$ soit le 30cycle après le début du cisaillement. Il apparaît que les échos de la seconde courbe ont une plus grande amplitude. Ceci prouve que le système n'est pas en état stationnaire et évolue avec le temps.

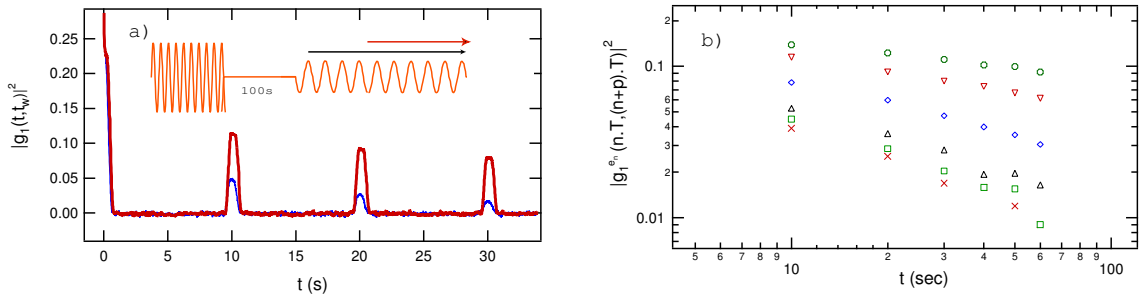


Fig. 9.6: a) Fonction de corrélation sous cisaillement pour deux cycles de référence différents (1^{er} pour la courbe inférieure, 30 pour la courbe supérieure. En insert, schéma du protocole expérimental. On voit clairement une évolution de la hauteur des échos selon les cycles de référence. b) $g_1^{en}(n.T, (n+p).T)$ pour différentes valeurs du cycle de référence: 2 ($\times$), 4 ($\square$), 6 ($\triangle$), 10 ($\diamond$), 30 (∇), 100 (O). L'amplitude de cisaillement est de 5.5%. On voit donc que pour cette amplitude on n'atteint pas un régime stationnaire.

Afin de mieux caractériser cette évolution nous nous intéressons aux fonctions $g_1^{e_n}(n.T, (n+p).T)$ définies par les sommets de chaque écho avec le cycle pour référence. T est la période du cisaillement. Le vieillissement de cette fonction est démontré par la figure 9.6(b). Nous tentons de remettre ces fonctions à l'échelle en les traçant en fonction du facteur: $\frac{p.T}{(n.T+t_{dec})^\mu}$ où t_{dec} et μ sont des paramètres ajustables. La figure 9.7 présente la remise à l'échelle de ces courbes pour un cisaillement de 3% avec deux jeux de paramètres μ et t_{dec} .

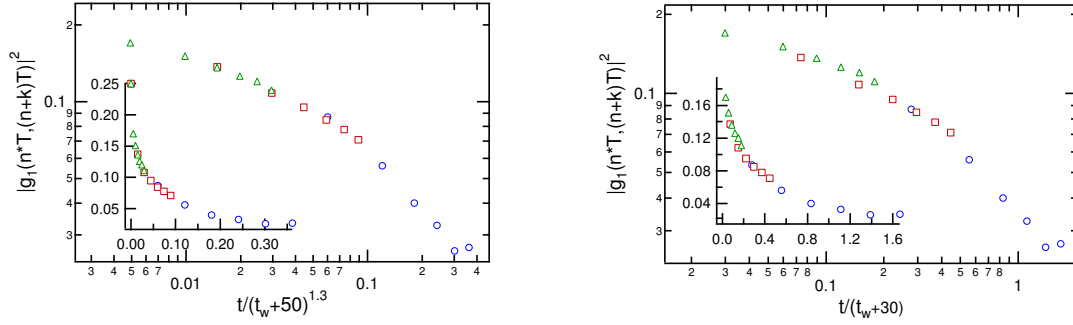


Fig. 9.7: Remise à l'échelle des fonction $g_1^{e_n}(n.T, (n+p).T)$ pour un cisaillement d'amplitude 3% pour les cycles de références 1 (O), 10 (□), 30(Δ). Les inserts montrent les même courbes en représentation linéaires. La figure a) est la remise à l'échelle avec un exposant $\mu = 1.3$, la figure b) avec un exposant $\mu = 1$. La première mise à l'échelle semble légèrement meilleure.

Nous trouvons que l'exposant $\mu = 1.3$ donne un résultat de meilleur qualité. Cet exposant est aussi trouvé pour une amplitude de cisaillement supérieur (5.5%). Dans l'état actuel du travail expérimental nous ne pouvons conclure sur la valeur exacte de l'exposant de vieillissement. Cependant s'il se confirmait que celle-ci est supérieure à 1, cela indiquerait que la dynamique de vieillissement forcé ne présente pas la même loi que la dynamique spontanée. L'exposant plus grand que 1 serait peut-être le signe qu'il existe un régime stationnaire pour des temps plus longs de cisaillement. Nous poursuivons actuellement cette étude.

9.2.1.2 Prédictions du modèle SGR

L'intérêt de ce travail à venir est d'autant plus grand que les prédictions des modèles SGR et SGRm diffèrent pour ce type de cisaillement. Dans le calcul que nous présentons maintenant, le cisaillement est en créniaux. Cela permet de n'avoir à tenir compte que de trois niveaux de cisaillement $(-\gamma_0, 0, +\gamma_0)$. L'équation d'évolution de $P(E, l)$ peut alors se calculer par partie sur chacune des portions à cisaillement constant. La fonction de corrélation $C^{e_n}(n.T, (n+p).T)$ où T est la période du cisaillement s'écrit alors:

$$C^{e_n}(n.T, (n+p).T) = \int P(E, l, nT) \exp^{-p \frac{T}{2} \cdot \left(\frac{1}{\tau(E, l)} + \frac{1}{\tau(E, 0)} \right)} dE dl$$

où $\tau(E, l)$ est le temps de relaxation associé à un puits de profondeur E pour un cisaillement l : $\tau(E, l) = \exp\left[\frac{E-1/2k(E)l^2}{x}\right]$. Dans le cas du modèle SGR $k(E)$ est une constante: $k=1$.

Les fonctions C^{e_n} présentent elles aussi un comportement de vieillissement. Pourtant l'exposant μ de remise à l'échelle n'est plus égal à 1 mais est une fonction croissante de l'amplitude de cisaillement comme le montre la figure 9.8. La qualité de la remise à l'échelle est meilleure pour les petits cisaillements que

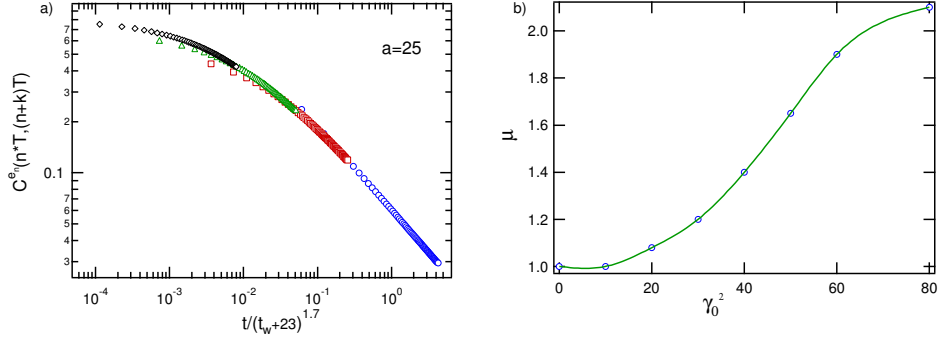


Fig. 9.8: a) Fonction C^{en} remise à l'échelle. L'exposant de vieillissement est de 1.7 pour une amplitude $\gamma_0^2 = 25$. b) Exposant de vieillissement en fonction de l'amplitude du cisaillement. μ est une fonction croissante et est donc toujours supérieure à 1.

pour les grands. Il semblerait que l'exposant de remise à l'échelle présente une saturation pour les grandes amplitudes de cisaillement.

Ainsi le modèle montre que le vieillissement sous cisaillement peut présenter un caractère de "superaging". Cette constatation est en accord avec le survieillissement observé précédemment. En effet, la fréquence du cisaillement est telle que la fonction de corrélation C^{en} ne mesure que la partie survieillie de la distribution $P(E, l, t_w)$. Il n'est donc pas étonnant de constater un vieillissement plus rapide sous forçage. Il ne faut pourtant pas se méprendre: nous observons bien une dynamique globalement plus rapide à cause du forçage mais l'évolution de cette dynamique est elle aussi plus rapide que lors d'une évolution spontanée.

9.2.1.3 Prédications du modèle SGRm

Nous avons aussi calculé C^{en} pour le modèle SGRm. Nous nous sommes placés dans deux cas distincts. Dans le premier cas nous avons pris $k(E) = k_0 + \kappa E$ avec $k_0 = 0$ et $\kappa = 1$. Les résultats sont donnés par la figure 9.9. Il apparaît clairement une différence qualitative avec le calcul précédent. L'exposant μ est maintenant une fonction décroissante de l'amplitude de cisaillement². Pour une amplitude de l'ordre de 1.6 les fonctions de corrélation ne présentent plus aucun vieillissement. Cette valeur diffère sensiblement de la valeur $\gamma_0 = 2$ trouvée pour le module élastique. Nous pensons que cela s'explique par l'existence de plusieurs sauts lors du créneau alors que la mesure du module de relaxation ne fait intervenir qu'une seule marche de cisaillement. Ceci devrait pouvoir être confirmé par l'étude de la dépendance de cette valeur avec la fréquence du créneau.

Une situation mixte peut alors se présenter dans le cas où k_0 n'est plus égale à 0. Pour illustrer cette situation nous avons fixé les valeurs: $k_0 = 50$, $\kappa = 1$. La courbe 9.9 montre qu'alors l'exposant μ passe par un maximum supérieur à 1 avant de s'annuler pour une valeur de $\gamma_0^2 \sim 1$. On voit donc apparaître trois comportements très différents qui sont en cours de vérification expérimentale. Nous pensons que ce test constitue un excellent moyen de discriminer entre les modèles.

Nous voudrions conclure ce paragraphe par une remarque importante: l'annulation de l'exposant μ n'est peut être qu'un artefact de l'existence d'un nombre fini de niveau d'énergie dans la résolution du système. Une étude plus systématique doit être menée dans cette direction. Cependant la croissance ou la décroissance de cet exposant avec γ_0 est elle indépendante de la nature finie ces niveaux.

² On trouvera en annexe les différentes courbes remises à l'échelle

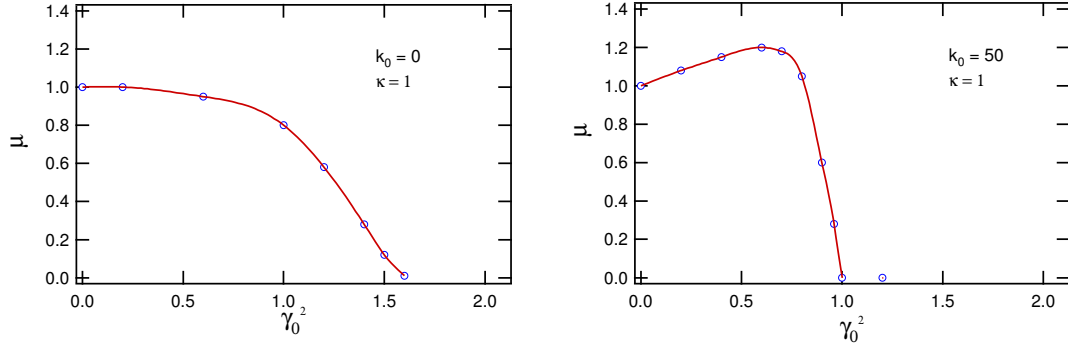


Fig. 9.9: a) Exposant de vieillissement μ des courbes C^{en} calculée à partir du modèle SGRm avec $k_0 = 0$, $\kappa = 1$ en fonction de l'amplitude de cisaillement. L'exposant s'annule pour une valeur de cisaillement $\gamma_0^2 = 1.6$. La fréquence de la fonction créneau est de 0.1. μ est une fonction décroissante de l'amplitude. b) Courbe identique pour $k_0 = 50$, $\kappa = 1$ l'annulation du vieillissement se fait maintenant à $\gamma_0^2 = 1$ mais la courbe présente un maximum vers 0.6. Ce maximum correspond à une valeur de l'exposant supérieure à 1.

9.2.2 Absence de rajeunissement par arrêt du cisaillement

À présent que nous avons un moyen de caractériser la dynamique sous cisaillement nous pouvons tenter de pousser plus loin la comparaison entre le cisaillement et la température.

Tout le travail expérimental du chapitre 3 pouvait être qualitativement comparé à un réchauffement transitoire du système. Nous avons mentionné au chapitre 4 que le rajeunissement observé sur nos systèmes est de nature différente de celui observé sur les verres de spin lors d'un abaissement de température. L'analogue d'une telle expérience peut maintenant être effectuée en stoppant le cisaillement au cycle et en comparant la fonction de corrélation spontanée subséquente à l'arrêt du cisaillement avec la courbe $g_1^{en}(n.T, (n+p).T)$. L'analogue du rajeunissement type verres de spin serait que la fonction de décorrélation spontanée décroisse plus vite que la fonction forcée. En effet la fonction de corrélation sous forçage peut être considérée comme l'analogue de la fonction de relaxation à une température haute alors que la fonction de corrélation sans forçage s'apparente, elle à la fonction de relaxation à plus basse température.

Or la figure 9.10(a) montre que ce n'est pas le cas. La dynamique forcée est donc plus rapide que la dynamique spontanée juste après la cessation du cisaillement. Ceci est contraire à ce qui est observé dans les verres de spin (cf fig 4.5). Cette conclusion montre donc que le cisaillement ne met pas en évidence une structure hiérarchique des temps de relaxation (remarquons que cette conclusion est en désaccord avec un article récent [85]). Il n'est donc pas surprenant que le modèle SGR rende bien compte de cet effet (cf figure 9.10(b)). Nous pensons qu'il s'agit ici d'une conclusion forte. Elle peut être interprétée de deux façons différentes: soit le système colloidal possède une répartition hiérarchique de son espace des phases mais le cisaillement n'est pas sensible à celle-ci dans ces conditions expérimentale, soit il n'y a aucune répartition hiérarchique. Les expériences ne permettent pas de conclure. Seule est certaine l'absence de besoin de recourir à une telle organisation pour décrire nos résultats.

Remarquons aussi qu'il n'a nullement été nécessaire de faire explicitement à des notions d'hétérogénéités spatiales de structure pour rendre compte de nos observations. Pourtant il nous semble possible que la technique d'échos puissent être sensible à ces hétérogénéités.

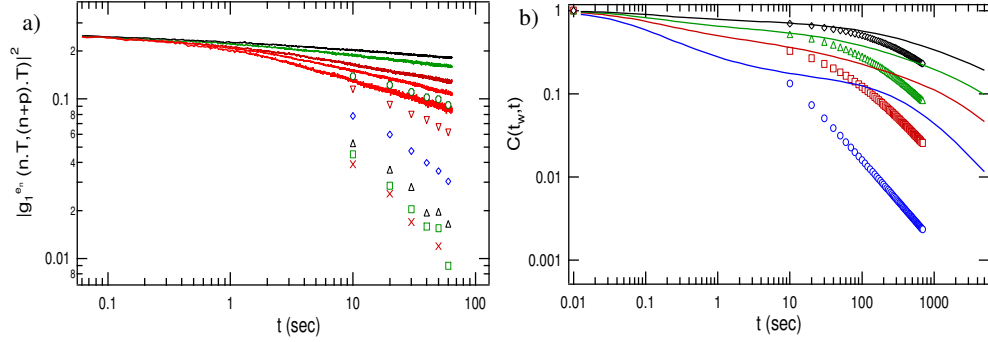


Fig. 9.10: a) Comparaison des fonctions $g_1^{en}(n.T, (n+p).T)$ (symboles) et des fonctions de décroissance spontanée (trait continu). Les cycles de référence sont les cycles numéro 2 ($\times$), 4 ($\square$), 6 ($\triangle$), 10 ($\diamond$), 30 (∇), 100 (O) de bas en haut pour les fonctions en traits pleins. L'amplitude du cisaillement est de 5.5%. La dynamique spontanée est systématiquement plus lente que la dynamique forcée. b) Même courbes calculées à partir du modèle SGR. L'amplitude du cisaillement est $\gamma_0^2 = 20$. Les cycles de référence sont les cycles numéro 1 (O), 10 ($\square$), 30 ($\triangle$), 100 ($\diamond$). On observe un bon accord qualitatif.

9.3 Vers une mesure des hétérogénéités spatiales des propriétés rhéologiques

La section qui va suivre constitue un travail encore inachevé. Nous y développons un calcul montrant la possibilité d'évaluer par la technique d'échos, l'amplitude des hétérogénéités spatiales de propriétés mécanique dans la mesure où celles-ci sont de faibles amplitude. Nous étendons les calculs effectués par Wu *et al* et Hébraud *et al* au cas où les particules sont soumises à cisaillement sinusoïdal de fréquence ω dans un milieu hétérogène.

9.3.1 Disymétrie des contre échos.

Considérons un chemin optique au sein du milieu. Sa longueur est s et en sortie entre est ϕ_s . On note $\Delta\phi_s$ la différence de phase entre les instants t_w et $t_w + t$. On montre alors, que la fonction de corrélation s'écrit:

$$g_1(t_w, t + t_w) = \int P(s) \exp[-\langle \Delta\phi_s^2 \rangle] ds$$

où la moyenne est prise sur tous les chemins de longueur s .

Le mouvement du diffuseur i sur ce chemin est supposé être de la forme.

$$x_i(t) = \gamma_0 z_i \sin(\omega t + \phi_i)$$

où x_i est son abscisse et z_i son ordonnée comme illustré sur la figure 9.11.

ϕ correspond à un déphasage local des mouvements entre proches voisins. C'est dans ce déphasage que sont prises en compte les hétérogénéités spatiales de propriétés rhéologiques. Dans un milieu homogène toutes les particules se meuvent en phase lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement oscillant. On peut

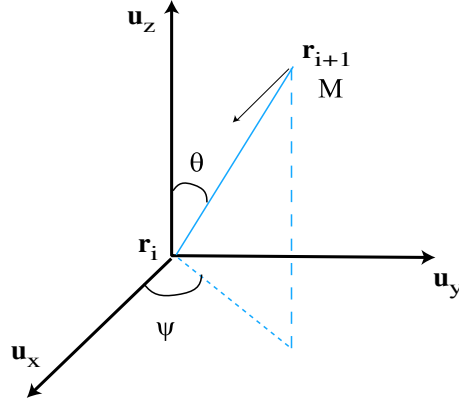


Fig. 9.11: Convention des coordonnées sphériques

montrer qu'un des effets des gradients de propriétés rhéologiques est d'induire un déphasage local des mouvements.

Nous nous plaçons en régime stationnaire où le déphasage ne dépend pas du temps. En suivant la référence on écrit alors:

$$\Delta\phi_s = \sum_{i=1}^N \mathbf{k}_i \cdot [\Delta\mathbf{r}_{i+1} - \Delta\mathbf{r}_i]$$

où $\Delta\mathbf{r}_i$ est le déplacement du diffuseur i entre t_w et $t + t_w$. Cette équation s'écrit encore:

$$\Delta\phi_s = \sum_{i=1}^N \gamma_0 \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{u}_x [z_{i+1}(\sin(\omega t + \phi_{i+1}) - \sin(\phi_{i+1})) - z_i(\sin(\omega t + \phi_i) - \sin(\phi_i))]$$

Notons

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_0 \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{u}_x \\ \phi_i &= \bar{\phi} + \Delta\phi_i \end{aligned}$$

où $\bar{\phi}$, est la phase moyenne imposée par les conditions initiales (cf paragraphe 9.1.2). En supposant que $\Delta\phi_i \ll 1$ on peut écrire:

$$\begin{aligned} \Delta\phi_s = & (\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi})) \left[\sum_{i=1}^N a_i (z_{i+1} - z_i) - \frac{1}{2} a_i (z_{i+1} \Delta\phi_{i+1}^2 - z_i \Delta\phi_i^2) \right] \\ & - (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi})) \left[\sum_{i=1}^N a_i (z_{i+1} \Delta\phi_{i+1} - z_i \Delta\phi_i) \right] \end{aligned}$$

En supposant l'indépendance statistique des différentes positions des particules et des différents déphasages on obtient:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\phi_s^2 \rangle = & (\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi}))^2 \left\langle \sum_{i=1}^N [a_i (z_{i+1} - z_i)]^2 \right\rangle (1 - \langle \Delta\phi_i^2 \rangle) \\ & + (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi}))^2 \left\langle \sum_{i=1}^N [a_i^2 (z_{i+1}^2 + z_i^2)] \right\rangle \langle \Delta\phi_i^2 \rangle \end{aligned}$$

Remarquons que les termes croisés s'annulent à condition de supposer que $\langle \cos\theta_i \rangle = 0$. Cette condition est réalisée en géométrie back mais n'est pas vraie en géométrie trans car on impose alors que le chemin traverse l'échantillon. On peut alors montrer que les corrections sont de l'ordre de $o(s)$ dans la limite des longs chemins qui sont ceux qui dominent dans cette géométrie. La validité de cette approximation est

vérifiée par le bon accord expérimental obtenu dans la référence .
Examinons alors séparément les deux termes:

$$A = \left\langle \sum_{i=1}^N [a_i(z_{i+1} - z_i)]^2 \right\rangle$$

et

$$B = \left\langle \sum_{i=1}^N [a_i^2(z_{i+1}^2 + z_i^2)] \right\rangle$$

Le terme A ne pose pas de difficulté de calcul. En effet:

$$A = N * k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 \langle \sin^2 \theta_1 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \phi^2 \rangle$$

La moyenne est prise sur la sphère unité et l'on trouve $A = \frac{1}{15} k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2$. Le facteur B est plus problématique et nécessite un traitement pour chacune des géométries.

En supposant une indépendance statistique entre la position de la particule et l'angle de diffusion nous écrivons:

$$B = 2 \sum_{i=1}^N \langle a_i^2 \rangle \langle z_i^2 \rangle$$

géométrie trans

Pour tout chemin on peut écrire: $z_i = l^* \sum_1^N \cos \theta_i = L$ or $N \sim \frac{s}{l^*}$ d'où $\langle \cos \theta_i \rangle \sim \frac{L}{s}$ d'où

$$\langle z_i^2 \rangle \propto l^{*2} \left(\frac{L}{s} \right)^2$$

$$\sum_1^N z_i^2 \propto l^{*2} \left(\frac{L}{s} \right)^2 N^3 + o(N^3)$$

et donc

$$\sum_1^N z_i^2 \propto l^{*2} \left(\frac{L}{l^*} \right)^2 \frac{s}{l} + o(s)$$

Finalement en géométrie trans on trouve:

$$\langle \Delta \phi_s^2 \rangle = \left[\frac{1}{15} (1 - \langle \Delta \phi^2 \rangle) k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 (\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi}))^2 + \alpha \langle \Delta \phi^2 \rangle k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 \left(\frac{L}{l^*} \right)^2 (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi}))^2 \right] \frac{s}{l^*}$$

où α est un coefficient numérique que nous n'avons pas calculé. Pour ce faire il faudrait faire le calcul exact pour une marche aléatoire dirigée.

géométrie back

dans ce cas la valeur moyenne de $\cos \theta_i$ est nulle. On peut alors calculer $\langle z_i^2 \rangle$ en considérant que la marche est aléatoire. On trouve:

$$\langle z_i^2 \rangle = i l^{*2} \langle \cos^2 \theta_i \rangle$$

d'où

$$\begin{aligned} \sum_1^N \langle z_i^2 \rangle &= \frac{1}{3} l^{*2} \frac{N(N+1)}{2} \\ &= \frac{1}{6} l^{*2} \left(\frac{s}{l^*} + \left(\frac{s}{l^*} \right)^2 \right) \end{aligned}$$

finalement la différence de phase optique s'écrit pour cette géométrie:

$$\langle \Delta \phi_s^2 \rangle = \left[\frac{1}{15} (1 - \langle \Delta \phi^2 \rangle) k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 (\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi}))^2 + \frac{1}{9} \langle \Delta \phi^2 \rangle k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi}))^2 \right] \frac{s}{l^*} + \frac{1}{9} \langle \Delta \phi^2 \rangle k_0^2 l^{*2} \gamma_0^2 (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi}))^2 \left(\frac{s}{l^*} \right)^2$$

Cette expression fait apparaître un terme en $\left(\frac{s}{l^*}\right)^2$ qui ne permet plus de traiter fonction de corrélation comme la transformée de Laplace de la fonction $P(s)$.

Dans le cas où $\langle \Delta \phi^2 \rangle = 0$ on retrouve bien l'expression donnée au paragraphe précédent pour un milieu homogène.

Remarquons cependant un point commun entre ces différentes expressions. Toutes peuvent se mettre sous le forme:

$$\langle \Delta \phi_s^2 \rangle \propto (\sin(\omega t + \bar{\phi}) - \sin(\bar{\phi}))^2 + D (\cos(\omega t + \bar{\phi}) - \cos(\bar{\phi}))^2$$

La figure 9.12 présente $\langle \Delta \phi_s^2 \rangle$ pour différentes de D à $\bar{\phi}$ fixé à 0.3rad. En déterminant expérimentalement

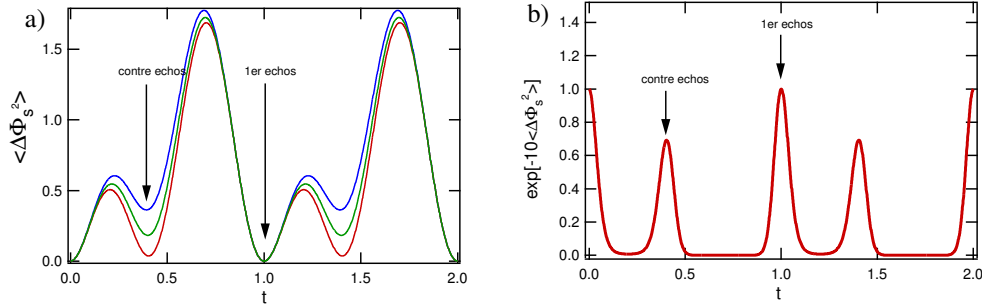


Fig. 9.12: a) $\langle \Delta \phi_s^2 \rangle$ tracé pour différentes valeurs de $\langle \Delta \phi^2 \rangle$ (0.1, 0.05, 0.01 de haut en bas). Cette phase s'annule toutes les périodes ce qui correspond à un écho, et passe par un minima non nul qui correspond au contre écho. b) $e^{-10 \cdot \langle \Delta \phi_s^2 \rangle}$ pour une $\langle \Delta \phi^2 \rangle = 0.05$. Cette fonction reproduit qualitativement le comportement de la fonction de corrélation de la lumière. On voit bien apparaître la disymétrie échos, contre échos.

l'asymétrie des échos on pourrait alors remonter à $\langle \Delta \phi^2 \rangle$ et donc aux fluctuations de $\tan \delta$, le rapport entre le module d'Young et le module de perte dans le matériau.

9.3.2 Observations expérimentales

Nous présentons ici une série de mesures faisant apparaître une disymétrisation des échos et contre échos. Nous tenons cependant à préciser qu'elles ne constituent pas à nos yeux une preuve de la validité du calcul décrit précédemment. Les raisons de notre scepticisme sont les suivantes:

- Tout d'abord la moindre déviation ($\sim 10nm$) à la planéité du mouvement de la plaque mobile de la cellule de cisaillement suffirait à créer une telle disymétrie. Or le positionnement selon z de cette plaque n'est pas contrôlé dans notre expérience.
- Ensuite un effet plus subtile de temps d'intégration entre en jeu. Ceui-ci est résumé par la figure 9.13. La durée finie du temps d'exposition de la caméra disymétrise le signal échos-contre échos. En effet selon que le déplacement est en pente montante ou descendante une durée finie d'intégration ne donne pas exactement la même valeur de l'intensité. Pour minimiser cet effet la phase $\bar{\phi}$ doit être choisie le

plus proche d'un endroit où la dérivée du mouvement est nulle (argument similaire à celui employé au paragraphe précédent sur l'intérêt de regarder les échos pour une phase $\bar{\phi} = \frac{\pi}{2}$).

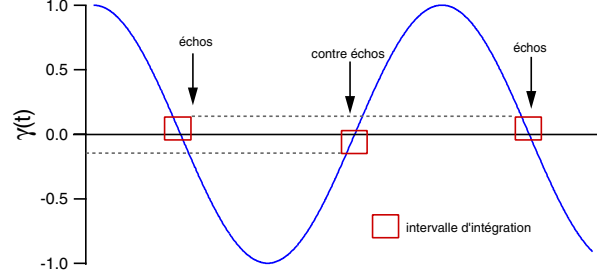


Fig. 9.13: Représentation schématic de l'effet de disymétrie généré par le temps fini d'intégration de la caméra. La fréquence d'acquisition CCD doit être un multiple de la fréquence de cisaillement pour minimiser cet effet tant sur l'échos que sur le contre échos.

Ainsi une étude précise de cet effet nécessiterait de rebâtir la cellule de cisaillement en employant 2 platines piezo contrôlée en X Z. Nous présentons cependant (cf figure 9.14) les résultats que nous avons obtenus en géométrie trans. Nous les considérons simplement comme la preuve que ce problème d'asymétrie vaut la peine qu'on s'y intéresse.

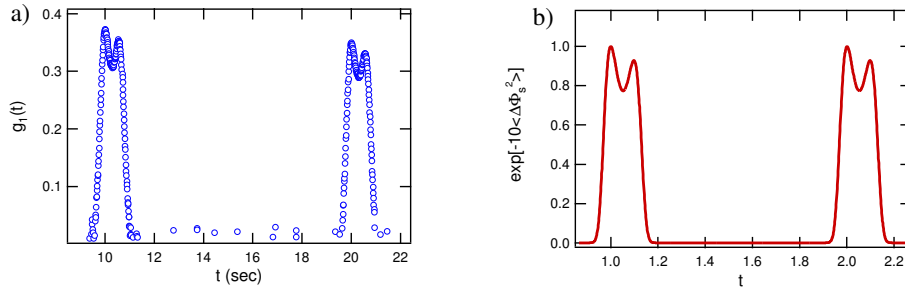


Fig. 9.14: a) Dédoublement des échos de cisaillement en géométrie trans pour un système à 51%. Le déphasage $\bar{\phi}$ vaut $\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi}{10}$. La fréquence de cisaillement est 0.1Hz. On voit apparaître une disymétrie entre échos et contre échos. b) Courbe théorique calculée pour le même déphasage $\bar{\phi}$. Remarquer que les courbes théoriques sont normées à 1 car elles ne tiennent pas compte de la décorrélation β existant dans le système expérimental.

Enfin nous sommes bien conscients que la description en terme de déphasage local est incomplète. Un même effet de disymétrisation pourrait être obtenue en supposant que les particules ne bougent pas seulement selon $\mathbf{u}_x$ mais décrivent des trajectoires fermées (du style ellipse). Il faut donc pousser plus avant la description mécanique des mouvements dans un milieu hétérogène pour savoir comment interpréter cette asymétrie.

9.4 Conclusion

En conclusion de ce dernier chapitre nous pouvons affirmer que nous ne voyons dans ces systèmes aucun effets liés à une quelconque repartition hiérarchique des temps de relaxation. Ou bien cette répartition n'existe pas ou bien les expériences sous cisaillement ne permettent pas de la tester. Dans le cas de la deuxième conclusion cela constituerait une différence majeure avec la température. Cette conclusion paraît presque naturelle. En effet on s'attend à ce que ce genre de système soit rhéofluidifiant, ainsi la dynamique sous écoulement est-elle plus rapide sous écoulement que sous contrainte nulle. Pour des systèmes rhéoépaississants, la situation est différente: le cisaillement bloque la dynamique. Il se pourrait qu'alors on observe un effet similaire à l'effet 'rajeunissement-mémoire'. Pourrait-on pourtant en tirer une conclusion forte sur une organisation hiérarchique de temps de relaxation. Nous n'en sommes pas convaincus. De telles expériences pourrais être effectuées sur des verres colloïdaux non sphériques présentant du rhéoépaississement.

Enfin nous avons vu que la dynamique forcée semblait présenter un exposant de vieillissement différent de celui de la dynamique spontanée. Cette assertion mérite plus ample vérification expérimentale.

Conclusion

Dans ce dernier paragraphe nous résumons les différentes conclusions auxquelles nous avons abouties. La technique de MSDWS a permis de suivre les changements transitoires de forme des distributions de temps de relaxation d'un verre colloïdal soumis à un cisaillement oscillant. Nous avons montré que cette distribution s'élargissait sous l'action de la perturbation mécanique. Cet élargissement conduit ainsi à un enrichissement des temps de relaxations lents aussi bien que rapides. Ces derniers sont responsables du rajeunissement du système alors que les premiers conduisent à ce que nous avons appelé le survieillissement. C'est la pondération relative de ces deux effets en fonction de l'amplitude qui est la source des différents comportements observés (rajeunissement, crossover ou survieillissement). Plus généralement, la phénoménologie décrite ici peut être obtenue pour toute perturbation qui accélère le processus de vieillissement. Elle n'est donc pas propre au cisaillement. En particulier, pour une élévation transitoire de température, on retrouve les mêmes effets aussi bien dans les verres de spin que dans les polymères. Nous avons donc poussé un peu plus loin l'analogie factuelle entre température et cisaillement. Non seulement ces systèmes peuvent être fluidifiés par une action mécanique ou thermique, mais l'application de perturbation de ces deux natures conduits à la même phénoménologie qualitative. Cependant cette analogie ne va pas plus loin sur le plan conceptuel que de dire que température et le cisaillement accélèrent la dynamique de réarrangements. Notons au passage que nous n'avons parlé que de cisaillement oscillant. Un cisaillement constant pourrait, lui, donner des résultats très différents.

Un autre résultat important est que nous n'avons pu mettre en valeur une organisation hiérarchique de temps de relaxation au sein de notre matériaux. Ainsi l'analogie température-cisaillement ne nous apparaît pas comme ayant une signification très profonde.

Enfin nous montrons que la description simpliste du modèle SGR permet de bien rendre compte sur un plan qualitatif de la physique microscopique d'un verre colloïdal. Les tentatives de comparaison macroscopiques ont, elles échouées. Cependant la phénoménologie 'survieillissement-rajeunissement' semble assez robuste et donc ne discrimine pas trop entre les différents modèles³. Nous avons aussi montré comment modifier le modèle SGR pour faire apparaître une déformation critique et nous en avons déduits les différents prédictions qui en découlait.

Pour finir nous voudrions faire remarquer que nous n'avons donner aucune vision spatiale du problème. Nous n'avons pas caractériser la nature et l'évolution des modes de relaxation lors du vieillissement ou du cisaillement. Correspondent-ils à la croissance de domaines aux mouvements corrélés? à une modification de la dynamique de réarrangements? Il nous manque une vision dans l'espace réel. Une tentative timide a été esquissée dans la référence [60] où nous montrons que la phénoménologie observée peut aussi s'interpréter en terme de croissance de longueur de cohérence (bien que ce terme demeure vague dans le cas des colloïdes). Des études menées entre autres par Cipelletti, Trappe [62] sont actuellement en cours, qui caractérisent la nature intermittente de ces réarrangements, ainsi que des observations sous microscopie confocale de systèmes analogues sous cisaillement dans le groupe de E.Weeks.

³ Des simulations effectuées par L.Berthier un modèle XY, redonnent aussi la même phénoménologie

Bibliography

- [1] L.C.E. Struik. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier Scientific Publishing, 1978.
- [2] S.S. Tsao and F. Spaepen. Effects of annealing on the isoconfigurational flow of a metallic glass. *Acta Metallurgica*, 33:891, 1985.
- [3] D. Bonn, H. Tanaka, C. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier. Aging of a colloidal "wigner" glass. *EuroPhys.Lett*, 45:52, 1998.
- [4] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E Pitard, D.A. Weitz, E.E Pashkovski, and M Johansson. Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter. *Faraday Discussion*, 123, 2003. to appear in.
- [5] L. Cipelletti, S. Manley, R.C. Ball, and D.A. Weitz. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Phys.Rev.Lett*, 84(10):2275, 2000.
- [6] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.P. Bouchaud, and L. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin glasses. In *XIV Sitges Conference "Complex Behaviour of Glassy Systems"*, page 184, Barcelona, Spain, 1996. cond-mat/9607224.
- [7] J.P Bouchaud, P. Doussineau, T. de Lacerda-Arôso, and A. Levelut. Frequency dependence of aging, rejuvenation and memory in a disordered ferroelectric. *Eur. Phys. J. B*, 21:335, 2001.
- [8] J.P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard. Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems. In *Spin-glasses and random fields*. A. P. Young Ed. (World Scientific), Singapoer, 1998. cond-matt/9702070.
- [9] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.P. Bouchaud, and L. Cugliandolo. Complex behavior of glassy systems, springer verlag lecture notes in physics edition. 492, 1996. cond-mat/9607224.
- [10] L. Ramos and L. Cipelletti. Ultraslow dynamics and stress relaxation in the aging of a soft glassy system. *Phys.Rev.Lett*, 87:245503, 2001.
- [11] A.V Kityk, M.C Rheinstader, K. Knorr, and H. Rieger. Aging and memory effects in beta-hydroquinone-clathrate. *Phys.Rev B*, 65:144415, 2002.
- [12] A. Vaknin, Z. Ovadyahu, and M. Pollak. Nonequilibrium field effect and memory in the electron glass. *Phys.Rev. B*, 65:134208, 2002.

-
- [13] M. Lederman, R. Orbach, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Dynamics in spin glasses. *Phys.Rev B*, 44(14):7403, 1991.
 - [14] A.J Kovacs. *Adv.Polym.Sci*, 3:394, 1963.
 - [15] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, C. Wegdam, and J. Meunier. What is the difference between a gel and a glass. *Langmuir*, 15:7534, 1999.
 - [16] W. van Megen and S.M Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres: Measurements and mode coupling analysis of the coherent self intermediate scattering function. *Phys.Rev E*, 49:4206, 1994.
 - [17] A.J Kovacs and et al. *Jour.Poly.Sci*, 17:1097, 1979.
 - [18] R.G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford Universty Press, 1999.
 - [19] E. Weeks, J.C. Crocker, A.C. Levitt, A Schofield, and D. A. Weitz. Three dimensional direct imaging of structural relaxation near colloidal glass transition. *Science*, 287:627, 2000. and references therein.
 - [20] F.H Stillinger. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, 267:1935, 1995.
 - [21] L. Cugliandolo and J. Kurchan. Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Phys.Rev.Lett*, 71:173, 1993.
 - [22] J.P Bouchaud and D.S Dean. *J.Phys I (France)*, 2:1705, 1995.
 - [23] L. Berthier and J.P. Bouchaud. Geometrical aspects of aging and rejuvenation in the ising spin glass: A numerical study. *Phys.Rev B*, 66:054404, 2002. cond-mat/0202069 and ref therein.
 - [24] P.N Pusey and W. van.Megen. *Nature*, 320:340, 1986.
 - [25] W.C.K Poon. The physics of a model colloid-polymer mixture. *Jour.Physics*, 14(33):R859–880, 2002. et references citées.
 - [26] W. van Megen and S.M Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres:mode coupling theory analysis. *Phys.Rev.Lett*, 70(18):2766, 1993.
 - [27] W. van Megen, T.C. Mortensen, S.R. Williams, and J. Muller. Measurements of self intermediate scattering function os suspensions of hard spherical particles near the glass transition. *Phys.Rev.E*, 58:6073, 1998.
 - [28] L. Cipelletti and D. A. Weitz. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Rev.Sci.Inst.*, 70(8):3214–3221, 1999.
 - [29] F. Scheffold, S.E Skipetrov, S. Romer, and P. Schurtenberger. Diffusing-wave spectroscopy of non-ergodic media. *Phys.Rev E*, 63:061404, 2001.
 - [30] F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Microrheology of giant-micelles solutions. *Euro.Phys.Lett*, 57:738, 2002.
 - [31] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glasses, gels and foams. *Curr.Opi.Coll.Int.Sci*, 7:228, 2002.
 - [32] A. Knaebel, M. Bellour, J. P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhysics Letters*, 52(1):73–79, 2000.

-
- [33] S. Cohen-Addad and R. Höhler. Bubble dynamics relaxation in aqueous foam probed by multispeckle diffusing-wave spectroscopy. *Phys.Rev.Lett*, 86:4700, 2001.
 - [34] C. Derec, A. Ajdari, G. Ducouret, and F. Lequeux. Rheological characterization of aging in a concentrated colloidal suspension. *C.R.Acad.Sci.Paris*, 1(4):1115, 2000.
 - [35] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Phys.Rev.Lett*, 85(22):4819, 2000.
 - [36] A.J. Liu and S.R. Nagel. Jamming is not just cool anymore. *Nature*, 396:21, 1998.
 - [37] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P.N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411:772, 2001.
 - [38] W. Gotze. Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *J.Phys C:condens.matter*, 11:A1, 1999.
 - [39] T.R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. p-spin-interaction spin-glass models: Connections with the structural glass problem. *Phys.Rev B*, 36:5388, 1987.
 - [40] L. Berthier, J.L. Barrat, and J. Kurchan. A two time scale, two temperature scenario for nonlinear rheology. *Phys.Rev E*, 61(5):5464, 2000.
 - [41] L. Berthier. *Dynamique forcée des systèmes vitreux: des verres de spin aux fluides complexes*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2001.
 - [42] L. Berthier, L. Cugliandolo, and J.L. Iguain. Glassy systems under time dependent driving force: Application to slow granular rheology. *Phys.Rev E*, 63:051302, 2001.
 - [43] A. Ajdari. Mechanical aging and nonlinear rheology of concentrated colloidal suspensions: experimental facts and simple models. In *Slow relaxations and out of equilibrium dynamics in condensed matter physics*, volume Les Houches lecture notes, 2002. and reference therein, to be published.
 - [44] C. Derec, A. Ajdari, and F. Lequeux. Rheology and aging: a simple approach. *Euro.Phys.J.E*, 4:355, 2001.
 - [45] P. Sollich, F. Lequeux, P. Hebraud, and M.E. Cates. Rheology of soft glassy materials. *Phys.Rev.Lett*, 78:2020, 1997.
 - [46] B. Derrida. Random energy model: an exactly solvable model of disordered systems. *Phys.Rev B*, 24:2613, 1981.
 - [47] J.P. Bouchaud, A. Comtet, and C. Monthus. On a dynamical model of glass. *J.Phys I Fr*, 5:1521, 1995.
 - [48] D.A. Weitz and D.J. Pine. Diffusing-wave spectroscopy. In Wyn Brown, editor, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, volume 49 of *Monographs on the physics and chemistry of material*, pages 652–720. Oxford University Press, Oxford, 1993.
 - [49] P. N. Pusey and W. van Megen. Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Physica A*, 157(2):705–741, 1989.
 - [50] E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Scharl, and H. Sillescu. The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. a mode coupling analysis. *J.Chem.Phys*, 106(9):3743–3756, 1997.

-
- [51] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys.Rev.Letters*, 74(7):1250–1253, 1995.
 - [52] F.C. MacKintosh and C.F. Schmidt. Microrheology. *Curr.Opi.Coll.Int.Sci*, 4:300, 1999. and ref therein.
 - [53] J.L Harden and V. Viasnoff. Recent advances in DWS based micro rheology. *Curr.Opi.Coll.Int.Sci*, 6:438, 2001.
 - [54] R.M.L Evans, M.E. Cates, and P. Sollich. Diffusion and rheology in a model of glassy materials. *Euro.Phys.J.B*, 10:705, 1999.
 - [55] D.J. Durian, D.A. Weitz, and D.J. Pine. Multiple light scattering probes of foam structure and dynamics. *Science*, 252:686, 1991.
 - [56] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D.J Pine. Multispeckle diffusing wave spectroscopy: a tool to study slow relaxations and time-dependent dynamics. *Rev.Sci.Inst*, 73:2336, 2002. cond-mat/0203396.
 - [57] J.Z. Xue, D.J. Pine, S.T. Milner, X.-l. Wu, and P.M. Chaikin. Nonergodicity and light scattering from polymer gels. *Phys.Rev.A*, 46(10):6550–6563, 1992.
 - [58] T.G Nisato, P. Hebraud, J-P. Munch, and S.J. Candau. Diffusingwave-spectroscopy investigation of latex particle motion in polymer gels. *Phys.Rev E*, 61:2879, 2000.
 - [59] J. G. H. Joosten, E. T. F. Gelade, and P. N. Pusey. Dynamic light scattering by nonergodic media: Brownian particles trapped in polyacrylamide gels. *Phys.Rev A*, 42(4):2161–2173, 1990.
 - [60] L. Berthier, V. Viasnoff, O. White, V Orlyantchik, and F. Krzakala. Hiking through the glassy phases: physics beyond aging. In *Slow relaxations and out of equilibrium dynamics in condensed matter physics*, volume Les houches Lecture Notes, 2002. to be published.
 - [61] V. Viasnoff, S. Jurine, and F. Lequeux. How colloidal suspensions that age are rejuvenated by strain application? *Faraday Discussion*, 123, 2003. to appear.
 - [62] L. Cipelletti. Non-diffusive, intermittent dynamics in the aging of jammed systems. In EPS, editor, *Liquid Matter 2002*, Konstanz, 2002. To appear.
 - [63] V. Dupuis, E. Vincent, J-P. Bouchaud, J. Hammann, A. Ito, and H. Aruga Katori. Aging, rejuvenation, and memory effects in ising and Heisenberg spin glass. *Phys.Rev B*, 64:174204, 2001.
 - [64] O. Kircher and R. Bohmer. Aging, rejuvenation, and memory phenomena in a lead-based relaxor ferroelectric. *Eur. Phys. J. B*, 26:329, 2002.
 - [65] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Memory and chaos in the aging of a polymer glass. *Eur-Phys.Lett*, 51:551, 2000.
 - [66] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Advanced memory effects in the aging of a polymer glass. *Eur.Phys.Jour B*, 25:223, 2002.
 - [67] P. Doussineau and A. Levelut. Memory against temperature or electric field sweeps in potassium niobo-tantalate crystals. *Eur. Phys. J. B*, 26:13, 2002.
 - [68] K.H. Fisher and J.A. Hertz. *Spin glasses*. Cambridge Universty Press, 1991.

-
- [69] J.P Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent. Separation of time and length scales in spin glasses: Temperature as a microscope. *Phys.Rev B*, 65:024439, 2001.
- [70] C.A Angel, Ngai K.L, G.B McKenna, P.F McMillan, and S.W Martin. Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids. *Jour.App.Phys*, 88(6):3113, 2000.
- [71] P. Sollich. Rheological constitutive equation for model of soft glassy materials. *Phys.Rev E*, 58:738, 1998.
- [72] S.M. Fielding, P. Sollich, and M.E. Cates. Aging and rheology inn soft glassy materials. *J.Rheology*, 44:323, 2000.
- [73] C. Monthus and J.P Bouchaud. Models of traps and glass phenomenology. *J.Phys. A:Math. Gen*, 29:3847, 1996. cond-mat/9601012.
- [74] J.C Dyre. Master-equation approach to the glass transition. *Phys.Rev.Lett*, 58:792, 1987.
- [75] J.C Dyre. Energy master equation: A low-temperature approximation to bässler’s random-walk model. *Phys.Rev B*, 51:12276, 1995.
- [76] B. Rinn, P. Maass, and J.P Bouchaud. Hopping in the glass configuration space: Subaging ang generelazied scaling laws. 2001.
- [77] E. Vincent, J.P. Bouchaud, D.S Dean, and J. Hammann. Aging is spin glasses as a random walk: Effect of a magnetic field. *Phys.Rev.B*, 52(2):1050, 1995.
- [78] F. Lequeux and A. Ajdari. Averaging rheological quantities is descriptions of soft glassy materials. 2000. cond-matt/0012134.
- [79] X.-l. Wu, D.J. Pine, P.M. Chaikin, J.S. Huang, and D.A. Weitz. Diffusing-wave spectroscopy in a shear flow. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 7(1):15–20, 1990.
- [80] P. Hebraud, F. Lequeux, J-P. Munch, and D.J Pine. Yielding and rearrangements in disordered emulsions. *Phys.Rev.Lett*, 78(24):4657, 1997.
- [81] A.D Gopal and D.J. Durian. Fast thermal dynamics in aqueous foams. *Jour.Optics A*, 1997.
- [82] D.A Head, A. Ajdari, and M.E. Cates. Jamming, hysteresis, and oscillation in scalar models for shear thickening. *Phys.Rev E*, 64:061509, 2001.
- [83] H.Hoballah R.Höhler, S.Cohen-Addad. Periodic nonlinear bubble motion in aqueous foam under oscillating shear strain. *Phys.Rev.Lett*, 79(6):1154, 1997.
- [84] G Petekidis, D Vlassopoulos, and P. N. Pusey. Yielding and flow of colloidal glasses. *Faraday Discussion*, 123, 2003. to appear.
- [85] F. Ozon, T Narita, A Knaebel, G. Debregeas, and P. Hébraud. Agign and memory effects in colloidal glasses. *EuroPhys.Lett*, submitted.
- [86] R. Höhler, S. Cohen-Addad, and H. Hoballah. Periodic nonlinear bubble motion in aqueous foam under oscillating shear strain. *Phys.Rev.Lett*, 79(6):1154–1157, 1997.

Publications

Liste des publications

- **p 142-150** V.Viasnoff, F.Lequeux, D.J.Pine. Multispeckle Diffusing Wave Spectroscopy: a tool to study slow relaxations and time-dependent dynamics. *Rev.Scién.Inst*, 73: 2336, 2002. cond-mat/0203396
- **p 151-154** V.Viasnoff, F.Lequeux. Rejuvenation and Overaging in a colloidal glass under shear. *Phys.Rev.Lett*, 89 (6): 065701, 2002.cond-mat/0203328
- **p 155-163** V.Viasnoff, S.Jurine, F.Lequeux. How colloidal suspension that age are rejuvenated by strain application. *Faraday Discussion 123* accepté, à paraître en 2003. cond-mat/0210636
- **p 164-171** J.L.Harden, V.Viasnoff. Recent advances in DWS based micro-rheology, *Curr.Opi.Coll.Int.Sci.*, 6: 438, 2001
- **p 172-184** L.Berthier, V.Viasnoff, O.White, V.Orlyantchik, F.Krazakala. Hiking through the glassy: physics beyond aging. *Slow relaxations and out of equilibrium dynamics in condensed matter physics* Les Houches Lecture Notes 2003. accepté, à paraître cond-mat/0211106
- **p 172-184** A.Knaebel, M.Bellour, J.P.Munch, V.Viasnoff, F.Lequeux, J.L.Harden. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhyscs Letter*, 52 (1): 73, 2000

Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics

Virgile Viasnoff and François Lequeux^{a)}

L.P.M. UMR7615 CNRS ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

D. J. Pine

Departments of Chemical Engineering and Materials, University of California, Santa Barbara, California 93106-5080

(Received 20 November 2001; accepted for publication 4 March 2002)

A multispeckle technique for efficiently measuring correctly ensemble-averaged intensity autocorrelation functions of scattered light from nonergodic and/or nonstationary systems is described. The method employs a charge coupled device (CCD) camera as a multispeckle light detector and a computer-based correlator, and permits the simultaneous calculation of up to 500 correlation functions, where each correlation function is started at a different time. The correlation functions are calculated in real time and are referenced to a unique starting time. The multispeckle nature of the CCD camera detector means that a true ensemble average is calculated; no time averaging is necessary. The technique thus provides a “snapshot” of the dynamics, making it particularly useful for nonstationary systems where the dynamics are changing with time. Delay times spanning the range from 1 ms to 1000 s are readily achieved with this method. The technique is demonstrated in the multiple scattering limit where diffusing-wave spectroscopy theory applies. The technique can be combined with a two-cell technique that can measure faster decay times. The combined technique can measure delay times from 10 ns to 1000 s. The method is peculiarly well suited for studying aging processes in soft glassy materials, which exhibit both short and long relaxation times, nonergodic dynamics, and slowly evolving transient behavior. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1476699]

I. INTRODUCTION

Dynamic light scattering has proven to be a powerful tool for investigating the dynamics of colloidal suspensions, emulsions, foams, and other complex fluids. Over the past decade, dynamic light scattering (DLS) has been increasingly applied to glassy systems with slow, and often nonergodic dynamics. Slow dynamics pose experimental difficulties for DLS, particularly with respect to the stability of the lasers, and sometimes for the light detection system. Nonergodic samples pose even more serious experimental difficulties, which are exacerbated by the presence of slow dynamics. One way of addressing the problem of long data acquisition times is to use an array detector. More importantly, an array detector can also address the problem of nonergodic samples if the optics are designed so that the different elements in the array detector constitute essentially statistically independent samplings of the system under study.

In this article, we describe a method which employs a charge-coupled device (CCD) array detector for performing dynamic light scattering on systems that exhibit strong multiple light scattering. While the basic method we describe is applicable to single as well as multiple light scattering, our focus here is on multiple dynamic light scattering, also

known as diffusing-wave spectroscopy (DWS),^{1–3} where the methods we describe are most effective.

II. BACKGROUND

In conventional DWS (or DLS), the basic idea is to illuminate a sample with a coherent beam of light from a laser and to measure the temporal fluctuations in the resulting speckle pattern of scattered light. In a typical experiment, the optics for collecting the scattered light is arranged in such a way that the intensity of a single speckle is measured. By focusing on a single speckle, the amplitude of the fluctuating intensity is optimized to obtain a strongly fluctuating signal. The temporal duration of a typical fluctuation, i.e., the lifetime of a speckle, is determined by the time it takes a particle to move such that the phase of the scattered light is changed by approximately unity (or π). The dynamics of the scattered light, and hence the dynamics of the scatterers, can be more quantitatively characterized by the temporal autocorrelation function of the scattered intensity. In many cases, the autocorrelation function can be analyzed so that the time dependent mean square displacement of the scatterers is extracted.³

There are two important keys to the success of the conventional analysis that we wish to focus on here. First, the process must be stationary, at least for the duration of the experiment. That is, the dynamics of the system cannot change significantly during this time period. For example, the gelation process of a colloidal suspension can be monitored provided that the particle dynamics slow down (due to

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: francois.lequeux@espci.fr

the increase of the elastic modulus) on time scales that are much longer than the measurement period. In general an accurate measurement of the correlation function requires that the fluctuations in the intensity be measured over many fluctuation periods (e.g., $\sim 10^4$ speckle lifetimes to achieve $\sim 1\%$ accuracy). Thus, in this case, the particle dynamics must not change significantly over a time period of $\sim 10^4$ speckle lifetimes.

Second, the system must be ergodic. For a light scattering experiment, a system is ergodic if each speckle samples the same distribution of light intensities as the entire ensemble of speckles over the period of time that data are acquired (i.e., over the duration of the experiment). While this condition is satisfied for a large number of systems, there are certain systems with very slow glassy dynamics that are of interest but which, nevertheless, are not ergodic in the sense described above. Such systems pose a problem for light scattering and special steps must be taken in order to assure that meaningful correlation functions, which represent dynamics characteristics of the entire system, are measured.^{4–6}

The problem posed by nonergodic samples for light scattering was first understood in a clear fashion by Pusey and van Megen who, at the same time, presented a clever method for obtaining correctly averaged temporal autocorrelation functions.⁴ This technique has proven to be very useful but has some drawbacks: it sacrifices some signal-to-noise in order to obtain a useful distribution of light intensities, and the dynamics of the system must not change significantly over the duration of the experiment.^{4–6} Moreover, it suffers from the same limitation as normal DLS experiments in that data must be collected over a time scale that is much longer than the longest time scale of the fluctuations one is trying to measure.

Other schemes have been developed that overcome some of these difficulties, but not without a significant cost. The sample can be translated or rotated, for example, so that an ensemble average is obtained by brute force.⁶ However, the rotation or translation introduces an artificial characteristic time scale into the correlation function, namely the time scale over which the system samples new speckles by virtue of the motion. Care must be taken to assure that this time scale is much longer than any dynamical time scale of the system one is studying. And once again, the duration of the experiment must be such that averaging occurs over a time scale that is long compared to the time scale introduced by the sample motion (this amounts to assuring that a sufficiently large number of speckles are sampled—e.g., $\sim 10^4$ —to obtain the desired level of accuracy—e.g., $\sim 1\%$). Another method, developed recently by Skipetrov and Maynard,⁷ Romer *et al.*,⁸ and Scheffold *et al.*,⁹ uses two cells, one containing the sample with the slow nonergodic dynamics that are being studied, and another containing diffusing particles with ergodic dynamics, which serve to spatially average the nonergodic signal. This technique is only useful for experiments involving strong multiple scattering, but nevertheless provides a simple and efficient means of dealing with nonergodic systems. However, the only time scales probed in the primary cell are those that are shorter than the diffusive time scale set by the secondary cell.

An attractive alternative to the techniques described above for dealing with nonergodic samples is to use a CCD array, conveniently contained in a commercial CCD camera, as a light detector.^{10–15} This allows the intensity from a large number of speckles to be simultaneously and independently measured. A time series of images of scattered light obtained from the CCD camera is stored in a computer and processed such that each pixel in the CCD array serves as an input to its own correlator. Since the fluctuation of each speckle is independent of the other speckles, processing scattered intensity data collected with a CCD camera is like having N independent samplings of the data, where N is the number of speckles in the field of the CCD array. If N is sufficiently large, e.g., $N \sim 10^4$, then a complete ensemble average is obtained without any need to sample the system over times any longer than the actual dynamical time scales that are under study. Thus, a direct ensemble average can be obtained without any need for time averaging whatsoever. This approach solves several problems at once. First, it solves the nonergodicity problem because a full ensemble average (of $\sim 10^4$ samples) is obtained. Second, the process under study need not be a stationary process because no time averaging is necessary, provided a sufficiently large number of speckles are used. Thus, an essentially instantaneous snapshot of the system dynamics can be taken. If those dynamics change in time, they can be followed simply by measuring temporal autocorrelation functions at different starting times.

There are two practical limitations of the CCD camera-based technique. First, the minimum delay time for which the correlation function can be measured is set by the frame rate of the camera. In the experiments described in this article, we use a frame rate of 500 frames/s. Thus, delay times as small as a few milliseconds are accessible. It is interesting and important to note that real time processing of the images is necessary since, no commercial buffer memory is able to store them for the entire sequence of frames obtained in the course of a single experiment, which is typically on the order of 10^5 – 10^7 frames. Recent advances in microprocessor speed allows real time computation of the correlation function. Hence the limiting factor for the frame rate is the PCI bus rate for transferring data from the acquisition board to the computer RAM.

The second limitation of the technique is the limited sensitivity of the CCD array used, as compared to that of a photomultiplier. This means that relatively strong scattered light signals are needed. In our experiments, we found that a power of approximately 400 mW gives a satisfactory signal-to-noise ratio for a frame rate of 500 frames/s. Of course, the laser power required for different experiments will depend on the scattering strength of the sample and the specific geometry used, as discussed in the review article on DWS by Weitz and Pine.³

In this article we first describe the CCD optical setup and calculational scheme for our computer-based correlator (Sec. III). In Sec. IV we explain how a single camera can be used to take up to 500 correlation functions simultaneously, with the reference starting time shifted by different amounts. We then show how the CCD camera technique can be coupled

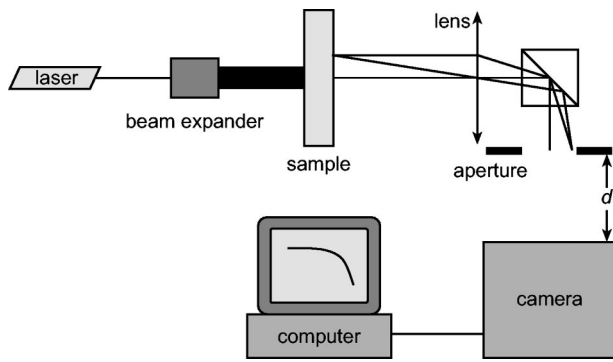


FIG. 1. Experimental setup for the transmission geometry. The laser wavelength is $\lambda = 514$ nm. We use a Dalsa camera running at 500 frames/s and a 500 MHz PC.

with the double cell technique to extend the time window over which measurements can be made from 10^{-8} to 10^4 s.

III. EXPERIMENTAL SETUP

The sample is illuminated using polarized light from an argon ion laser operating at a wavelength of $\lambda = 514$ nm and a maximum output power of 1.6 W. The laser beam is expanded to a diameter of approximately 1 cm and is incident on the sample cell, as shown in Fig. 1. Multiply scattered light is collected by a 50 mm Nikon camera lens and focused onto a iris diaphragm. The lens is set up so that a one-to-one image of the scattered light from the output plane of the sample cell is formed on the diaphragm. The imaging of the output plane of the sample onto the pinhole provides a convenient means for collecting data from different parts of the sample. This feature is particularly useful in samples like gels or very viscous solutions where defects or small particles of dust may hinder the measurement; this setup allows one to avoid defected regions of the sample. A polarizing cube is placed between the lens and the diaphragm to protect the camera from stray light.

The low sensitivity of CCD arrays relative to photomultiplier tubes means that the sample must be strongly illuminated (~ 400 mW as previously noted). However, the incident light intensity must not be so high as to heat the sample. Therefore, it is crucial to collect as much of the scattered light as possible. We use a 50 mm camera lens of with an f number of 1.7.

The scattered light is detected by a Dalsa CCD camera, model CAD1-128A, which is placed approximately $d \approx 15$ cm behind the diaphragm. It is an 8-bit camera which we run at 500 frames/s. The images are transferred to a computer running at 500 MHz using a National Instruments data acquisition board, model PCI1422. The combined speeds of the computer and data acquisition boards are sufficiently high to allow data to be analyzed in real time.

Data analysis includes calculation of the ensemble-averaged temporal correlation function of the scattering intensity I ,

$$g_2(t, t_0) \equiv \frac{\langle I(t_0)I(t_0+t) \rangle}{\langle I(t_0) \rangle \langle I(t_0+t) \rangle}, \quad (1)$$

and the ensemble-averaged spatial correlation function

$$C(\delta \mathbf{r}) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{r}) I(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) \rangle}{\langle I(\mathbf{r}) \rangle^2}, \quad (2)$$

where t_0 is the time when the reference intensity is measured, $t \geq t_0$ is the delay time, $\mathbf{r}$ is the coordinate of a pixel on the detector, and $\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}$ is the coordinate of another pixel a distance $\delta \mathbf{r}$ away. The angle brackets $\langle \dots \rangle$ represent the ensemble average over all the pixels on the CCD chip. The denominator of the expression on the right hand side of Eq. (1) is the square of the average intensity determined according to the method suggested by Schatzel,¹⁶ in order to obtain a slightly more accurate measurement of $g_2(t, t_0)$. The algorithms used to calculate these correlation functions are described in greater detail below.

A. Speckle size adjustment

The size s of the speckles of scattered light formed on the CCD chip is given by

$$s \approx d\lambda/a, \quad (3)$$

where d is the distance between the diaphragm and the CCD chip, λ is the wavelength of light, and a is the diameter of the diaphragm. By adjusting d and/or a , the size of the speckles relative to the size of a pixel on the CCD chip can be controlled. We use a 2 mm $\times$ 2 mm CCD chip with 128 $\times$ 128 pixels. Each pixel occupies approximately 256 μm^2 with a 100% fill factor.

To maximize the signal-to-noise, we need to collect data from as many speckles of scattered light as possible. However, if the speckles are too small, for example if several speckles occupy a single pixel, optical contrast is lost and the signal for determining a temporal autocorrelation function $g_2(t)$ is degraded. Therefore, it is important to adjust the speckle size so that we obtain a satisfactory optical contrast with as many speckles as possible analyzed.

In order to determine the number of speckles per pixel, we adjust the collection optics (i.e., the size of the iris) and measure the spatial intensity autocorrelation function

$$C(p) = \frac{\langle I_i I_{i+p} \rangle_i}{\langle I_i^2 \rangle_i}, \quad (4)$$

where I_i is the intensity of scattered light at pixel i and I_{i+p} is the intensity of light p pixels away. The correlation function $C(p)$ is determined by averaging over all pixels. Figure 2 shows $C(p)$ for three different sets of light collections optics. Note that $C(p)$ first decreases and then oscillates about a baseline intensity. We arbitrarily define the position of the first minimum to be the average speckle size. Hence the speckle size is defined as the distance over which the intensity profile remains spatially correlated.

To determine optimal configuration of the collection optics, we use the static scattering pattern from an immobile glass frit. The frit is sufficiently opaque that diffusion approximation for light transport through the medium is valid. The intercept for the intensity correlation function (i.e., $g_2(0)$) is expected to lie between 1 and 2. In order to quantitatively evaluate its value, a series of 2000 intercepts was measured. Measurements were performed by self-correlating

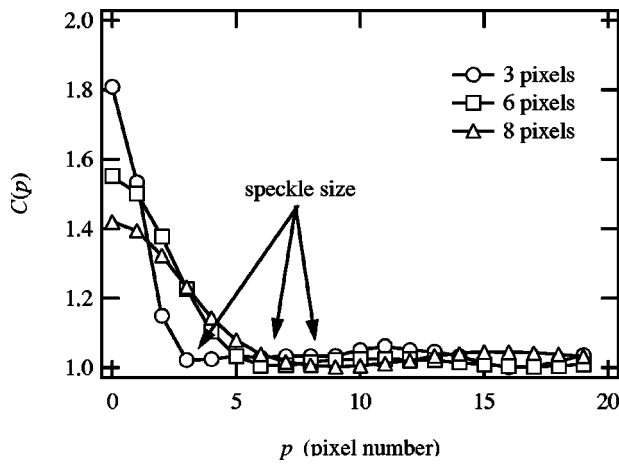


FIG. 2. Spatial correlation function $C(p)$ obtained using different speckle sizes. The first minimum of this function is taken as the speckle spot diameter.

2000 images from the glass frit. For each image the mean intensity was calculated as well as the mean squared intensity. The ratio of these two quantities corresponds to $g_2(0)$ for this image. Six series of such measurements were made, each for a different speckle size. Figure 3(a) shows the six distributions of $g_2(0)$. The average value $\langle g_2(0) \rangle$ for each

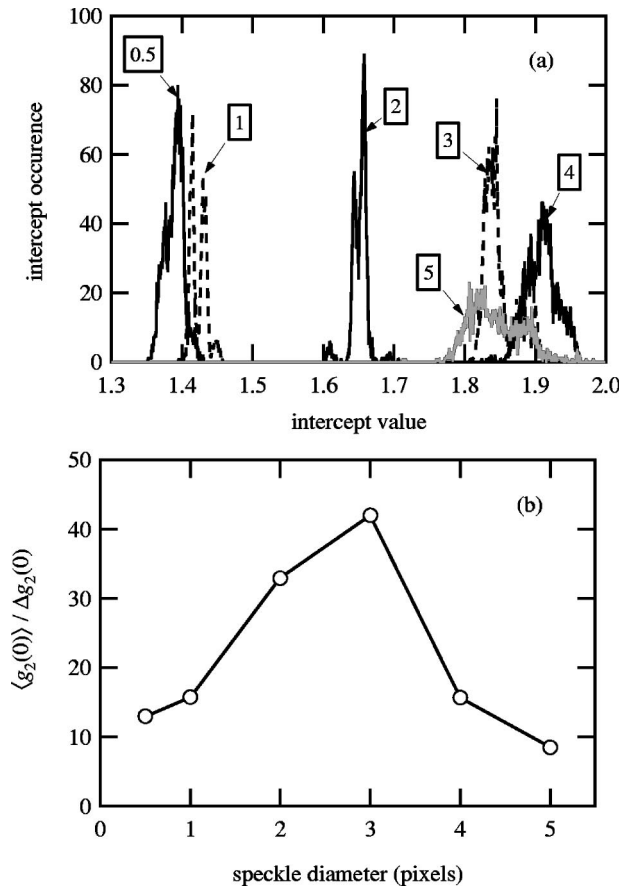


FIG. 3. (a) Histogram of the intercepts ($g_2(t)=0$) for 2000 correlation functions for a frit at different speckle size. The theoretical intercept should be 2. (b) "Signal-to-noise" $\langle g_2(0) - 1 \rangle / \Delta g_2(0)$ as a function of speckle size, where $\langle g_2(0) \rangle$ is the average value of $g_2(0)$ and $\Delta g_2(0)$ its spread. It shows that the best compromise between loss of statistics and loss of contrast is obtained for a speckle diameter of 3 pixels.

speckle size is an evaluation of the contrast, whereas the spread $\Delta g_2(0)$ indicates how quickly (i.e., how many images must be correlated before) $g_2(0)$ converges to its proper statistical value. As such, $\Delta g_2(0)$ quantifies the statistical and instrumental noise. To determine the best compromise between obtaining the highest signal with the least noise, we plot $\langle g_2(0) - 1 \rangle / \Delta g_2(0)$ as a function of speckle size. Figure 3(b) shows that the best configuration is obtained for a speckle size of 3 pixels in diameter. All subsequent measurements are performed in this configuration. The average intercept $\langle g_2(0) \rangle$ allows the determination of the normalization factor given for the Siegert relation:

$$g_2(t) - 1 = \beta |g_1(t)|^2, \quad (5)$$

where $g_1(t) = \langle E(t_0)E(t_0+t) \rangle / \langle |E(t_0)|^2 \rangle$ is the normalized electric field autocorrelation function. We take $\beta = 0.82 \pm 0.05$ in subsequent measurements and display our results in terms of the squared electric field correlation function $|g_1(t)|^2$ using the Siegert relation above.

IV. CALCULATION ALGORITHM

In this section we explain how the bitmapped image is processed to calculate the autocorrelation function.

A. Correlation function calculation

At time t , a single CCD frame of scattered light is saved in the computer memory (RAM). We call $I_i^{\text{raw}}(t)$ the raw intensity of the light incident on pixel i for the image taken at time t , and subtract off an average background $\langle I_i^{\text{back}} \rangle$ for pixel i due to stray light and dark counts:

$$I_i(t) = I_i^{\text{raw}}(t) - \langle I_i^{\text{back}} \rangle. \quad (6)$$

We measure $\langle I_i^{\text{back}} \rangle$ by averaging 1000 images for each pixel with the laser turned off. Further refinements taking into account other sources of the extraneous signal can be found in Ref. 13. While such refinements prove useful for DLS in the single scattering limit, we found such corrections to be insignificant for DWS.

One practical problem encountered in acquiring data is that some images may be skipped by the acquisition card due to synchronization problems. Thus, as a precaution, we always record the time t at which each image is obtained.

Applying Eq. (6) to our data, we calculate the correlation function

$$g_2^{(m)}(t_0, t) = \frac{\langle I_i(t_0)I_i(t+t_0) \rangle_i}{\langle I_i(t_0) \rangle_i \langle I_i(t+t_0) \rangle_i}. \quad (7)$$

Note that the average is performed over *pixels* rather than using the customary method of averaging over the initial time t_0 . That is, the correlation function $g_2^{(m)}(t_0, t)$ is calculated by multiplying two frames (one at time t_0 , the other at $t_0 + t$) together pixel by pixel, summing the results from all pixels, and then dividing by the number of pixels. In general, one frame suffices to obtain a good average for $g_2^{(m)}(t_0, t)$ because it consists of a large number of pixels, $16384 = 128^2$ in this case, which constitutes several thousand independent samples from which to determine $g_2^{(m)}(t_0, t)$.

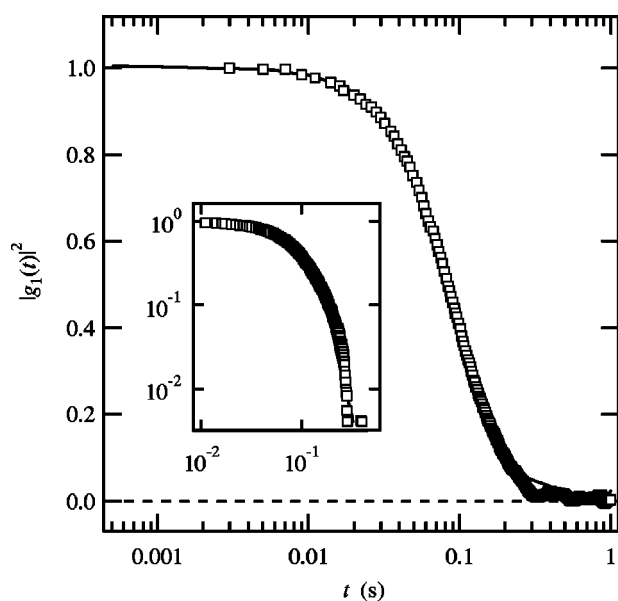


FIG. 4. Comparison of $|g_1(t)|^2$ obtained from a sample of $0.5 \mu\text{m}$ diam beads in pure glycerol for a standard single-correlator DWS setup (—) and multispeckle camera based setup ($\square$). The inset shows the correlation function with the baseline subtracted demonstrating that reliable data are obtained down to 10^{-2} .

The correlation function $g_2^{(m)}(t_0, t)$ is obtained in this manner from an *ensemble average* of the sample, with no need for the time averaging method typically used with conventional light detection. When data is taken from an ergodic system, both methods give the same result, as illustrated in Fig. 4 where we compare correlation functions obtained from a CCD camera to one taken with a conventional single detector-single correlator for a sample of polystyrene beads in glycerol obtained undergoing Brownian motion. Significant advantages accrue for the CCD technique, however, when measurements are performed on a nonergodic sample. Moreover, the CCD method can provide important advantages when measuring correlation functions for nonstationary systems.

B. Multiple correlation function calculation

In the preceding section, we discussed how a two-time correlation function $g_2(t_0, t)$ can be obtained, t_0 being the time at which the reference image is acquired and $t_0 + t$ being a later time at which another image is collected and correlated with the reference. Such a correlation function provides a snapshot of the dynamical state of the system at a particular starting time, namely t_0 , and is possible only because sufficient ensemble averaging is achieved by correlating thousands of pixels between two frames from a CCD camera. The ability to obtain such snapshots is particularly useful for studying systems whose dynamics are time dependent, i.e., nonstationary systems. Examples include systems which are gelling, coarsening, aging, or undergoing some other nonequilibrium nonstationary process. By measuring $g_2(t_0, t)$ as a function of the starting time t_0 , the evolving dynamics of such systems can be followed and studied.

Here, we explain a scheme for following the evolving dynamics of a system by measuring many different correla-

tion functions in parallel, each with a different starting time t_0 . A unique and important feature of this scheme is that new correlation functions can be started at intervals as short as $1/500$ s, while still collecting frames for correlation functions started at earlier times. In fact, up to 500 correlation functions can be collected simultaneously, each with a different starting time t_0 , and without any requirement that a previously started correlation function be finished before starting a new one.

The key to the success of the scheme is the realization that in most cases, it is not necessary to measure the correlation function with the same temporal resolution for all delay times. Typically, small time steps are required for short delay times while larger time steps are required for longer delay times. The scheme we employ takes advantage of this fact. It is essentially an interlacing scheme in which successive frames are sometimes used in different correlation functions, as will be explained below. In effect, the scheme represents a compromise between making maximal use of the information available in the measurements for calculating the correlation functions and obtaining and processing the data from the CCD camera frames at a rapid rate.

This compromise is necessary because calculating the correlation function between two frames is time consuming; only one pair of frames can be processed (multiplied and averaged) between the acquisition of two successive images. Image stacking is not practical because it quickly leads to memory overflow. Therefore, we employ an algorithm for calculating many correlation functions, labeled by $j = 1, 2, 3, \dots, j_{\text{max}}$, simultaneously in real time, that makes only the following manageable demands on the computer:

- (i) only one frame multiplication is performed between the acquisition of successive frames,
- (ii) storage of a maximum of $j_{\text{max}} \leq 500$ reference image frames plus the most recently acquired frame in memory, and
- (iii) storage of a maximum of j_{max} correlation functions in memory, with each on the order of 100 channels.

For a frame rate of 500 frames/s from a 128×128 pixel CCD camera, these demands can be met by a computer with a Pentium processor running at 500 MHz and possessing 512 MBit of RAM. An important feature of the algorithm is that it requires that only the reference frame for each correlation function, along with the most recently acquired frame, be stored in the computer at any moment in time; this keeps the number of frames that must be stored in memory to a manageable number. This also allows all correlation functions to be calculated in real time as the experiment proceeds.

The scheme we use is illustrated graphically in Fig. 5. The vertical axis represents the different correlation functions labeled by $j = 1, 2, 3, \dots, j_{\text{max}}$. The horizontal axis represents the successive frames that are acquired, labeled $n = 1, 2, 3, \dots$ with each frame being nominally separated in time by the reciprocal $1/f$ of the frame rate. The reference image for the j th correlation function is given by image number

$$n = n_1^{(j)} = 1 + (N + 1)(j - 1), \quad (8)$$

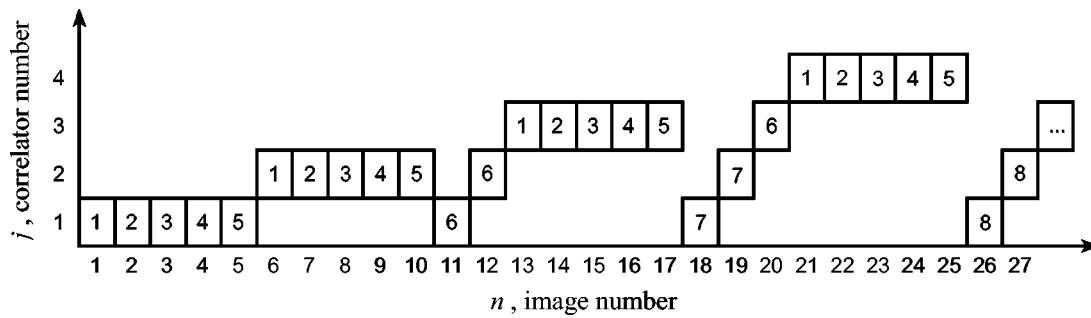


FIG. 5. Schematic representation of image selection and use in the multicorrelator scheme. For this illustration $N=5$. The horizontal axis is the image number n (or $n_i^{(j)}$) and the vertical axis is the correlator number j . The numbers inside the boxes indicate the i th image used in correlator j .

where the subscript “1” indicates that this is the first frame of the j th correlation function. Each of these reference images is stored in memory; N is typically of order 10. The reference image and the next $N-1$ images in sequence are correlated with the reference image. The remaining frames used to calculate the j th consists of a sequence of selected images as illustrated in Fig. 5. The sequence numbers of the frames used to calculate the j th correlation function is summarized by the formula

$$n = n_i^{(j)} = \begin{cases} n_1^{(j)} + i - 1 = (N+1)(j-1) + i & \text{if } 1 \leq i \leq N \\ (j-1) + \frac{1}{2}i(i-1) - \frac{1}{2}N(N-1) & \text{if } i > N \end{cases} \quad (9)$$

Note that the spacing between the points in a correlation function is constant over the first N points but increases quadratically at later times. The time interval between two successive correlation functions j and $j+1$ is approximately N/f , where f is the frame rate. This time interval can be tuned in order to best accommodate the rate of evolution of the system under study. For $N=1$ this time interval can be as short as the inverse frame rate.

In Fig. 6 we show a series of correlation functions obtained using the multispeckle CCD camera technique described above. The correlation functions were obtained from

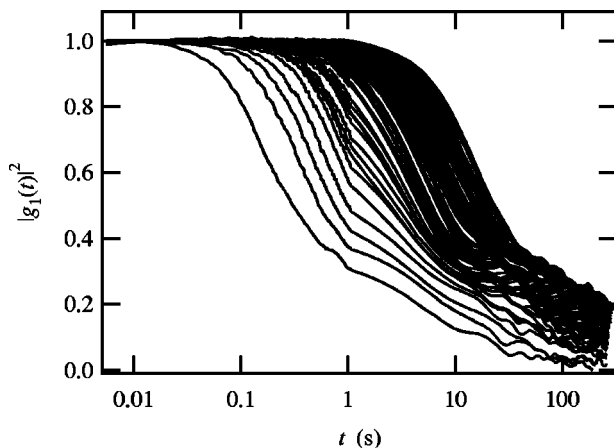


FIG. 6. Correlation functions $|g_1(t_0, t)|^2$ taken after a shear step of 5%. Multiple correlation functions are obtained in real time with the ones started later having larger decorrelation times; the decorrelation time increases as the relaxation process slows down. The delay between two successive correlation function is approximately 1 s.

a sample consisting of 0.5 wt % alumina (Al_2O_3) beads, approximately 160 nm in diameter (AKP30 Sumitomo), that were embedded in a crosslinked elastic network of polybutylacrylate. The first correlation function was started at a time $t_0=0$ immediately after a step strain of 5% was applied to the sample. Thus, the correlation functions measure the subsequent random motion of the beads that arises as a response to the stress within the sample. As the stress relaxes over the course of tens of minutes, the random motion of the beads becomes slower. This slowing down is reflected in the increased decorrelation time of correlation functions started at increasingly later times after the initial step strain. In Fig. 7 we plot the decorrelation time $\tau_{1/2}$, defined as the time it takes a correlation function to decay to half its initial value versus time, referenced to the starting time t_0 . It exhibits a power law behavior over 2 decades. A detailed discussion of this experiment will be published elsewhere.

V. FAST AND SLOW TIME SCALES

The shortest decorrelation time $\tau_{1/2}$ measured in the experiments described in the previous section is fairly slow, approximately 0.1 s. In this particular instance, the frame rate of the camera is sufficient to capture all the dynamics of the process in the correlation function. This is not always the

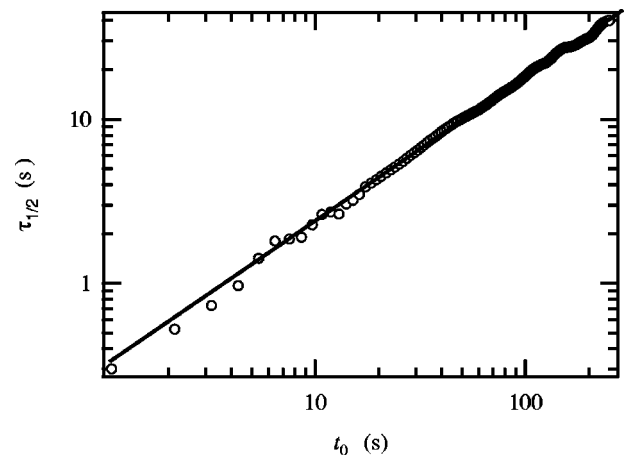


FIG. 7. The correlation time $\tau_{1/2}$ vs the time t_0 , where $\tau_{1/2}$ is defined as the delay time where $g_1(t_0, \tau_{1/2}) = \frac{1}{2}$, and t_0 is the amount of time that passed after the step strain before starting the correlation function. A new correlation function was started every 1 s. The data are well described by a power law $\tau_{1/2} \sim t_0^{0.88}$.

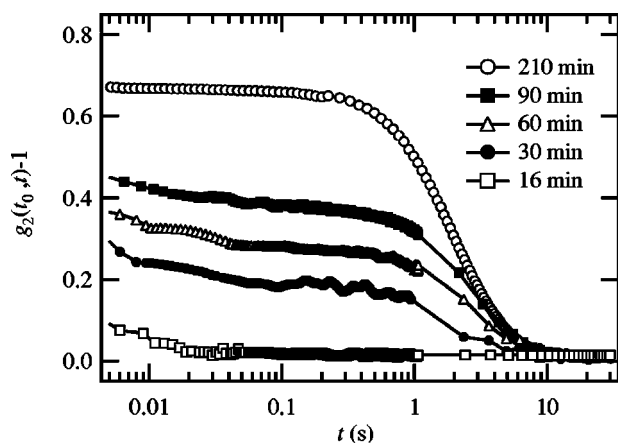


FIG. 8. Correlation functions $g_2(t_0, t) - 1$ ($= \beta |g_1(t_0, t)|^2$) started at different times t_0 (indicated in the plot) after the quench of a 1% gelatine gel with 1% latex spheres from 60 to 20 °C. The typical evolution time is around 10 min. The rise of the intercept and plateau corresponds to the disappearance of the fast liquid phase relaxation process and concurrent increase of the gel elastic modulus.

case, however. Many materials, including polymer networks, colloidal gels, and glassy materials possess two characteristic ranges of relaxation times, where only the slower of the two is sufficiently slow for the multispeckle CCD camera method to work. In these cases, the faster relaxation processes are not measured.

To illustrate such a process, we use the multispeckle technique to follow the gelation that occurs following a quench from 60 to 20 °C in a 1% gelatin solution containing 1% latex spheres with a radius of 85 nm. The correlation functions are shown in Fig. 8. As the gelatin gels, the motion of the strands of gelatin and the motion of the spheres embedded within it becomes increasingly restricted. As the gelation proceeds, the height of the plateau and the y intercept of the correlation functions increases. This occurs because there is a fast relaxation process that occurs outside of the time window of the camera. That is, there is an initial rapid drop of $g_2(t)$ that occurs on a time scale that is faster than the inverse frame rate of the camera (~ 2 ms). Below, we explain how this obstacle can be overcome such that the lower bound of the time window is reduced from 10^{-2} to 10^{-8} s.

What we would like to be able to do is to *simultaneously* capture the fast and slow dynamics for a time-dependent nonstationary process. Below, we show that this can be accomplished, provided a strict set of criteria are met. Fortunately, it turns out that these criteria are met by most of the systems of interest so that the criteria are not very restrictive in practical situations. As we will show below, we can use a classical photomultiplier-based (fast) correlator, which spans a delay time range of 10^{-8} s to about 1 s, to capture the fast dynamics and the multispeckle (slow) correlator to capture the slow dynamics. The key is to properly ensemble average the scattered light signal entering the photomultiplier used with the fast correlator without disturbing the multispeckle signal that enters the slow correlator.

To provide an ensemble-averaged signal to the fast correlator, we exploit a technique recently developed by Schef-

fold *et al.*,⁹ which enables simple and efficient spatial averaging without requiring any motion of the sample or the detector. This technique is known as the two-cell technique and has been described both theoretically⁷ and experimentally.⁸

A. Two-cell technique

The idea of the two-cell technique is to optically couple the sample studied to an ergodic reference system. The light is successively scattered by the sample cell and then by the reference cell before entering the photomultiplier. This can be implemented simply by illuminating two cells in series, and detecting the light that passes through and is scattered by both samples in the two cells. In that case, the nonergodic signal emerging from the sample cell is made ergodic by its scattering through the reference cell. The second cell can thus be regarded as performing a slow spatial averaging of the sample signal. Under carefully specified optical conditions, the correlation function $g_1^M(t)$ measured after passing through the two cells is simply the product of the correlation function of each cell

$$g_1^M(t) = g_1^S(t) \times g_1^R(t), \quad (10)$$

where the superscripts *R* and *S* stand for the sample and the reference correlation functions, respectively. The conditions under which the two-cell technique can be employed have been carefully considered in Ref. 7. They find that the primary condition required is that each photon traverses the space between the sample and reference cells only once. This means that for a configuration where a significant amount of light is lost between the two cells, as was done in Ref. 8, this condition is satisfied when $l_R^*/L_R \gg l_S^*/L_S$, where l_i^* and L_i are, respectively, the photon transport mean free path and the cell thickness for the reference ($i=R$) and the sample ($i=S$) cells.

B. Experimental setup

Figure 9 illustrates how we incorporate the two-cell technique into the multispeckle correlator so that we can simultaneously capture the fast and slow dynamics from a slowly evolving nonergodic system. We arrange the optics for the multispeckle (slow) correlator just as before so that surface from which the multiply scattered light exits in the sample cell is imaged with a 1:1 ratio onto a pinhole behind which the CCD camera is placed. For the fast correlator, a nonpolarizing beam splitter is placed a short distance in front of the pinhole so that half of the light is diverted onto the reference cell. The reference cell is positioned so that the exit plane of the sample cell is imaged onto the reference cell's front surface. A single mode optical fiber with a collimator collects the scattered light exiting in the reference cell at an angle of approximately 15° and sends it to a photomultiplier whose output is connected to a multiple-sample-time correlator.

The reference cell has a thickness of 5 mm and contains a glycerol solution of 0.5 μ m radius latex spheres with a volume fraction of 1%. The concentration of spheres is chosen so that there is just enough multiple scattering in the

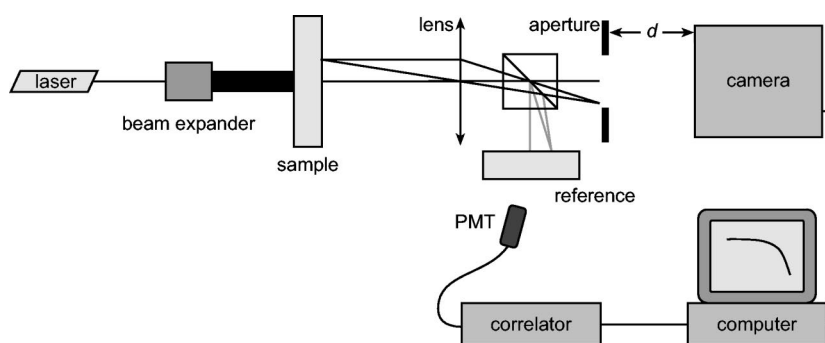


FIG. 9. Schematic for the two-cell technique. A single mode optic fiber and a multidelay-time correlator with a photomultiplier tube are used. The second cell is made with $0.5\ \mu\text{m}$ polystyrene spheres in a dilute solution of glycerol. The polarizing cube has been replaced by a nonpolarizing beamsplitter.

reference cell to ensure that essentially no light passes through the sample without being scattered at least several times but with l_R^*/L_R as big as possible. However, this must be done so that the decorrelation time of the reference correlation function is somewhat larger, typically by a factor of about 3–10, than the inverse frame rate of the CCD camera. By adjusting the concentration of spheres and the viscosity of the solution with glycerol, these conditions are readily achieved.

Before a measurement can be made using the two-cell technique, it is necessary to measure the correlation function of the reference cell in the absence of the sample cell and to ensure that its correlation time is greater than the inverse frame rate. Data from such a measurement is shown in Fig. 10, from which one can see that the decay time of $g_1^R(t)$ is about 0.1 s. The correlation function $g_1^M(t)$ is then measured with the sample cell in place, from which the sample correlation function $g_1^S(t)$ is obtained using Eq. (10). Figure 10 shows results from a typical set of measurements, including the reference cell correlation function $g_1^R(t)$, the measured two-cell correlation function $g_1^M(t)$, and the true correlation function of the sample $g_1^S(t)$ obtained from Eq. (10). Note that $g_1^S(t)$ is obtained accurately from the first time measured by the correlator, about 10^{-7} s, out to about 30 ms, or approximately the decorrelation time of $g_1^R(t)$. For longer delay times, the reference correlation function $g_1^R(t)$ falls to zero making recovery of $g_1^S(t)$ using Eq. (10) impossible.

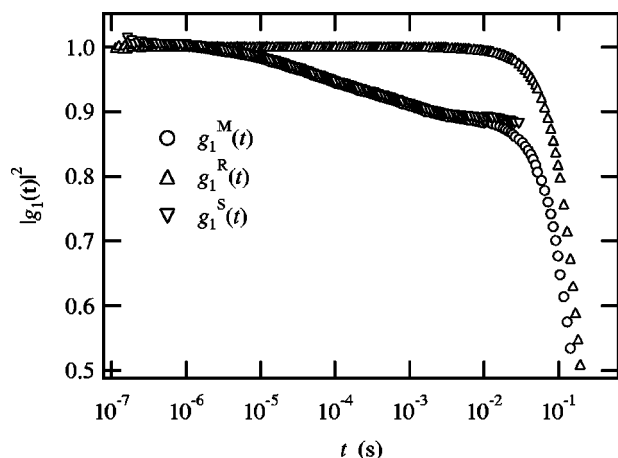


FIG. 10. Correlation functions $|g_1^M(t)|^2$ [○], $|g_1^R(t)|^2$ [△], $|g_1^S(t)|^2$ [▽] for the gelatine gel after 210 min. The sample correlation function $|g_1^S(t)|^2$ displays first a rapid decay and then a plateau due to the trapping of the beads in the gel network.

Note that the sample correlation function $g_1^S(t)$ determined in this way has a significant time interval of overlap, from about 2 to about 30 ms, with the correlation function measured by the multispeckle technique. Thus, it should be possible to superimpose the correlation functions from the two techniques to obtain a single correlation function covering the entire range of time scales from 10 ns to hundreds of seconds or longer. It is important to note, however, that in order for the signal to be ergodic and the correlation function obtained from the two-cell technique to be properly ensemble averaged, data must be collected over a time that is about 10^3 times larger than the decay time of the reference correlation function. In our case the acquisition time is 100 s.

C. Overlapping data from the two techniques

In order to overlay the correlation functions measured by the two techniques, they must be properly normalized using the respective Siegert coefficients β for each measurement [see Eq. (5)]. For the multispeckle CCD camera method, $\beta = 0.8$, as discussed in Sec. III A. For the double cell technique, β is determined by the value of the intercept from the correlation function of the reference cell alone. For the reference cell, we obtain $\beta = 0.95$.

Figure 11 shows correlation functions from the two techniques for the gelation experiment described in Sec. V. The acquisition time for each double cell measurement was 100 s. Excellent agreement is obtained over the range where the two techniques overlap (2–30 ms). Note that the overlap

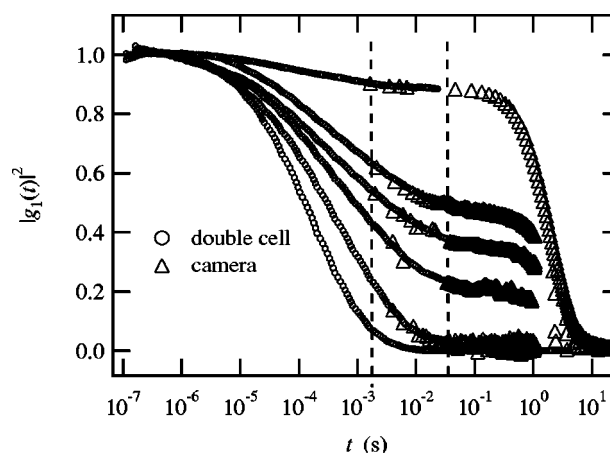


FIG. 11. Normalized correlation functions obtained using the double cell (○) and multispeckle (△) techniques. The range of overlap is indicated by the dashed lines.

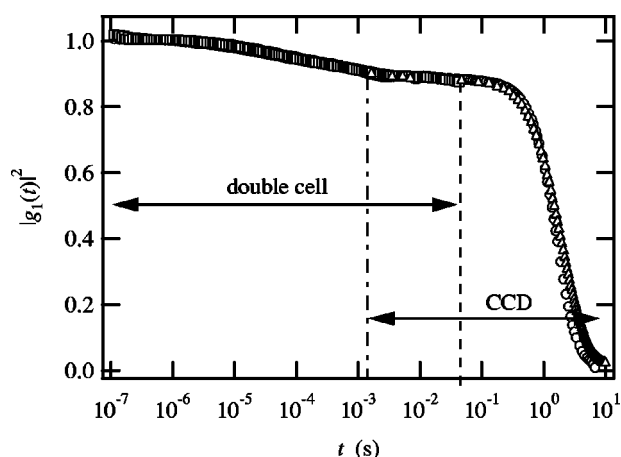


FIG. 12. Comparison of correlation functions obtained using a single correlator without a reference cell (conventional single-cell method—3000 s) [○], with a reference cell (two-cell method—100 s) [□], and using multispeckle CCD camera (10 s) [△] techniques. Discrepancies at long times are attributed to poor statistics for the conventional method.

occurs in a region where the slope of the correlation function is sizeable, making the agreement even more impressive.

Finally, it is useful to compare the results for different methods of measuring a correlation function. In Fig. 12, we plot three correlation functions: (1) one obtained using the multispeckle technique with a window of decay times of 2 ms–10 s. Averaging was performed in real time (up to the longest decay time or ~ 20 s). (2) Another was obtained using the double cell technique over the decay-time window of 10^{-7} s–30 ms and averaged for 100 s. (3) A third obtained using a classical setup with a photomultiplier tube and single correlator over the decay-time window of 10^{-7} –5 s and averaged for 3000 s. The measurements using the double cell and the multispeckle methods were done simultaneously; the measurement with the photomultiplier and single correlator was performed just after the other two, simply by removing the reference cell. The agreement is very good over the time window of 10^{-7} – 10^{-1} s. There are deviations, however, between the single correlator and the multispeckle techniques at longer delay times. These deviations occur because data obtained using the single correlator technique must be collected over a fairly long data-acquisition time, 100 s in this case, in order to obtain satisfactory signal-to-noise. In cases where the dynamics of the sample evolves with time, the multispeckle technique has clear advantages.

The multispeckle technique can measure correlation functions in real time for delay times larger than 2 ms. When coupled simultaneously (in the same setup) with the two-cell technique, the combined method can measure correlation functions over an extremely broad range of delay times. As a demonstration, we show in Fig. 13 a correlation function measured for a gel of silica beads ($0.2 \mu\text{m}$ in diameter) at a volume fraction of 52% with an ionic force adjusted to 1.4×10^{-2} M with KNO_3 . The correlation function spans a range of delay times from 10^{-8} s to greater than 10^3 s, or more than 11 decades in time. Such a measurement is not only remarkable, it is extremely useful for probing glassy systems that can exhibit dynamics over a very broad range of delay times.

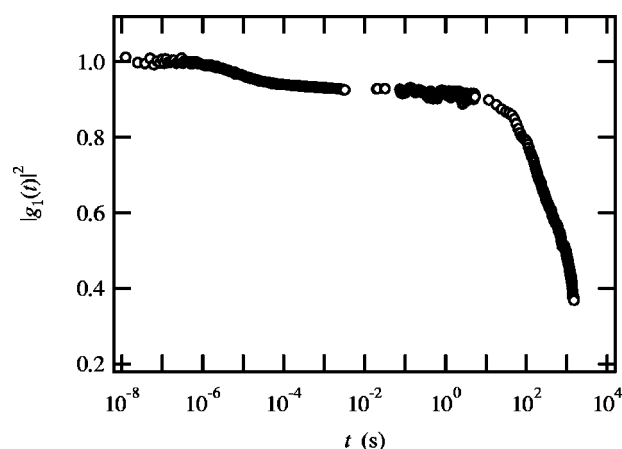


FIG. 13. Correlation function $|g_1(t)|^2$ for a suspension of silica spheres ($\phi = 22\%$). The fast part of the correlation function was measured using the two-cell technique and the slow part using the multispeckle technique. The combined measurements span 11 decades.

Finally, there are a couple of practical constraints that bear mentioning. First, the two techniques can be usefully coupled only if the typical time scale over which the system evolves is much longer than the averaging time required for the two-cell technique. As a practical matter, the required averaging time is set by the longest delay time one wishes to measure. That time is determined primarily by the desire to have some range of delay times where the two-cell and multispeckle techniques overlap. The limitation here is the speed of the camera that can be used for the multispeckle technique. Second, the simultaneous use of the two techniques leads to a certain amount of light loss. Thus, a powerful laser (~ 1 W) is recommended.

- ¹G. Maret and P. E. Wolf, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **65**, 409 (1987).
- ²D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1134 (1988).
- ³D. A. Weitz and D. J. Pine, in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, edited by W. Brown, Monographs on the Physics and Chemistry of Material, Vol. 49 (Oxford University Press, Oxford, 1993), pp. 652–720.
- ⁴P. N. Pusey and W. Van Meegen, *Physica A* **157**, 705 (1989).
- ⁵J. G. H. Joosten, E. T. F. Gelade, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **42**, 2161 (1990).
- ⁶J. Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Milner, X.-I. Wu, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. A* **46**, 6550 (1992).
- ⁷S. E. Skipetrov and R. Maynard, *Phys. Lett. A* **217**, 181 (1996).
- ⁸S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4980 (2000).
- ⁹F. Scheffold, S. E. Skipetrov, S. Romer, and P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E* **63**, 061404 (2001).
- ¹⁰A. P. Y. Wong and P. Wiltzius, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2547 (1993).
- ¹¹E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Scharl, and H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **106**, 3743 (1997).
- ¹²O. K. C. Tsui and S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. E* **57**, 2030 (1998).
- ¹³L. Cipelletti and D. A. Weitz, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3214 (1999).
- ¹⁴L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2275 (2000).
- ¹⁵A. Knaebel, M. Bellour, J. P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden, *Europhys. Lett.* **52**, 73 (2000).
- ¹⁶K. Schatzel and E. O. Schulzdu Bois, *Infrared Phys.* **32**, 409 (1991).

Rejuvenation and Overaging in a Colloidal Glass under Shear

Virgile Viasnoff and François Lequeux

L.P.M UMR7615 CNRS ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

(Received 22 March 2002; published 23 July 2002)

We report the modifications of the microscopic dynamics of a colloidal glass submitted to shear. We use multispeckle diffusing wave spectroscopy to monitor the evolution of the spontaneous slow relaxation processes after the samples have been submitted to various straining. We show that high shear rejuvenates the system and accelerates its dynamics, whereas moderate shear over-ages the system. We analyze these phenomena within the frame of the Bouchaud's trap model.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.065701

PACS numbers: 64.70.Pf, 83.10.Pp, 83.80.Hj

The physical properties of glassy systems such as supercooled liquids, spin glasses, amorphous polymers, and colloidal glasses are well known to evolve slowly with time. This phenomenon is called aging. The out-of-equilibrium nature of these systems compels their physical properties to depend on two times as shown by both theoretical and experimental studies. The first time is the age of the system, i.e., the time spent in the glassy phase. The second time is the time elapsed since the measurement started. Consequently, a well controlled history is a key requirement for obtaining reproducible results. The most common way to control the history is to quench it from an equilibrium state at high temperature into an aging state at low temperature. Since the system is at equilibrium at high temperature, all the history preceding the quench is erased and a complete rejuvenation of the physical properties is achieved. For colloidal glasses, however, temperature may not be a practical parameter. Liu and Nagel recently suggested [1] that shear may act equivalently to temperature for such materials. Indeed, a high shear proves to be able to be erased from the memory for these systems and thus to completely rejuvenate them [2,3]. In that sense the cessation of a shear is similar to a temperature quench. Moreover, different approaches were recently introduced to describe the coupling between mechanical deformations and aging phenomena [4,5]. However, quantitative experiments are still lacking to determine unambiguously how shear acts on a microscopic level and how it should be introduced in a mean field model.

In this Letter we report nontrivial shear effects on a dense solution of polybeads. We show that these effects can be mimicked by temperature changes in the Bouchaud's trap model [6]. Our underlying physical picture is the following: slow relaxations, of characteristic time τ , are determined by the structural rearrangements of the particles. The dynamics slows down with the age t_w of the system as the beads find more and more stable configurations. τ is thus an increasing function of t_w . Since a shear flow seems to be able to completely rejuvenate the system, one could imagine that it shuffles the beads' arrangements. The resulting configurations could

be less stable. The dynamics of rearrangements would then be accelerated and the relaxation time τ would decrease. Oppositely, one could imagine that a moderate oscillatory strain is able to help the system to find more stable, though always noncrystalline, configurations. The dynamics would then be slowed down, and τ would be increased. In order to elucidate these two contradictory pictures, we experimentally tested the effect of an oscillating shear strain on the evolution of the microscopic dynamics of our dense suspension. The sample is a commercial suspension of polystyrene spherical beads of diameter 162 nm copolymerized with acrylic acid (1%) that creates a charged corona stabilizing the microspheres. It is concentrated by dialysis to a volume fraction $\phi = 49\%$. Because of the hairy corona surrounding our particles, this volume fraction is high enough to lie in the glass region of the phase diagram. We use multispeckle diffusing wave spectroscopy (MSDWS) to probe the slow relaxation dynamics of the system after various strain histories. MSDWS is an extension of regular DWS, a technique that measures the average displacement of the particles through the intensity fluctuations of multiply scattered light. Whereas DWS performs a time average of the fluctuations, MSDWS makes a spatial average of them. It is thus a well suited technique to study slow transient phenomena such as aging processes. A precise description of the technique can be found in [7]. It allows one to measure in real time the two times intensity autocorrelation function $g_2(t_w + t, t_w) = \frac{\langle I(t_w + t)I(t_w) \rangle}{\langle I(t_w) \rangle^2}$, where t_w is the reference time and t the elapsed time since t_w . The average $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle$ is spatially performed over the speckle pattern. This correlation function is a decreasing function of the number of rearrangements that occurred between t_w and $t_w + t$ as demonstrated in [8,9]. Thus the principle of the whole experiment is the following: the suspension is submitted to different shear history detailed below; the modification of its dynamical properties is recorded after shear cessation. The sample is placed in a custom-made shear cell consisting of two parallel glass plates with a variable gap. For all presented experiments, the gap was set to 1.3 mm. Oscillatory straining was realized by moving the bottom plate, thanks to a

piezoelectric device. The shear cell was synchronized with the light scattering detection via a PC. For optical considerations, backscattering geometry was used. We confirmed that the suspension did not slip on the wall by checking that we obtained identical results for various gap size. Moreover, no macroscopic crystallization was observed. All the experiments were performed at room temperature. In order to increase the signal to noise ratio, each test presented in this paper was performed 10 times and each correlation function was averaged over 10 experiments. The reproducibility was checked to be better than 5%.

We first submit the sample to a series of 40 oscillations for different strain amplitudes γ . For $\gamma > 20\%$ the measurement after the shear cessation becomes insensitive to the shear strain amplitude showing that the rejuvenation is then total. The age t_w of the system is defined from the shear cessation as usually done for temperature quench. Figure 1 shows the correlation function versus t for different values of t_w . This set of curves displays two important features: on the one hand, in the region where $t \ll 5 \times 10^{-2}$ s, all the curves overlap. The correlation functions show an initial decrease that is the end of a short time relaxation. It corresponds to restricted thermal fluctuations of the particles and is called the β mode. This fast mode is not affected by shear as predicted by the models [5]. On the other hand, in the long time limit, we observe a slow decay, known as α relaxation, typical of glasses. This decay from the pseudoplateau region is all the slower as the system is older. It thus means that the average rate of the structural rearrangements decreases with t_w . We arbitrarily define the structural relaxation time $\tau_{1/2}$ for this regime so that $g_2(t_w + \tau_{1/2}, t_w) - 1 = 0.06$. The inset of Figure 1 shows that $\tau_{1/2} \propto t_w^{1.06 \pm 0.08}$ for $t_w > 1$ s. The aging part of the correlation function can be rescaled with the reduced variable $\frac{1}{1-\mu}[(t + t_w)^{1-\mu} - t_w^{1-\mu}]$ with $\mu = 1.06$. In addition, the shape of the correlation function is invariant by such a

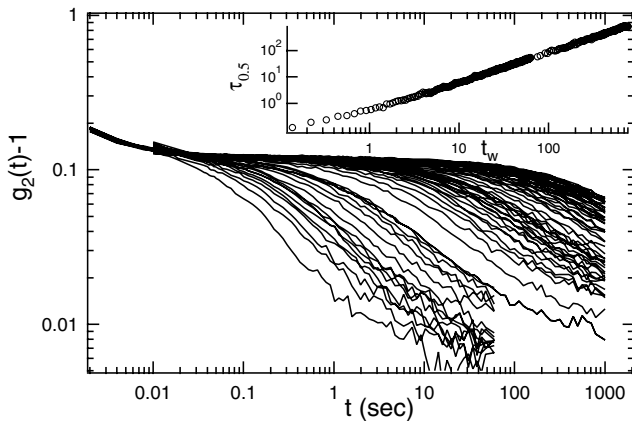


FIG. 1. The intensity autocorrelation function $g_2(t_w + t, t_w) - 1$ for different t_w ranging from 0.5 to 10^3 s. The first decrease at short times comes from the tail of the β relaxation. The long term decrease is due to the structural relaxation. The inset shows $\tau_{1/2}$ in seconds vs t_w . $\tau_{1/2}$ scales as $t_w^{1.06 \pm 0.08}$.

scaling. This result is a typical feature of the aging process and is qualitatively similar to that found for rheology of such systems [2,3,10].

In order to better understand the influence of shear on the dynamics of the particles, we apply to the system the strain history described in Fig. 2(a). The sample is first submitted to an oscillatory strain of amplitude 30% at 1 Hz during 40 s in order to rejuvenate it totally. Second, we let it age at rest for 10 s. Then, a second burst of 1 Hz oscillations is applied during t_d . After its cessation, we examine how the amplitude γ and the duration t_d of the burst have modified the dynamical properties of the sample. t_w is now referenced from the end of the second burst.

Figures 2(b) and 2(c) display the relaxation time $\tau_{1/2}$ as a function of t_w for different strain amplitudes, with $t_d = 1$ s and $t_d = 100$ s, respectively. Two limit cases can be considered: that of a complete rejuvenation during the second burst, corresponding to the reference curve of Fig. 1, and that of $\gamma = 0\%$ where the system is unperturbed during the second burst. These two limit curves are the same but shifted in time by $t_s = 10$ s + t_d . They merge at long time because of the log scale. For the duration of the

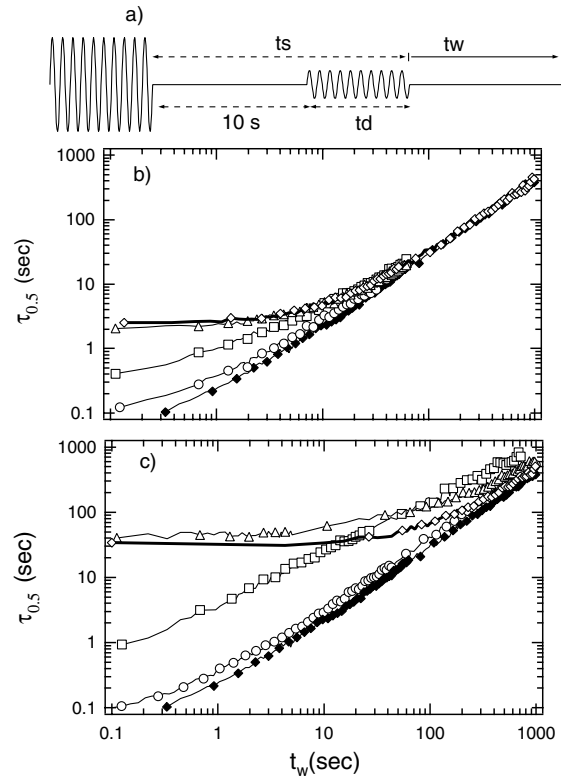


FIG. 2. (a) Strain history. (b) $\tau_{1/2}$ for $t_s = 11$ s and different strain amplitudes $\gamma = 0\%$ ($\diamond$), 2.9% ($\triangle$), 7.9% ($\square$), 11.7% ($\circ$), and the reference curve ($\blacklozenge$). $\tau_{1/2}$ decreases monotonically with the strain amplitude at short times. For $t_w \sim t_s$ all curves merge. (c) $\tau_{1/2}$ for $t_s = 110$ s for the same strain amplitude. $\tau_{1/2}$ for $\gamma = 2.9\%$ and 7.9% is superior to $\gamma = 0\%$ in the long time regime.

second burst $t_d = 1$ s [Fig. 2(b)], we observe that its effect is to rejuvenate *partially* the system: for any t_w the relaxation time is a monotonically decreasing function of γ . All the curves lie between the two limit case curves. This is coherent with the idea that the shear has to be strong enough to rejuvenate totally the system. However, if the system is left longer under shear, the modification of its dynamic is then dual. When $t_d = 100$ s [Fig. 2(c)], in the limit of short t_w , the relaxation time behaves similarly, as previously described. However, for longer t_w the relaxation time after a moderate strain (see, e.g., $\gamma = 7\%$) is surprisingly longer than the one for the sample without solicitation during the second burst. In other words moderate shear strain results in a system with a slower relaxation time. We call this overshoot in the relaxation time *over-aging*. This definition is loose, and a more precise one will be given after a more complete analysis. Let us also note that for large strain amplitudes a total rejuvenation is recovered as exemplified by the curve for $\gamma = 11.7\%$ in Fig. 2(c).

This experiment is thus contradictory with the simple idea that strain or stress always rejuvenates the system and accelerates the dynamics. It shows that a transient strain changes not only the average value of the relaxation time but also the distribution of relaxation times within the sample. The change of the distribution is clearly demonstrated by the crossing of the curves in Fig. 2(c): two similar systems with the same relaxation time and different histories can evolve differently. The shape of the correlation function is also altered by the change in the distribution of relaxation time as demonstrated in Fig. 4(a). Similar modifications of the shape of the response function have already been noticed on spin glasses after a temperature step; see Fig. 5 of Ref. [11]. We note that microscopic aging models including shear in their equations were solved only with a steady shear. To our knowledge, no calculation of the modification of the microscopic dynamic after a transient shear has been performed for these models. This problem will be addressed in a future work [12]. However, we point out here the similarity of over-aging after a transient shear stress and the predictions of the trap model [6] after a temperature step. This model describes the motion of noninteracting particles hopping in an energy landscape with wells of depth E . The distribution of the wells of depth $\rho(E)$ is fixed *a priori*. $P(E, t)$ is the probability for a particle to be in a trap of depth E at time t . The evolution of $P(E, t)$ is simply governed by thermally activated hopping and is written as

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = -P(E, t)e^{-E/T} + \Gamma(t)\rho(E), \quad (1)$$

where T is the thermal energy and $\Gamma(t) = \int_0^\infty P(E', t)e^{-E'/T} dE'$ is the average hopping rate. The time unit (tu) is set to 1. Following [6], we take $\rho(E) = \exp(-E/T_g)$. For $T > T_g$, $P(E, t)$ has a stationary limit

$P(E, t) \propto \exp[(1/T - 1/T_g)E]$. For $T < T_g$, $P(E, t)$ has no stationary limit and keeps evolving with time with a dynamics scaling as $\frac{t}{t_w}$. We solved numerically Eq. (1) for a quench from $T = \infty$ to $T = \frac{1}{2}T_g$. The energy distribution is presented by the dotted line in Fig. 3(b). As expected, it shifts progressively with time towards deeper and deeper energy wells. The relaxation times of the system thus become longer and longer. In order to mimic the strain sequence of Fig. 2, we now solve the model for the following temperature history: The system is quenched from infinite temperature to $T = \frac{1}{2}T_g$. After a delay of 100 time units (tu) the temperature T is raised to $T = \frac{1}{2}T_g + \Delta T$ with $\Delta T = \frac{1}{3}T_g$, during 300 tu, then quenched back to $\frac{1}{2}T_g$. t_w is referenced after the second quench. The solution is plotted in the continuous line.

Figure 3(b) shows that shortly after the system is heated back [(1)] the small energies [arrow (α) in Fig. 3] are overpopulated, intermediate energies [(β)] are depleted, and high energies [(γ)] remain unperturbed compared to the reference case where no temperature step is applied. The system ages then in a higher temperature state. When the second quench happens [(2)], both low and high energies are overpopulated, whereas intermediate ones are

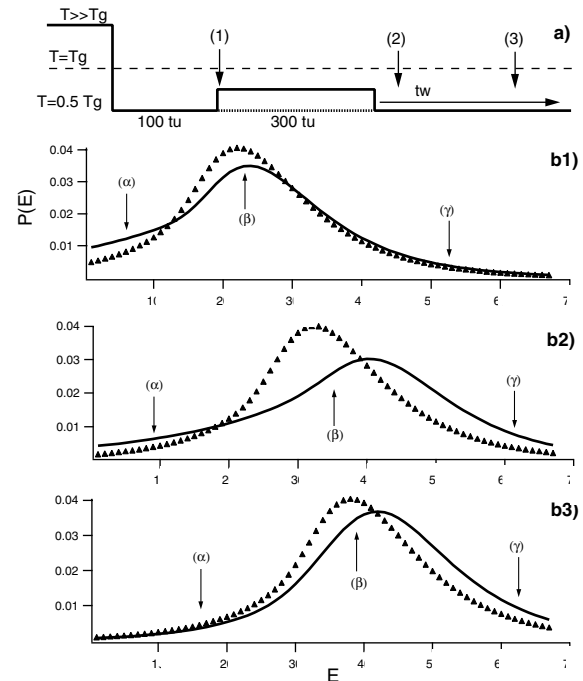


FIG. 3. (a) Temperature history. (b) $P(E, t_w)$ vs E for various t_w . The ($\blacktriangle$) curve corresponds to the reference case; the full line corresponds to the case with a step ($\Delta T = \frac{1}{3}T_g$). Notice that 1 tu after the sample is reheated (1) the small energies are overpopulated, the intermediate ones are depleted, and the large ones remain unchanged. At 1 tu after the second quench (2) both small and large energies are overpopulated. At 3000 tu after the second quench, small energies and intermediate energies are depleted, whereas large energies stay overpopulated.

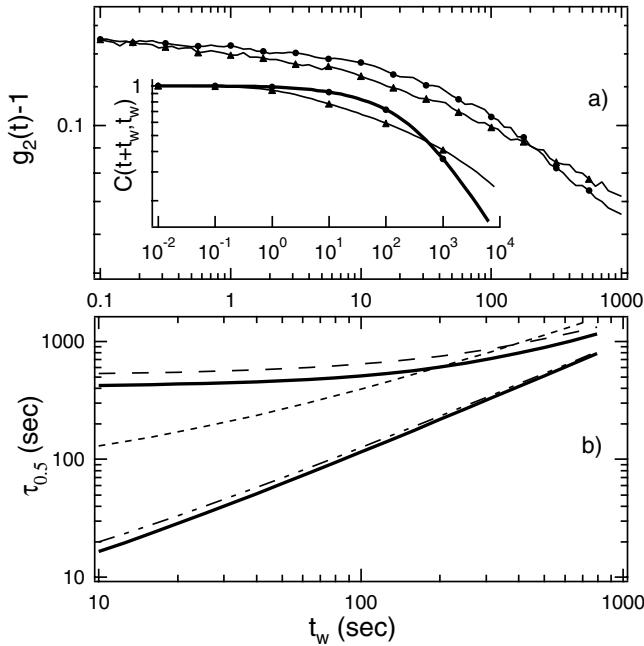


FIG. 4. (a) $g_2(t_w + t, t_w) - 1$ for $t_w = 1$ s for $\gamma = 0\%$ ($\bullet$) and for $\gamma = 7.9\%$ ($\blacktriangle$). The inset shows similar curves for $C(t_w + t, t_w)$ calculated at $t_w = 0.1$ s and $\Delta T = 0$ ($\bullet$) and for $\Delta T = \frac{1}{3}T_g$ ($\blacktriangle$). Notice that for $\Delta T = \frac{1}{3}T_g$ the curves first decrease more rapidly (small energies overpopulated), then lie over the reference one (large energies overpopulated). The agreement is qualitatively excellent. (b) $\tau_{1/2}$ calculated from $C(t_w + t, t_w)$ vs t_w for various $\Delta T = 0\%$ (bold line), $\frac{1}{10}T_g$ (—), $\frac{1}{3}T_g$ (…), $\frac{2}{3}T_g$ (---), and the reference curve (bold line). Notice the presence of over-aging in the long time regime. Qualitative agreement with Fig. 2(b) is satisfactory.

depleted. After a while [(3)] low energies recovered their reference population, whereas high energies stay overpopulated compared to the case without temperature step. The system has consequently a longer average relaxation time. Actually, we do not measure $P(E, t)$ directly, but we probe it experimentally via $g_1(t + t_w, t)$. The correlation function g_1 is a monotonically increasing function of the probability that a particle has not changed trap between t_w and $t + t_w$. Within the frame of this model this probability can be written

$$C(t_w + t, t_w) = \int_0^\infty P(E, t_w) \exp[-te^{-E/T}] dE.$$

Figure 4(a) shows the change in the shape of the experimental correlation function 1 s after the shear cessation. It compares the case $\gamma = 0$ with $\gamma = 5.9\%$. Notice that when a shear has been applied the decay is faster at short times and becomes slower at long times. The reference and the perturbed curves can then cross each other. The inset shows $C(t_w + t, t_w)$ calculated at 0.1 s after the temperature step. It compares the case $\Delta T = 0$ with $\Delta T = \frac{1}{3}T_g$. The modification in $P(E, t_w)$ due to the step temperature is reflected in the change of the correlation shape: the decrease is

quicker at short times (overpopulated low energies) and slower at long times (overpopulated high energies). We observe an excellent qualitative agreement between the two sets of curves. This agreement is reinforced by Fig. 4(b), which shows the calculated $\tau_{1/2}$ for different ΔT . The calculated $\tau_{1/2}$ are defined so that $C(t_w + \tau_{1/2}, t_w) = 0.5$. Figure 4(b) is qualitatively similar to Fig. 2(c).

We can now define properly *over-aging*. It is the fact that the long time tail of the relaxation times distribution is overpopulated when a solicitation is applied during aging, as compared to the case without any solicitation. We point out that this phenomenon of over-aging in the trap model is robust for parameter changes. Notice that recent simulations [13] on Anderson's model for spin glasses show qualitatively the same results for the correlation functions with a positive temperature step. Finally, we emphasize the fact that the change in the correlation function shape that reflects the change in the relaxation time distribution corresponds to over-aging when the long time decay is slower after a solicitation than before. Moreover, we expect that our measurement will provide an accurate selectivity on the models coupling mechanics and thermal aging, but a more precise analysis with the existent models is beyond the scope of this Letter.

We thank J.P. Bouchaud, E. Bertin, C. Caroli, J. Kurchan, and L. Berthier for fruitful discussions. We thank M. Dorget for providing us with the latex beads.

-
- [1] A. Liu and S. Nagel, *Nature (London)* **396**, 21 (1998).
 - [2] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4819 (2000).
 - [3] C. Derac, A. Ajdari, and F. Lequeux, *Eur. Phys. J. E* **4**, 355 (2001).
 - [4] S. Fielding, P. Sollich, and M. Cates, *J. Rheol.* **44**, 323 (2000).
 - [5] L. Berthier, J. Barrat, and J. Kurchan, *Phys. Rev. E* **61**, 5464 (2000).
 - [6] C. Monthus and J.-P. Bouchaud, *J. Phys. A* **29**, 3847 (1996).
 - [7] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D.J. Pine, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2336 (2002).
 - [8] D.J. Durian, D.A. Weitz, and D.J. Pine, *Science* **252**, 686 (1991).
 - [9] R. Höhler, S. Cohen-Addad, and H. Hoballah, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1154 (1997).
 - [10] L. Ramos and L. Cipelletti, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 245503 (2001).
 - [11] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L.F. Cugliandolo, in *Complex Behavior of Glassy Systems* (Springer-Verlag, Berlin, 1997), Vol. 476, pp. 184–219.
 - [12] V. Viasnoff, S. Jurine, and F. Lequeux, *Faraday Discuss.* (to be published).
 - [13] L. Berthier and J. Bouchaud, cond-mat/0202069, and references therein.

How colloidal suspensions that age are rejuvenated by strain application?

Virgile Viasnoff, Stéphane Jurine, and François Lequeux
L.P.M UMR7615 CNRS ESPCI 10 rue Vauquelin 75231 Paris, France
(Dated: May 30, 2002)

We present here a microscopic study of the effect of shear on a dense purely repulsive colloidal suspension. We use Multispeckle Diffusing Wave Spectroscopy to monitor the transient motions of colloidal particles after being submitted to an oscillatory strain. This technique proves efficient to record the time evolution of the relaxation times distribution. After a high oscillatory shear, we show that this distribution displays a full aging behavior. Oppositely, when a moderate shear is applied the distribution is modified in a non trivial way. Whereas high shear is able to erase all the sample history and rejuvenate it, a moderate shear helps it to age. We call this phenomena *overaging*. We demonstrate that overaging can be understood if the complete shape of the relaxation time distribution is taken into account. We finally report how the Soft Glassy Rheology model accounts for this effect.

PACS numbers: 07.60.-j, 78.35.+c, 81.40.Cd

I. INTRODUCTION

The study of dense colloidal suspensions still raises many open questions. One interesting feature is that some of these systems remain out of equilibrium for any accessible experimental time. For instance, if the pair potential of interaction has an attractive part, the particles can aggregate in an always evolving physical network [1]. If the potential is purely repulsive, an increase of concentration leads to a jamming transition and the suspension can reach an amorphous state or glassy phase [2]. More precisely, in this last case the characteristic relaxation time of the system increases dramatically around a critical value of the volume fraction ϕ_c . For large enough concentrations, the relaxation processes rapidly become longer than any experimental time. The system is then macroscopically pasty and can display a non-stationary behavior. A direct consequence of the extremely long relaxation times is that all the past history of the sample has to be taken into account. A key trick to obtain reproducible results is to perform experiments on a sample with the exact same history. As far as rheological measurements are concerned, it is known for long that a high preshear can erase all past memories in many systems. It is thus often used as a trick to reset the sample history provided that it does not damage it irreversibly. This procedure is reminiscent of the process of thermal quench used to erase the history for other structural or spin glasses [3, 4]. This similarity let envision a comparable role played by shear and temperature on a microscopic level. It has recently been shown on different 'pasty' colloidal suspensions that their macroscopic behavior after a rheological quench have the same qualitative feature than other glasses after a temperature quench [5, 6]. However, measurements of the effect of shear on the dynamic at a microscopic level are still lacking. In this paper we study a colloidal glass with Multispeckle Diffusing Wave Spectroscopy (MSDWS), monitoring the motions of the colloidal particles after that the sample underwent various strain histories. We will show that

the mechanical perturbation acts in a dual fashion on the microscopic dynamic. All the observed effects will be discussed within the Soft Glassy Rheology (SGR) model [7–9].

II. BACKGROUND

In this section we will recall some general results on glasses. We will mainly focus on results obtained on spin and structural glasses upon a change of temperature. However, most of these results are similar to that observed in colloidal glasses if a temperature decrease is substituted by an increase of concentration [2, 10]. Spin and molecular glasses display a qualitative change in their microscopic dynamic when the temperature is lowered around the glass transition temperature. Actually, the distribution of relaxation times splits into two distinct families when the temperature is decreased (see eg :[2, 11]): on the one hand, short distance motions and vibrations of the particles can be describe by fast individual modes called β modes. Their sensitivity to temperature changes is weak. On the other hand collective motions i.e. structural relaxations, occur through a broad distribution of very slow modes called α modes. This modes are very sensitive to temperature changes. In general, the characteristic time of the α relaxation exhibits such a huge increase when the temperature is lowered, that it seems to diverge, up to experimental evidence. For low enough temperatures, such that the relaxation time is larger than the experiment time by many orders of magnitude, the systems present some strange non-equilibrium features. One of the most striking among them, is the so called aging phenomena. It consists in a drift of the α relaxation time distribution, towards longer and longer relaxation times. This distribution keeps on evolving for any experimental time scale. The simplest way to characterize this drift is to perform a quench from a high temperature state where an equilibrium distribution can be achieved to a low temperature state in the glassy re-

gion [3, 4]. In this case, the age of the system is defined as the time elapsed since the quench, i.e. the time spent in the glassy phase. In these conditions, it has been proven theoretically and experimentally alike that any measured quantities depends explicitly on the age of the system [3]. More precisely, the response and correlation functions do not only depend on the elapsed time t since the beginning of the measurement as it would be the case for an equilibrium system but they also depend on the age of the system t_w , at which the measurement started. Consequently, any correlation function g writes $g(t_w, t + t_w)$. Predictions and experimental results show that, despite the absence of equilibrium, there is a regime often called asymptotic regime, where the only relevant time scale is the very age of the system. As a consequence response or correlation functions can be rescaled with t_w . One finds that $g(t_w, t + t_w) = g(\frac{h(t+t_w)}{h(t_w)})$ where h is a function that depends on the system [12]. When $g(t_w, t + t_w) = g(\frac{t}{t_w})$, the scaling is usually called full aging. We point out, that the existence of such a rescaling in this asymptotic regime shows that the distribution of relaxation times drifts in a self-similar way. Such an asymptotic regime can only be reached if the system is left at a constant temperature for a sufficiently long time in the glassy phase. However, if some additional energy is transiently provided to the aging system, the dependance of the relaxation functions with the age of the system becomes extremely intricate. For example, temperature ramps with stops lead to the very remarkable "memory effect" as observed in spin glasses - see eg [13] - and recently in polymer glasses [14]. The shape of the relaxation times distribution is then modified in a non-trivial way during potentially very long transient regimes. The analysis of this behavior would help to understand the precise modification of the relaxation time distribution by external parameters, and thus to get an insight of the system's internal dynamics. This is the scope of this paper. We have chosen to work on a colloidal glass where it is easy to measure a time-dependant correlation function.

For colloids, temperature is not a practical parameter. But since it is believed that temperature and shear may act similarly in these systems [15], we studied the influence of the shear upon the microscopic dynamics of a colloidal suspension.

In this paper we will focus on the modification of the shape of the distribution of α relaxation times $P(\tau_\alpha)$. We will show that injecting transiently some mechanical energy into the system modifies the distribution of relaxation times in a dual fashion. Conversely to what could be intuitively expected, it can both rejuvenate or *overage* the system. In practice, we study a dense suspension of purely repulsive polystyrene beads both electrostatically and sterically stabilized. We record the fluctuations of a laser light, multiply scattered by the sample. We compute the two times intensity autocorrelation function $g_2(t + t_w, t_w)$. The variation of g_2 is directly related to the mean square displacement of the scatterers.

In order to "quench" the system properly, the sample is first presheared by a large oscillatory strain. When the shear is stopped we record $g_2(t + t_w, t_w)$ for evenly spaced t_w . We show that it displays the properties of full aging. Then the sample is submitted to a burst oscillatory strain of different amplitude and frequency. We monitor the change in the shape of g_2 and interpret it in terms of changes in the distribution of relaxation times.

III. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL SETUP

The sample is a commercial suspension of polystyrene spherical beads of diameter 162 nm copolymerized with acrylic acid (1%) that creates a charged corona stabilizing the microspheres. The corona prevents both from aggregation by steric and electrostatic repulsions and from crystallization. The suspension was carefully dialyzed to a polymer volume fraction of $\phi = 50\% \pm 0.5\%$. The volume fraction was determined by drying and was chosen to fulfill the two following criteria:

- The sample has to be concentrated enough so that both α and β modes exist. The amplitude of the β mode must be sufficiently small so that the alpha mode can be accurately measured. The α modes must also display some aging behavior over all the experiment time scale.
- The volume fraction has to be low enough so that the strain is homogeneous, at least on macroscopic length scale all through the sample. We checked that no effect like shear banding occurs for the concentrations in use.

Because of the divergence of the viscosity with the volume fraction in the vicinity of the glass transition, the suitable range of concentration fulfilling these two requirements is narrow (between 50% and 52%). Fig 1 shows the experimental setup. The sample is illuminated using polarized light from an argon-ion laser operating at a wavelength of $\lambda = 514$ nm. The laser beam is expanded to a diameter of approximately 1 cm and is incident on the sample cell. Multiply scattered light is collected by a 50-mm Nikon camera lens and split into two parts. The first part is focused onto an iris diaphragm. The lens is set up so that a one-to-one image of the scattered light from the output plane of the sample cell is formed on the diaphragm. The scattered light emerging from the diaphragm is detected by a Dalsa CCD camera, model CAD1-128A, which is placed approximately $d \simeq 15$ cm behind the diaphragm. It is an 8-bit camera which we run at 500 frames per second. The images are transferred to a computer running at 500 MHz using a National Instruments data acquisition board, model PCI1422. The combined speeds of the computer and data acquisition boards are sufficiently high to allow data to be analyzed in real time. The accessible times range from 10^{-3} s to

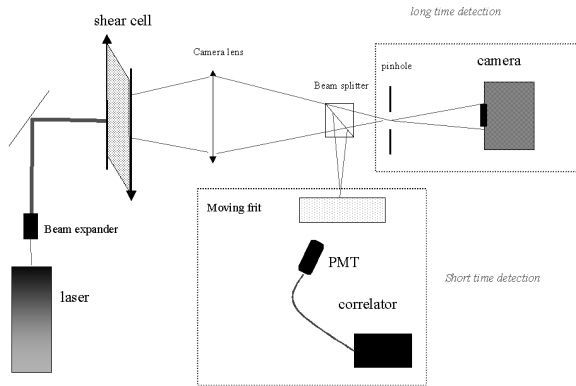


FIG. 1: Experimental set-up. The sample is placed in a shear cell. The emerging light is simultaneously analyzed by the fast correlator and the camera. The problem of ergodicity is solved by performing a spatial average for the camera part, and moving a frit glass in front of the PMT detector for the fast detection.

10^4 s.

The second part of the light is shone onto a moving frit. Its motion is controlled by a piezo actuator. The light emerging from the frit is detected by an optical fiber, amplified by an ALV photomultiplier tube (PMT) and analyzed by a Flex correlator. The moving frit has the same effect as the second cell in the two cells technique [16] but we found it easier to implement. It allows an exact determination of the non ergodic correlation function at very short times (10^{-8} s, 10^{-1} s). A complete description of the technique can be found in [17]. In the transmitted geometry the correlation functions calculated with the camera and with the PMT can be overlaid [17, 18]. The dynamics of the beads can thus be probed over 12 decades in times. The sample is placed in a custom-made shear cell consisting in two parallel glass plates with a variable gap. For all presented experiments, the gap was set to 1.3 mm. Oscillatory straining was realized by moving the bottom plate thanks to a piezoelectric device. Shear strain from 30% to 0.04% could be possibly applied at different frequencies ranging from 0.01 Hz to 10 Hz.

IV. EXPERIMENTS

A. rheological quench

In order to check if an oscillatory strain is able to entirely rejuvenate the sample, we submitted the suspension to a series of shear strain of different amplitudes at a fixed frequency of 1 Hz for 100 s. The measurement of the correlation function starts when the strain is stopped (see fig 2a). The shear cessation is taken as the origin for the age t_w of the system. For a strain amplitude above 20%

the correlation functions become insensitive to the strain amplitude and to the past history. A reproducible state is reached. We have checked that this state does not depend on the duration of the strain application provided that it is superior to 40 s. Typical curves are plotted on fig 2b for a volume fraction of 51%.

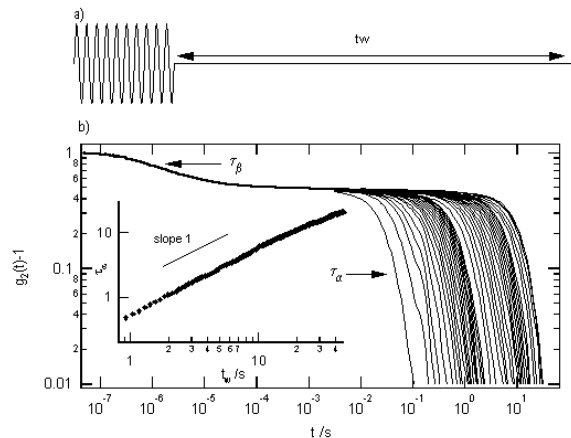


FIG. 2: Normalized intensity autocorrelation functions. The fast decrease of the function corresponds to the β modes and is measured via the correlator. The long time decay corresponds to the α modes -structural rearrangements. It never reaches any steady state on our experiment time scale. The β modes are insensitive to shear and are in a steady state. For sake of clarity only one curve was plotted for the short times. Inset: τ_α versus t_w . We find that the relaxation time varies linearly with the waiting time.

The correlation function shows a characteristic two steps decay as earlier mentioned. A first decrease happens around $\tau_\beta = 10^{-6}$ s. It is insensitive to shear (for sake of clarity only one curve has been plotted). Then the correlation function plateaus at a value $g_{plat} \simeq 0.5$. We use a regular algorithm to extract the mean square displacement of the beads for this plateau value. It corresponds to fluctuation of position over a distance of $\delta \simeq 9$ nm. Finally a second decrease takes place at a time τ_α that varies with the age of the system. τ_α is arbitrarily defined so that $g(t_w, t_w + \tau_\alpha) = \frac{1}{2}g_{plat}$. The inset of fig 2 shows that τ_α evolves proportionally with the sample's age t_w . All the aging part of the curve can be rescaled by t/t_w as displayed on fig 3. The aging part displays thus the characteristic scaling of full aging. It means that $P(\tau_\alpha)$ evolves in a self-similar manner. The high shear provided the system enough energy to entirely rejuvenate it. It thus corroborates the macroscopic observations previously mentioned. It also emphasizes the analogy between temperature and strain as far as quenches are concerned.

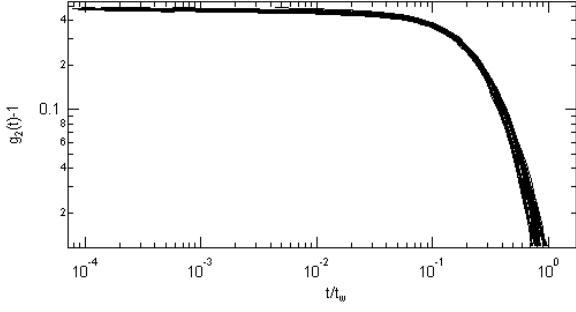


FIG. 3: α relaxation of the intensity autocorrelation function vs $\frac{t}{t_w}$. The rescaling of the curves is satisfactory.

B. Effect of a moderate oscillatory shear

We now examine the influence of the strain amplitude upon the microscopic dynamics. All the following curves are taken in backscattering geometry for a volume fraction $\phi = 50\%$ and a measured value of $\delta \simeq 68\text{nm}$. As demonstrated in the previous section, a high shear is able to entirely rejuvenate our system. Hence we first submit the sample to an oscillatory strain of 30% for 100s in order to obtain reproducible results. Secondly, the system is left at rest for 10s then it is submitted to a second burst of oscillatory strain of different amplitude γ_0 and duration du . We set the frequency to 1Hz. The strain history is displayed on fig 4a. We now take the origin of the system's age just after the **second** burst. This convention is purely arbitrary but it allows an easier representation of our results on a log scale. We record $\tau_\alpha(\gamma_0, t_w)$ as a function of t_w for different amplitudes of γ_0 . We take the curve for $\gamma_0 = 0\%$ as the reference curve. On fig 3b we plotted the ratio $R = \tau_\alpha(\gamma_0, t_w)/\tau_\alpha(0, t_w)$. If $R < 1$, then the effect of shear is to rejuvenate the system, that is to say that the sheared sample has a quicker dynamics than the unperturbed one. If $R > 1$, then the internal dynamics is slowed down by the shear application. We call this situation "overaging". If a single oscillation is applied at 1Hz for 1s, the sample is partially rejuvenated whatever the strain amplitude may be. This is shown on fig 4b where all the curves lie in the region where $R < 1$. One can wonder if the partial rejuvenation corresponds to a simple backward shift of $P(\tau_\alpha)$. In other words, does the rejuvenation process under shear is the time reversal process of aging? If this would be the case, one could define an effective age t_{eff} such that $\tau_\alpha(\gamma_0, t_w + t_{eff}) = \tau_\alpha(0, t_w)$.

Experimentally we could not find such an effective age and time translation proved inefficient to collapse all the $\tau_\alpha(\gamma_0, t_w)$ onto a master curve. It thus mean that $P(\tau)$ is not modified by the strain in a self-similar manner. However, at long t_w all the curves merges to $R = 1$, indicating that at long times the self-similarity is recovered as expected.

However if 100 oscillations are applied for 100s at 1Hz,

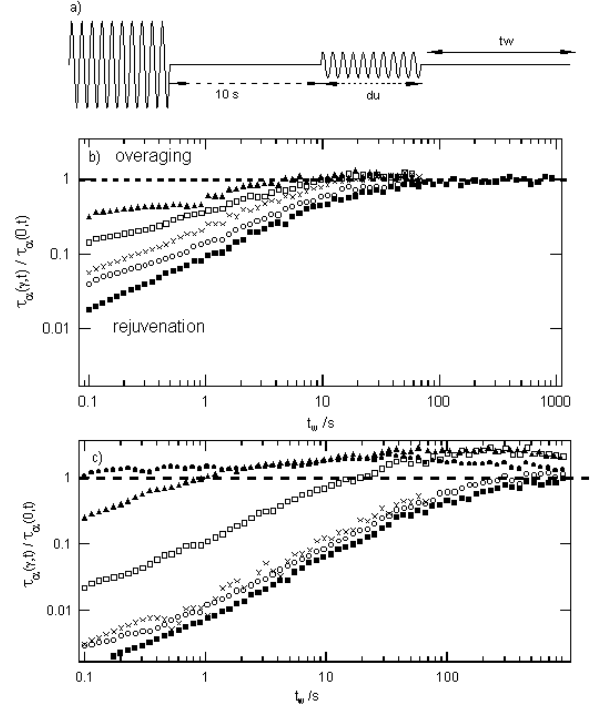


FIG. 4: a) Strain history $\gamma(t)$. We vary both the amplitude and duration of the second burst. b) Normalized relaxation time $\tau_\alpha(\gamma_0, t_w)/\tau_\alpha(0, t_w)$ vs t_w after a burst of duration 1s at 1Hz for different amplitudes $\gamma_0 = 2.9\%$ ($\bullet$), $\gamma_0 = 5.9\%$ ($\blacktriangle$), $\gamma_0 = 7.9\%$ ($\square$), $\gamma_0 = 11.7\%$ ($\times$), $\gamma_0 = 14.5\%$ ($\circ$), and complete rejuvenation ($\blacksquare$). c) Same curves for a duration of 100s. Notice that for the lowest shear amplitude overaging occurs.

the situation is changed as shown on fig 4c. For the highest shear amplitude the ratio R remains constantly below 1 consistently with the results of the previous section. However for the smallest strain amplitudes, R is first inferior to one but then becomes superior as t_w increases. The effect of shear for this amplitude is thus dual. Shortly after the burst the dynamics is accelerated. But after a while it becomes slower than that of the unperturbed case. It thus means that the transient shear application has modified the distribution of the relaxation times not only in a non self-similar manner but also in a non monotonic way.

Notice, however that at very long times all the curves seem to converge to $R=1$. It shows that regular aging is recovered. By considering only τ_α in the relaxation process we have reduced the relaxation to a single time. However, the shape of the correlation function is the result of the whole distribution of relaxation times. It is thus interesting to compare the full correlation function $g_2(t, t_w, \gamma_0)$ to the reference one $g_2(t, t_w, 0)$.

Fig 5 shows the reference curves $g_2(t, t_w, 0)$ for $t_w = 0.1\text{s}$ (dark line) and $t_w = 60\text{s}$ (grey line). We emphasize the fact that t_w is now referenced from the cessation of the burst. The symbol curves represent

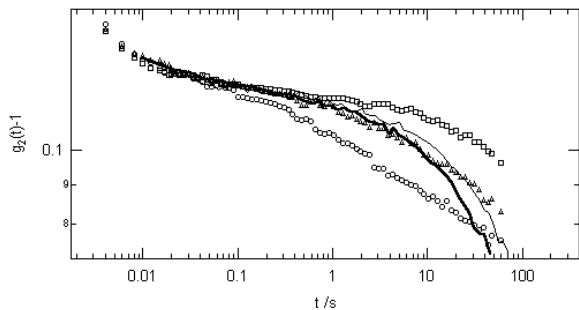


FIG. 5: Correlation functions obtained after the second burst in the reference case for $t_w = 10^{-1}s$ (Bold line) $t_w = 60s$ (Grey Line) and in the case $\gamma_0 = 5.9\%$ for $t_w = 10^{-1}s$ (O), $t_w = 1s$ (Δ), $t_w = 60s$ ($\square$). Notice the crossing of the curves occurring around 30s. The change in the shape of the correlation function is clearly visible.

$g_2(t, t_w, 7.9\%)$ for $t_w = 0.1s$ ($\circ$), $t_w = 1s$ (Δ), and $t_w = 60s$ ($\square$). The comparison of the curves for $t_w = 0.1s$ reveals that $g_2(t, t_w, 7.9\%)$ starts decreasing earlier than $g_2(t, t_w, 0\%)$. It is thus an indication that faster relaxation process occurs in the sample. However, at long times, $g_2(t, t_w, 7.9\%)$ crosses and then lies above $g_2(t, t_w, 0\%)$. It thus mean that at long times the relaxation processes in the sheared sample are slower than in the reference one. This is confirmed by the relative position of $g_2(t, t_w, 7.9\%)$ and $g_2(t, t_w, 0\%)$ for $t_w = 60s$. $g_2(t, t_w, 7.9\%)$ decreases more slowly than $g_2(t, t_w, 0\%)$. Thus, the fast relaxation times have aged and the dynamics is dominated by the slower ones. The change in the shape of the correlation function is the very sign that the relaxation time distribution has not been simply shifted backwards in time by a constant amount, but that its shape has been modified with an addition of short and long relaxation times.

C. effect of frequency

Up to now, we have only focused on the amplitude and duration of the second burst. However, one can also expect that its frequency plays a role in the rejuvenation-overaging process. Indeed, one could expect that not only strain but also strain rate is an important factor in this mechanism. We set the amplitude to 7.9% and the duration of the burst to 10s. We varied the frequency from 0.1Hz to 10Hz. Hence the sample was submitted to a number of oscillations n ranging from 1 to 100. The result are displayed on fig 6. Notice that the overaging effect is all the more pronounced that the frequency is high. We believe though that the overaging behavior cannot be observed under steady strain rate as usually performed in rheological measurements. However, we could not check this hypothesis since our set up does not allow continuous straining.

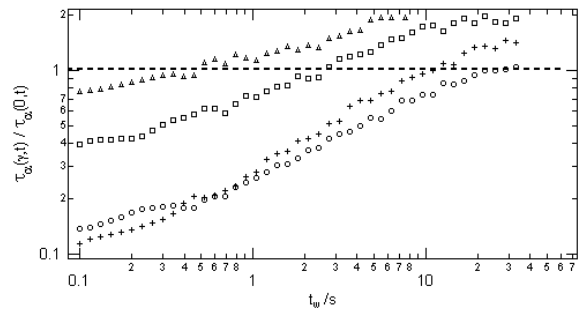


FIG. 6: Normalized α relaxation time for $\gamma_0 = 7.9\%$ at various frequencies: 0.1Hz($\circ$), 1Hz(+), 5Hz ($\square$), 10Hz (Δ). Notice that the importance of the overaging regime increases with the frequency.

D. experimental conclusion

In conclusion, we have shown that a high shear is able to generate in the system a distribution of relaxation time $P(\tau_\alpha)$ independent of the sample history and of shear amplitude. We then demonstrated that a moderate oscillatory strain both partially rejuvenate and overage the system. We deduced from that point that the rejuvenation process is not a simple backwards time translation of $P(\tau_\alpha)$. It involves a more sophisticated process during which the shape of the distribution is modified. However, independently of the imposed perturbation, $P(\tau_\alpha)$ seems to converge to the same time-dependant distribution at very long times. In addition, if an oscillatory strain is applied similarly but at a higher frequency the overaging process is amplified.

V. SGR MODEL

In a previous paper [19] we emphasized the similarity of this results with the predictions of the simple trap model [20] solved with a step in temperature. This qualitative agreement reinforces the similarity of shear and temperature on the particles level. We also pointed out that a resolution of the Sherrington-Kirkpatrick model for spin glasses in the transient regime following a temperature step gives the same results [12, 21]. However, the equivalence between shear and temperature increase remains an hypothesis. We present here some results on a model where the macroscopic shear is coupled to the microscopic. There are only two of such models that we are aware of. One is based on a mode coupling approach and has only be solved in the asymptotic regime [22]. The other one is inspired from the trap model and is called the Soft Glassy Rheology (SGR) model [7–9]. We will now solve this model for the transient strain history applied to our system.

The basis of the model are the following: the system is described by fictive independent particles moving in a

fixed energy landscape. Only local minima are considered. The particles are trapped in wells of depth E from which they escape in a "thermal" like fashion. The escaping probability is proportional to $\exp[-E/x]$ where x plays the role of the thermal energy. The macroscopic strain is introduced as an external field that shifts the minimum energy levels E by an amount $-\frac{1}{2}kl^2(t)$ where $l(t)$ is the local accumulated strain. Thus straining helps to hop outside the wells. In order to calculate $l(t)$ the following assumptions are made:

- i. Each time a particle escape from a trap, it falls in an unconstrained state of depth E with $l = 0$. The probability of falling in a trap of depth E is proportional to the density $\rho(E)$ of trap E .
- ii. The strain rate is homogeneous all over the sample.

- iii. The two preceding hypothesis allow to define $l(t)$ as the integrated local strain since the last hopping event t_l for the particle: $l(t) = \int_{t_l}^t \dot{\gamma} dt$.
- iv. The local elastic modulus k is independent of the trap depth.
- v. $\rho(E)$ is exponential: $\rho(E) = \frac{1}{x_g} \exp[-E/x_g]$.

A complete description and justification of the model can be found in [7].

We call $P(E, l, t)$, the time-dependant probability for a particle to be in a well of depth E with a strain l . The evolution of $P(E, l, t)$ in the SGR model reads as:

$$\frac{\partial P(E, l, t)}{\partial t} = - \underbrace{P(E, l, t) e^{-(E - \frac{1}{2}kl^2(t))/x}}_{\text{escaping term}} + \underbrace{\Gamma(t)\rho(E)\delta(l)}_{\text{entering term}} - \underbrace{\dot{\gamma} \frac{\partial P(E, l, t)}{\partial l}}_{\text{external advection}} \quad (1)$$

where the time unit has been set to 1, and with

$$\Gamma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} P(E', l', t) e^{-(E - \frac{1}{2}kl'^2(t))/x} dE' dl'$$

Each (E, l) state is thus associated with a relaxation time $\tau_E \propto \exp[(E - 1/2kl^2)/x]$. In absence of shear, the local strain remains always equal to zero, and the model reduces to the Bouchaud's trap model: for $x > x_g$, a steady distribution for $P(E)$ exists. Oppositely, for $x < x_g$ no steady distribution exist and $P(E)$ reaches an asymptotic regime with a full aging behavior. Subsequently x_g is assimilated to a glass transition temperature. If a constant shear rate is applied, the system always displays an equilibrium distribution of relaxation times. The model describes qualitatively well many rheological features of soft glassy systems [7–9].

We numerically solve the equation 1 by discretizing the equation into 100 energy levels and 100 strain level. We checked that the obtained results do not depend on the numbers of levels we use. We take $k = 2$, $x_g = 1$ and $x = 0.5$. We remark that the values of γ can not be compared to that really used in the experiments. We use the initial conditions of a deep quench. The system is supposed to have its equilibrium distribution for $T = \infty$. Hence, $P(E, l, 0) = \rho(E)\delta(l)$. The external strain is taken as follows:

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < t_{att} \\ f(t) & \text{if } t_{att} \leq t \leq t_{att} + du \\ 0 & \text{if } t > t_{att} + du \end{cases} \quad (2)$$

$f(t)$ is a function of t that will be specified cases by cases. We discuss the effect of shear by computing $P(\varepsilon, t)$ with $\varepsilon = E - \frac{1}{2}kl^2$. Notice that the relaxation time distribution $P(\log(\tau_E)) \propto P(\varepsilon)$. Hence $P(\varepsilon)$ and $P(\tau_E)$ have the same physical meaning. For sake of clarity, we will use $P(\varepsilon)$ for which all the described effects are more visible.

A. one step

Firstly, we exemplify the effect of a single square pulse: $f(t) = \gamma_0$.

We first let the initial distribution $P(E, l, 0) = \rho(E)\delta(l)$ evolves between $t = 0$ and $t = t_{att}$. We chose t_{att} so that $P(E, l, t_{att})$ has nearly its self-similar shape. In this regime, the t/t_w scaling leads to the following property for the distribution function:

$$P(E - e, l, t) = P(E, l, t - t_{eff}) \quad (3)$$

with $t_{eff} = t(1 - \exp[-e/x])$ and e is any positive constant. For $t = t_{att}$, the effect of the step is to shift the states $(E, 0)$ to the states (E, γ_0) .

For $t_{att} < t < t_{att} + du$ the population is now split into two levels as the particles always jump from a (E, γ_0) state to a $(E, 0)$ one. One can show that, because of equation 3, the evolution of $P(\varepsilon, t)$ during the step is the same than that of the unperturbed case but shifted in time by $t_{eff} = t_{att}(1 - \exp[-\frac{1}{2}k\gamma_0^2])$. However, according to equation 1 the states (E, γ_0) do not age but simply becomes depopulated. Only states $(E, 0)$ have a non zero entering rate. Hence there is no possible self-similar regime for

$P(E, l, t)$ until $P(E, \gamma_0) = 0$. Hence at $t = t_{att} + du$ the effect of shear is to shift backwards all the levels: (E, γ_0) states are shifted to $(E, 0)$ and $(E, 0)$ states are shifted to $(E, -\gamma_0)$ states. However, the effect of the strain shift differs from a simple shift in time because $P(E, l, t)$ is not in its self-similar regime - despite the fact that $P(\varepsilon)$ has its self similar shape-.

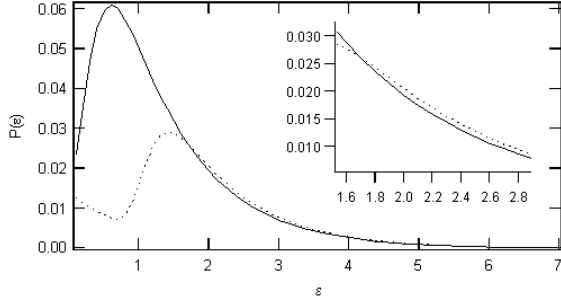


FIG. 7: Distribution function $P(\varepsilon)$ when no shear is applied (stray line) and when a strain square pulse ($\gamma_0 = 0$) is applied. The inset is a zoom on the region where the overaging is visible.

Fig 7 shows that it leads to split of the $P(\varepsilon)$ into two bumps. Low energies are mainly populated by the particles that hopped during the square pulse. Conversely, high energies are mainly populated by particles that did not hop. But in addition, and as a result of the whole history these levels become overpopulated by jumps from the low energy levels. Finally, a splitting of the distribution results from the acceleration of the kinetics of low energy levels and overaging originates from this splitting of the energy population.

Discretizing the strain history as very short steps, one can solve equation 1 for any strain history. We will see in the following section that an oscillatory strain amplifies deeply the splitting of $P(\varepsilon)$.

B. sinusoidal strain

1. effect of amplitude

In this section we take $f(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ with $\omega = \frac{2}{5}\pi$. It corresponds to a burst of 10 cycles. Fig 8 shows $P(\varepsilon)$ 0.1 tu after the burst.

The solid line corresponds to the unperturbed case: $\gamma_0 = 0$. The curves lie in increasing order of strain amplitude γ_0 from bottom to top on the right hand-side of the figure. It appears that for large amplitudes -eg $\gamma_0 = 4.5$ - the system is accelerated. Indeed, the distribution $P(\varepsilon, 4.5)$ lies over the reference one for small ε i.e. small relaxation times, and below the reference one for large ε i.e. long relaxation times. It thus corresponds to a case where the system was rejuvenated. Interestingly, for moderate amplitudes. The distribution splits

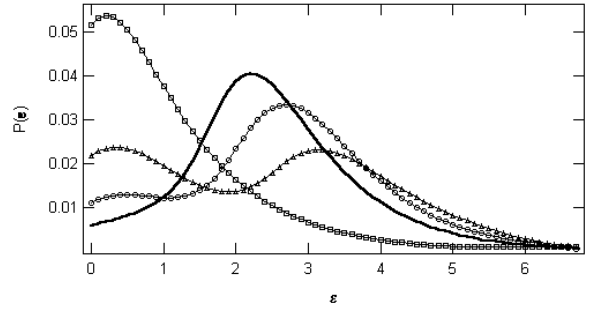


FIG. 8: Calculated distribution $P(\varepsilon)$ at 5Hz for different strain amplitude $\gamma_0 = 0$ (Bold Line), $\gamma_0 = 1.7$ (○), $\gamma_0 = 2.5$ (△), $\gamma_0 = 4.5$ (□). Notice the splitting of the distribution and the surpopulation of both the short and large ε compare to the reference case $\gamma_0 = 0\%$.

into two bumps. Both low and high ε lie above the reference curves, whereas the population of moderate ε are depleted. In order to better understand how the splitting of the correlation function influences the dynamics, we calculated:

$$C(t_w + t, t_w) = \iint_0^\infty P(E', l', t_w) e^{[-t \cdot e^{-(E' - \frac{1}{2} k l'^2)/T}]} dE' dl'$$

$C(t + t_w, t_w)$ is the probability that a particle has not change its position between time t_w and $t_w + t$. It is actually similar to our measured correlation function $g_2(t + t_w, t_w)$. More precisely, g_2 is a monotonic function of C , going from 1 to 0, while C is going from 1 to 0. The detailed shape of $g_2(C)$ depends on the set-up optical characteristics and is of no interest in the following. Optically the situation is similar to the one of structurally evolving foams and is discussed in [23].

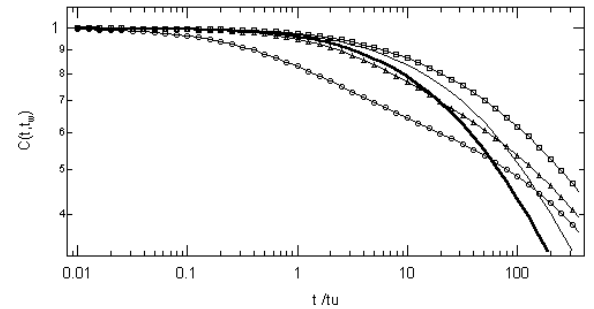


FIG. 9: Same curve that fig5 but for the calculated $C(t_w, t + t_w)$ for $t_w = 0.01tu$ (○), 6 tu (△), 50 tu (□). The amplitude of the strain is $\gamma_0 = 2.5$.

Fig 9 displays $C(t + t_w, t_w)$ for $\gamma_0 = 2.5$ and $t_w = 0.01, 6, 50$ tu after the burst. The reference curves for the unperturbed case at $t_w = 0.01$ -resp 50 tu- are plotted in dark -resp grey- solid lines. For $\gamma_0 = 2.5$, the correlation function $C(t + t_w, t_w)$ for $t_w = 0.01tu$ (○)

starts to decrease before the unperturbed curve. This is a consequence of the overpopulation of low energy states. However, the rate of decorrelation is smaller because the depletion of intermediate energy state. Since the high energies are overpopulated, the two curves crosses. At long time, the unperturbed curve lies under the perturbed one. For longer t_w ($\square$), the low energy states have aged and the shape of the correlation function is dominated by the population of the high energy. The correlation function for $\gamma_0 = 0.06$ looks 'older' than the reference one. Notice the excellent qualitative agreement between fig 9 and fig 5.

2. effect of frequency

In this section we now focus on the effect of the burst frequency upon the dynamics. We keep the same initial conditions but have ω varying from $2\pi/50$ to 2π . It corresponds to a number of oscillations ranging from 1 to 50. As explained in the previous section we calculated $C(t+t_w, t_w)$ for different t_w after the burst. Following the

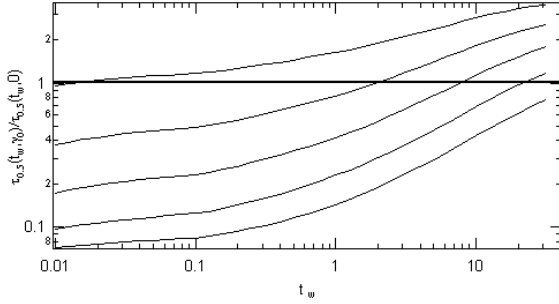


FIG. 10: Calculated $\tau_{0.5}(t_w, \gamma_0) / \tau_{0.5}(t_w, 0)$ for different frequencies of oscillation. The amplitude γ_0 is 10. The frequencies are 0.1Hz, 0.2Hz, 0.3Hz, 0.4Hz, 0.5Hz from bottom to top. Notice that the overaging effect is more sensitive to the frequency for the model than for the experiment.

analysis procedure we used in the experimental section, we define $\tau_{0.5}(t_w, \gamma_0)$ such that $C(\tau_{0.5} + t_w, t_w) = 0.5$. Figure 10 displays $\tau_{0.5}(t_w, \gamma_0)$ as a function of t_w . One can see that it qualitatively predicts the same frequency behavior than that displayed by our sample - see fig 6. Actually oscillatory shear strain, by mixing in strain and thus in ε the population, considerably accelerates the dynamics of the small energy levels, while it does not affect the high energy levels. Thus increasing the frequency $f(t)$ - for the same duration of application - mainly accelerates the low energy dynamics, by making the strain mixing more efficient. Thus the oscillatory strain is qualitatively similar to the square pulse strain. But the amplitude of the splitting in the ε distribution and thus of the overaging considerably increases with the frequency.

C. discussion

We want first to emphasize the following point: overaging is a notion associated with a **transient** perturbation and a comparison with a reference case. It requires not only an analysis of the average relaxation time but of the global shape of $P(\varepsilon, t)$. Overaging comes from the overpopulation of the long relaxation times after the shear application. However, the experiments and the model show that the short relaxation times are simultaneously overpopulated. This is what we called rejuvenation. Because of the simultaneous occurrence of these two phenomena on different time scale, an exact analysis can only be performed if the complete distribution $P(\varepsilon)$ is studied. However, the experimental time window is limited and the system can thus appear rejuvenated or overaged depending on the relaxation times that we can probe. We now wonder if a regime where rejuvenation alone can be achieved for any time scale after a perturbation γ_0 and a duration du . The experiment duration are too limited to give a satisfactory answer. However we can make the following remarks about the SGR model. In this model, aging occurs because for $x < x_g$ the escaping rate $\Gamma_{out}(E)$ is inferior to the entering rate $\Gamma_{in}(E)$ for high enough energy wells. $\Gamma_{out}(E)$ is proportional to $\exp[-E/x]$ and thus depends only on the well's depth. Oppositely, $\Gamma_{in}(E)$ is proportional to $\Gamma(t)$ and thus depends on the whole distribution $P(E)$. Let us first examine the population of the level $(E, 0)$ before the shear such that

$$E \gg E_c = \frac{1}{2} k \gamma_0^2 + x \ln(du)$$

. When a shear is applied, $\Gamma_{out}(E)$ is simply multiplied by a factor $\exp[\frac{1}{2} k l^2 / x]$ during a time du . Hence escaping probability of this population will remain nearly zero despite the shear application. These particles will remain in the states $(E, 0)$ after the shear has been applied. However, for these energies, the entering rate is increased because of the overpopulation of small energies. Overaging comes thus from the fact that the escaping rate remains unchanged whereas the entering rate is increased for large energies. Hence overaging in the SGR model occurs for any finite γ_0 and any finite duration. In this case a complete rejuvenation is impossible. However, the assumption that the trap stiffness is independent of the well depth is only a first step assumption. One could imagine that the deeper the well the stiffer its elastic modulus. One could for instance assume that:

$$k = k_0 + \kappa E$$

where κ is a constant of proportionality. Making this assumption first changes the instantaneous elastic modulus $< k >$ of the model. It is no longer k_0 but now

$$< k > = k_0 + \kappa < E >$$

For $x > x_g$ a stationary distribution of $P(E)$ exists and we find $< k > = k_0 + \kappa \frac{x_g * x}{x - x_g}$. In the limit of infinite

temperature $\langle k \rangle$ tends towards $k_0 + \kappa x_g$. However, when $x < x_g$, the average energy $\langle E \rangle$ is proportional to $\log(t_w)$ in the asymptotic regime. The instantaneous elastic modulus has thus a logarithmic dependence with the age of the system as observed in many systems [5, 6, 24, 25]. An other change affects the escaping rate. Γ_{out} is now proportional to $\exp[-[(\frac{1-\frac{1}{2}\kappa l^2}{x})E - \frac{1}{2x}k_0 l^2]]$. The strain now plays a role similar to a temperature change. In this case, the value of E_c now reads:

$$E_c = \frac{\frac{1}{2}k\gamma_0^2 + x \ln(du)}{1 - \frac{1}{2}\kappa\gamma_0^2}$$

One can thus define a critical strain $\gamma_{0c} = \frac{2}{\kappa}$ for which E_c is infinite. Hence a complete rejuvenation can be achieved in a finite amount of time. From an experimental point of view, the distinction between the two approximations by a rejuvenation experiment are not yet concluding. Some other experiments are being performed and the consequences of this modification for the stiffness will be carefully discussed elsewhere.

VI. CONCLUSION

In conclusion, we have shown that an oscillatory strain can act on a glassy colloidal suspension in a dual fashion. It can rejuvenate it by erasing all its past memory. It can also overage it by accelerating the aging process. Both processes comes from an acceleration of the rearrangement rates during a transient time. The dominating effect depends on the amplitude and duration of the shear. We showed that the effect is qualitatively well explained by the SGR model. This model was solved for a realistic strain history. We showed that the distribution of relaxation time was separated into two bumps, one corresponding to rejuvenation and the other one to overaging. The influence of this two bumps on the position autocorrelation function was studied. We showed that the model and the experiments are highly comparable. We believe that this phenomena is not a special feature of colloidal systems but can be observed in polymer - as indicated by preliminary results performed in our lab - or in spin glasses.

-
- [1] L. Cipelletti, S. Manley, R. Ball, and D. Weitz, Phys.Rev.Lett **84**, 2275 (2000).
 - [2] W. van.Megen, T. Mortensen, and S. Williams, Phys.Rev.E **58**, 6073 (1998).
 - [3] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J. Bouchaud, and L. Cugliandolo, *Complex behavior of glassy systems* (????), vol. 492, springer verlag lecture notes in physics ed., cond-mat/9607224.
 - [4] L. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier Scientific Publishing, 1978).
 - [5] C. Derac, A. Ajdari, and F. Lequeux, Euro.Phys.J.E **4**, 355 (2001).
 - [6] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler, Phys.Rev.Lett **85**, 4819 (2000).
 - [7] P. Sollich, F. Lequeux, P. Hebraud, and M. Cates, Phys.Rev.Lett **78**, 2020 (1997).
 - [8] S. Fielding, P. Sollich, and M. Cates, J.Rheol **44**, 323 (2000).
 - [9] P. Sollitch, Phys.Rev.E **58**, 738 (1998).
 - [10] W. Hartl, Curr.Opi.Coll.Int.Sci **6**, 479 (2001).
 - [11] R. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, 1999).
 - [12] L. Berthier and J. Bouchaud, cond-mat/0202069 and ref therein.
 - [13] V. Dupuis, E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, A. Ito, and H. Aruga Katori, Phys.Rev B **64**, 174204 (2001).
 - [14] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche, Eur.Phys.Jour B **25**, 223 (2002).
 - [15] A. Liu and S. Nagel, Nature **396**, 21 (1998).
 - [16] S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, Phys.Rev.Lett **85**, 4980 (2000).
 - [17] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. Pine, cond-mat/0203396, to appear in Rev.Scient.Inst June 2002.
 - [18] F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, Euro.Phys.Lett **57**, 738 (2002).
 - [19] V. Viasnoff and F. Lequeux, cond-mat/0203328 submitted in Phys.Rev.Lett.
 - [20] C. Monthus and J. Bouchaud, J.Phys. A:Math. Gen, cond-mat/9601012 **29**, 3847 (1996).
 - [21] L. Berthier, private communication.
 - [22] L. Berthier, J. Barrat, and J. Kurchan, Phys.Rev.E **61**, 5464 (2000).
 - [23] D. Durian, D. Weitz, and D. Pine, Science **252**, 686 (1991).
 - [24] D. Bonn, H. Tanaka, C. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier, EuroPhys.Lett **45**, 52 (1998).
 - [25] L. Ramos and L. Cipelletti, Phys.Rev.Lett **87**, 245503 (2001).

Hiking through glassy phases: physics beyond aging

Ludovic Berthier¹, Virgile Viasnoff², Olivia White³, Vladimir Orlyanchik⁴, and Florent Krzakala⁵

¹*Theoretical physics, 1 Keble Road, Oxford, OX1 3NP, UK*

²*LPM, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

³*Jefferson Laboratories, Harvard University, Cambridge, MA 02140 USA*

⁴*The Racah Institute of Physics, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel*

⁵*LPTMS, Bât. 100, Université Paris-Sud, 91406 Orsay, France*

(Dated: November 15, 2002)

Experiments performed on a wide range of glassy materials display many interesting phenomena, such as aging behavior. In recent years, a large body of experiments probed this nonequilibrium glassy dynamics through elaborate protocols, in which external parameters are shifted, or cycled in the course of the experiment. We review here these protocols, as well as experimental and numerical results. Then, we critically discuss various theoretical approaches put forward in this context. Emphasis is put more on the generality of the phenomena than on a specific system. Experiments are also suggested.

I. INTRODUCTION

In this summer school, we were given many examples of glassy systems, glassy dynamics, and glass transitions, even though a proper definition of the word ‘glassy’ was not really provided. However, all glassy materials share the property that their relaxation times are extremely large compared to the time scale of a typical experiment, at least in a part of their phase diagram. For practical purposes, they are thus out of equilibrium, meaning that in principle the whole sample history is relevant to a description of their physical properties. This paper is dedicated to the study of some specific histories applied to various glassy materials.

As physicists, we want to study the simplest histories that allow for an understanding of all the relevant mechanisms at work. Hopefully, an understanding of simple protocols will also allow for prediction or calculation of the behavior resulting from increasingly elaborate procedures.

Over the last decades, the experiment most often performed has been the *simple aging* experiment, see Fig. 1. The system is quenched from a non-glassy part of the phase diagram, E , into the glassy phase, A . The system relaxation time is so large that all its physical properties continue to evolve slowly with time (aging). This phenomenon has been known for a long time in the field of structural glasses [1] before its rediscovery in the field of spin glasses [2]. Interestingly, aging is observed in a still increasing number of experimental systems such as soft materials (like pastes [3], colloidal suspensions [4], or clays [5]), dipolar glasses [6], disordered ferromagnets [7] and ferroelectrics [8], granular matter [9], superconductors [10], etc. Loss of stationarity is best illustrated by the study of two-time quantities. One typically computes the correlation between times t and w , $C(t, w)$, or the response of the system at time t to a perturbation applied at w , or equivalently the time evolution of

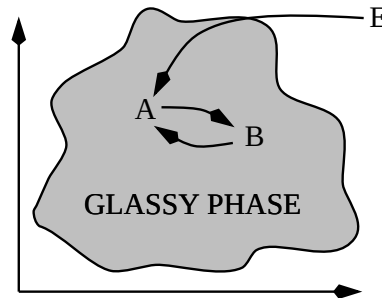


FIG. 1: Schematic view of the phase diagram of a glassy material. The relaxation time of the system in the shaded area is too large for the system to equilibrate on an experimental time scale. The arrows depict simple aging ($E \rightarrow A$), shifts ($E \rightarrow A \rightarrow B$), or cycling ($E \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow A$) experiments. We do not label the axis, since the paper deals with an Anderson insulator, a colloidal suspension, a spin glass model, and a ferromagnet at criticality.

a susceptibility at frequency ω , $\chi(\omega, t)$. In most common experimental regimes, two-time quantities scale as $C(t, w) \sim \mathcal{F}_C(t/w)$, $\chi(\omega, t) \sim \mathcal{F}_\chi(\omega t)$, where $\mathcal{F}_*(x)$ denotes a scaling function. This scaling indicates that after a time t the only relevant time scale in the system is the time t itself.

In order to probe the dynamics of the glassy phase in greater detail, more elaborate and systematic experimental protocols have been performed [11], in which some external parameters are shifted, or cycled, during the experiment, see Fig. 1. Such experiments reveal spectacular new phenomena, such as rejuvenation and memory effects. Such new effects must be accounted for by any theory of aging, possibly allowing for discrimination between different theoretical approaches to glasses and aging phenomena. In addition, more detailed experiments may allow for discrimination between different families of glassy systems, and thus may help theoreticians refine their description of specific glassy systems. A large number of recent experimental papers are dedicated to such experiments, on a wide variety of systems, making the subject a very active one. By contrast, these protocols are barely mentioned in the classic theoretical review in the field [12] and it is one of this paper's purpose to fill this little gap.

In the first part of the paper we review briefly the basic experimental facts. Next we discuss two mean-field theoretic approaches to the problem. We then formulate the rudiments of a simple, but fairly robust, phenomenology in terms of length scales which grow with time and discuss realizations of this scenario. Last, we show that a nice account of both recent experiments performed on an Anderson insulator and on a colloidal suspension can be given in terms of such growing length scales.

II. EXPERIMENTAL FACTS

In this section, we present the main experimental facts observed when the protocols of Fig. 1 are actually performed. This will allow us also to define precisely the vocabulary used throughout the paper. We use our own data to describe these phenomena, but emphasize that a similar phenomenology has been observed in many different systems. Such experiments were first performed on spin glasses (rejuvenation and memory effects [11, 13, 14, 15]) and polymer glasses (mechanical rejuvenation [16] and Kovacs effect [1, 17, 18]) in temperature shift or cycling experiments. Thus, we adopt 'temperature' as a control parameter, but also discuss the case of other control parameters. The degree to which different such external parameters are equivalent is a completely open question. It was recently asked in the present context [19], as a part of a more general research line [20, 21]. Here, we take a pragmatic approach and elaborate on experimental similarities. Sections II A, II B, and II C deal with effects encountered in shift experiments, while section II D deals with cycling experiments.

A. Rejuvenation

First consider a shift experiment, see Fig. 1. The system is quenched at initial time $t = 0$ from a high temperature to a temperature T_A in the glassy phase. For $0 < t < t_A$, the temperature is kept constant. Up to this point, this is a simple aging experiment, manifested by the slow evolution of physical quantities. Such typical slow evolution is shown in the left part of Fig. 2 where a quantity analogous to a magnetic susceptibility at given frequency is computed in the numerical simulation of a microscopic spin glass model [22].

At $t = t_A$, the temperature is shifted to T_B . As seen in Fig. 2, aging is restarted by a negative shift ($T_A > T_B$) in the sense that the resulting curve is similar to that obtained in a direct quench to T_B . This restart of the dynamics is called *rejuvenation effect* because the time t_A spent at T_A —the sample 'age'—seems to have no influence on the dynamics following the shift. The same effect is obtained if $T_B > T_A$. We note also that the term 'rejuvenation' was first employed to describe the effect of large stresses on the aging of polymers [1, 16].

B. Overaging and underaging

Obviously, if $T_B = T_A$, no rejuvenation takes place, meaning that in order for rejuvenation to be observed in a shift experiment, $|T_A - T_B|$ must be 'large enough'. For small or intermediate $|T_A - T_B|$, a phenomenon recently called *overaging* is observed [19], when $T_A > T_B$. This is illustrated in Fig. 3 (left), where results obtained with a polymer are presented [23]. In this figure, two-time linear

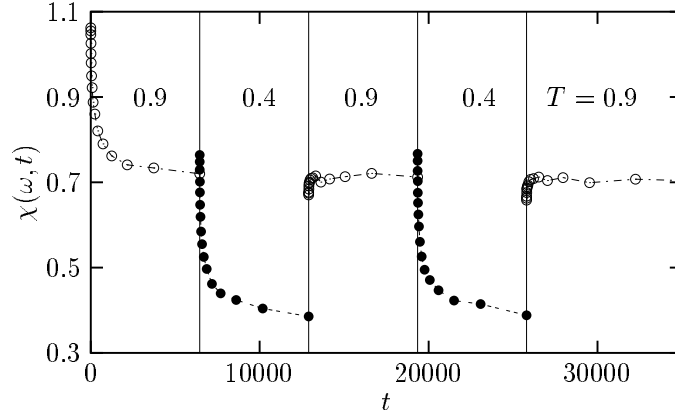


FIG. 2: A temperature cycling experiment performed numerically in a spin glass model. The system is quenched at $t = 0$ in the spin glass phase, $T_A < 1.0$. It ages at the temperature $T_A = 0.9$ as demonstrated by the time evolution of a quantity analogous to a magnetic susceptibility. The temperature is then shifted at $t_A = 6450$ to $T_B = 0.4$ where rejuvenation takes place. At $t_B = 12900$, the temperature is shifted back to $T_A = 0.9$, demonstrating, after a very short transient, the memory effect. A second cycle is then performed.

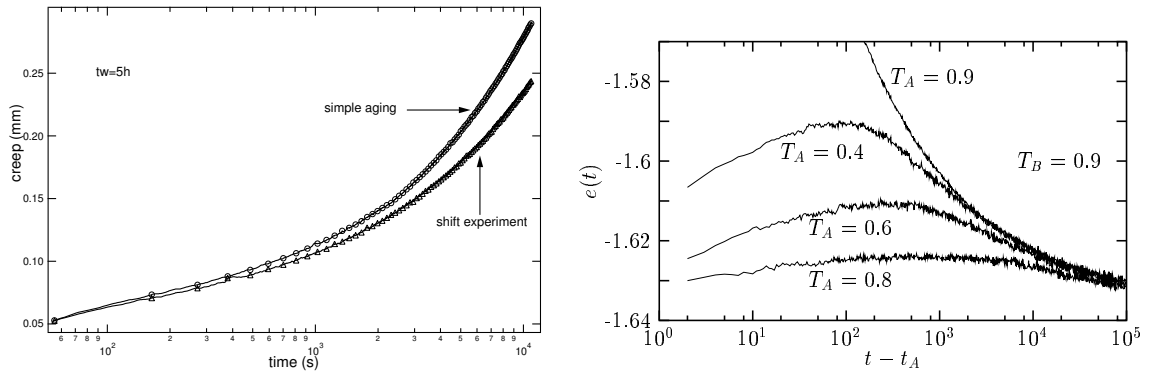


FIG. 3: Left: overaging observed in a shift experiment with $T_B < T_A$. The creep compliance of a polymer after the shift (triangles) is compared to the curve obtained in a simple aging experiment at T_B (circles) and the same aging time, $t_A = 5h$. The long-time response is clearly slower after the shift. Right: Kovacs effect observed in a shift experiment with $T_B > T_A$. The energy density of a spin glass model recorded after the shift exhibits a typical nonmonotonic behavior.

response to a stress step (creep compliance) after a shift from T_A to T_B is compared to that obtained in a simple aging experiment at T_B with the same aging time. The response after the shift is slower than that obtained in the simple aging experiment, and the system looks ‘older’, or ‘overaged’. Similarly, an *underaging* would be obtained if $T_A < T_B$.

These effects were also observed experimentally in a colloidal suspension submitted to a transient oscillatory shear [19], as well as in temperature shift protocols in experimental [11, 14] and numerical [22, 24] studies of spin glasses.

C. Memory effect of the first kind, or ‘Kovacs effect’

A *memory effect* takes place in the shift protocol when $T_B > T_A$. It was first observed by Kovacs in polymers [17]. To distinguish it from a second memory effect (see below), this effect was called *Kovacs effect* in Ref. [25]. Kovacs measured the specific volume, $V(t)$, of the polymer during the experiment, but other physical quantities (index of refraction, energy density,...) can be investigated. The effect is particularly striking when t_A is chosen so that $V(t_A) = V_{eq}(T_B)$, which means that immediately

after the quench, the volume has already reached its equilibrium value at the new temperature. Hence, a naive expectation would be that $V(t > t_A) = \text{const} = V_{\text{eq}}(T_B)$. Instead Kovacs observed a nonmonotonic variation of the volume showing that the system has some *memory* of its state at the initial temperature. This experiment is reproduced in Fig. 3 using the energy density of a microscopic spin glass model in a numerical simulation [22]. Similar results have been obtained in supercooled liquids [26], granular materials [9], foams [27] or dipolar glasses [6].

D. Memory effect of the second kind

Let us describe the continuation of the experiment shown in Fig. 2. At time $t_B > t_A$, T is shifted backed to its initial value T_A . After a very short transient, $\chi(\omega, t)$ resumes its evolution as if there had been no aging at T_B . The system has a *memory* of the first stage, despite the strong rejuvenation observed in the intermediate stage of the cycle. Simultaneous observation of rejuvenation and memory is spectacularly demonstrated in the ‘dip experiment’ [15]. The protocol is essentially a cycling experiment in which the temperature is decreased at a fixed, finite rate (instead of at an infinite rate as in an idealized cycle). The ramp from high temperature stops at T_A , where the temperature is kept constant a time t_A after which cooling is resumed. In this context rejuvenation means that the further evolution of the system is almost the same with or without the stop at T_A . The temperature is then raised back at a constant rate. Memory means that near T_A , the system ‘remembers’ its stop [15, 28] and behaves differently from a system not held at T_A . However, this experiment is less simple to analyze theoretically because it mixes cooling rate effects with rejuvenation and memory. For this reason, we stick to cycles in what follows.

E. Need for a generic and robust phenomenology

This quick experimental review shows that a number of effects are both highly non-trivial as well as generically observed in a wide range of materials, suggesting that these phenomena are intrinsic to nonequilibrium glassy dynamics. This has two immediate consequences. (1) Any phenomenological theory of aging must account for these effects in addition to the results of simple aging experiments. (2) The phenomenology should be based upon general considerations, which themselves proscribe the range of experimental systems to which the theory applies. Ideally this would be the large range of quite different experimental systems in which glassy dynamics is observed.

III. TWO MEAN-FIELD THEORETICAL APPROACHES

As reviewed in Ref. [12], theoretical approaches to aging phenomena can be classified in three large families. We analyze two mean-field ones in this subsection in view of the above experimental facts.

A. Trap and multi-trap models

A first approach, made popular through the ‘trap model’ formulated in Ref. [29], considers the dynamics from the point of view of phase space and describes the dynamics of a point particle evolving through a given energy landscape. The reduction of a many-body system to a one-particle problem classifies this approach in the mean-field family. The ‘complexity’ stems from an assumed large distribution for the free energy of the metastable states, typically chosen to be exponential, $\rho(E) \sim \exp(-E/T_g)$. If one further assumes that energy barriers are related to the free energy of the states, one gets the distribution of trapping times $\rho(\tau) \sim \tau^{-(1+T/T_g)}$, the first moment of which diverges for $T < T_g$. The absence of a mean trapping time then results in the typical t/w scaling of two-time quantities. Obtaining this scaling in a one-body problem is a remarkable result. The crucial drawback of the approach is, obviously, the lack of a precise interpretation of what ‘traps’ are.

To account for the effects described above, the model was phenomenologically extended to multi-trap models [30], each level having its own glass temperature T_g . The phenomenology of cycles is straightforward. When the temperature is lowered, new levels of the hierarchy start to age (rejuvenation effect), while higher levels are completely frozen and unaffected by the stay at low temperature

(memory). This ‘hierarchical phase space picture’ has often been invoked by the Saclay group to interpret experiments on spin glasses [14]. Furthermore, numerical simulations of concrete realizations of multi-trap models confirm that this picture satisfactorily reproduces the experiments [31]. As a similar realization of this picture, the Sinai model was recently studied in this context [32].

B. Infinite-range models

A more microscopic approach can also be used to describe aging [12]. The aim is to solve exactly the dynamics starting from the Hamiltonian of a glassy system. This ambitious program has been successful for systems with infinite-range interactions. They are thus mean-field realizations of realistic systems. Simple aging experiments can be accounted for, as described in detail in Cugliandolo’s lectures [33]. These solvable models have proved to be extremely rich, but by construction they are incomplete descriptions since real space is completely ignored.

Two families of models have emerged. Schematically, the first has the phenomenology of structural glasses—an example is the p -spin model—and typically exhibits t/w scalings [34]. The second family is closer to spin glasses—the prototype being the Sherrington-Kirkpatrick model. The behavior of the latter in simple aging experiments is quite involved, since it displays ‘dynamic ultrametricity’ [35]. Without giving the details [33], this implies a complex scaling of two-time functions, with the presence of a continuous hierarchy of diverging time scales. When submitted to shifts and cycles, this second family (but not the first one) was shown to exhibit rejuvenation and memory asymptotically [36]. It would be useful to have simulations of these models in order to go beyond the asymptotic analysis of Ref. [36] and to get some comparison to experiment. Within this approach, the glassy effects of the previous section are explained through the existence of a hierarchy of time scales.

However, as honestly noted in the conclusion of Ref. [36], a strong drawback is that the dynamic ultrametricity on which the whole interpretation relies is incompatible with experiments. Obviously this weakens the general validity of these results.

IV. SPATIAL APPROACHES

A. Domain growth

A third family of models describing slow dynamics focuses directly on spatial aspects [12]. Simple aging experiments are explained with reference to a characteristic length scale, $\ell(t)$, which grows with time. The physical content of $\ell(t)$ is that on scales smaller than ℓ the system appears equilibrated while on larger scales it does not.

A pure Ising ferromagnet quenched from its paramagnetic to its ferromagnetic phase provides a simple example of coarsening dynamics. In the low temperature phase, the ferromagnet has two equilibrium states, with magnetizations $+$ and $-$. As time passes, spatial domains of these equilibrium phases develop and coarsen, with a typical associated length scale $\ell(t)$. This domain growth is driven by surface tension of domain walls. The dynamic scaling hypothesis is that the only length scale involved in this process is the domain size $\ell(t)$ itself. In a pure ferromagnet, the growth law is temperature independent [37], $\ell(t) \sim t^{1/2}$, and this leads to t/w scaling of two-time correlators.

This phenomenology does not provide for the rejuvenation and memory effects discussed above and indeed such effects are not observed in ferromagnets. For instance, consider rejuvenation. Thermal reequilibration within the domains is quasi-instantaneous since thermal fluctuations in the ferromagnetic phase are short-range, of typical size $\xi_{\text{eq}}(T) \ll \ell(t)$. Also, since lowering temperature during domain growth leaves the growth rate unchanged, after a temperature cycle $T_A \rightarrow T_B \rightarrow T_A$, there cannot be regions initially equilibrated at T_A that remain unchanged during the cycle.

However, coarsening in a disordered system cannot be analogous to that in a pure system [38]. Coarsened domains will no longer be simple convex objects with energy decreasing monotonically with curvature. This can be seen readily by considering a ferromagnet with some added impurities. Walls separating $+$ and $-$ domains will tend to avoid unusually strong bonds and will tend to be pinned at unusually weak bonds. In such a disordered system, domain growth will be slower than it is in a pure ferromagnet. In the case of high disorder, domain growth is likely activated, leading to a characteristic domain size $\ell(t) \sim (\ln t)^p$ [39]. Secondly, in important contrast to pure systems, renormalization of a disordered system’s Hamiltonian yields statistically similar Hamiltonians. In

particular this means that we should not expect that the equilibrium states in the low temperature phase of a disordered system at temperatures T_A and T_B are related in any simple way. A simple example is given by the effective interaction between two spins on the opposite vertices of a square. Just as the sign of the effective interaction between these two spins can change with a perturbation in bond strength, so too can it change with a perturbation in temperature [40].

B. A minimal phenomenology

These differences stated, one can ask whether there is a phenomenological coarsening theory for aging in glassy materials analogous to that in systems like pure ferromagnets. We formulate such a ‘minimal’ phenomenology in terms of a growing length scale. It must contain the following features.

(i) *Existence of a growing coherence length ℓ .* This coherence length has the same physical content as described above: objects smaller than ℓ are quasi-equilibrated while larger objects still retain their nonequilibrium initial conditions. A more precise definition of the ‘objects’ is not necessary at this point. For clarity we will draw compact domains in our cartoons. Furthermore, the coherence length must grow slowly with time so that equilibrium domains of size ℓ remain fixed on time scales associated with objects smaller than ℓ . This first assumption is very natural for some systems, e.g., disordered ferromagnets. Yet for other systems it is very non-trivial. For instance, no typical length scale has been invoked yet to explain the aging of supercooled liquids or colloidal suspensions.

(ii) *Sensitivity of equilibrium on all length scales.* Obviously, the specific equilibrium state of the system depends upon the particular values of the control parameters, but sensitivity is required in order to provide for the rejuvenation effects. Of course, even a simple two-level system has to readapt its Boltzmann weights upon a temperature change [41]. There remains to be understood what ‘levels’ are in a realistic system, and how those evolve with temperature. In fact as discussed above, sensitivity of the equilibrium state to control parameter values is a natural consequence of a renormalization procedure in a disordered system. Note that there are nevertheless questions outstanding. In particular, which if any glassy systems be described in terms of a glassy phase fixed point? And even if some can be, is the sort of ‘chaos’ that one gets automatically in fact responsible for the observed rejuvenation and memory phenomena in glassy materials? We will return to these points shortly.

(iii) *Separation of length scales.* The length at which a system is equilibrated after a given wait time depends strongly on external parameters. Memory effects are a consequence of such dependence. This is very natural for the thermally activated domain growth expected in disordered systems [42]:

$$t(\ell, T, \dots) \sim t_0 \exp \left(\frac{E(\ell, T, \dots)}{k_B T} \right), \quad (1)$$

where t is the time needed to equilibrate the length scale ℓ , t_0 a microscopic time scale, and $E(\ell, T, \dots)$ an activation energy that in principle can depend on the coherence length itself and on temperature. The dots stand for possible control parameters in addition to T . If $E(\ell) \propto \ell/T$, the growth law is logarithmic and ‘super-Arrhenius’: $\ell \propto T^2 \ln(t/t_0)$. If instead barriers grow logarithmically, $E = k_B T_0 \ln \ell$, one gets a T -dependent power law growth, $\ell \sim t^{T/T_0}$. In either case, thermal activation (Eq. (1)) implies that the range of length scales ‘active’ in a given time window depends strongly on T and, more generally, on other external parameters in systems with glassy dynamics [41, 42].

C. Back to experiments

Consider the cycling experiment $E \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow A$ of Fig. 1. Again we write the control parameter as a temperature T . The three above assumptions lead to the cartoon of Fig. 4 which we now explain.

For times $0 < t < t_A$, this is a simple aging experiment at T_A . Feature (i) entails that the system equilibrates up to a growing coherence length, $\ell(t, T_A)$, leading to a $\ell(t, T_A)/\ell(w, T_A)$ scaling of two-time functions. This is the usual domain growth picture of aging. Small length scales, $\ell_s < \ell(t, T_A)$, with characteristic times $t_s \ll t$ have reached equilibrium at T_A , while big ones, $\ell_b > \ell(t, T_A)$ with characteristic times $t_b \gg t$ still retain their initial nonequilibrium state at T_E , see Fig. 4.

Then the temperature is shifted to $T_B < T_A$ at time t_A with $|T_A - T_B|$ ‘large’. Feature (ii) entails that all length scales, $\ell \leq \ell(t_A, T_A)$, must adapt to the new temperature T_B . This occurs through the

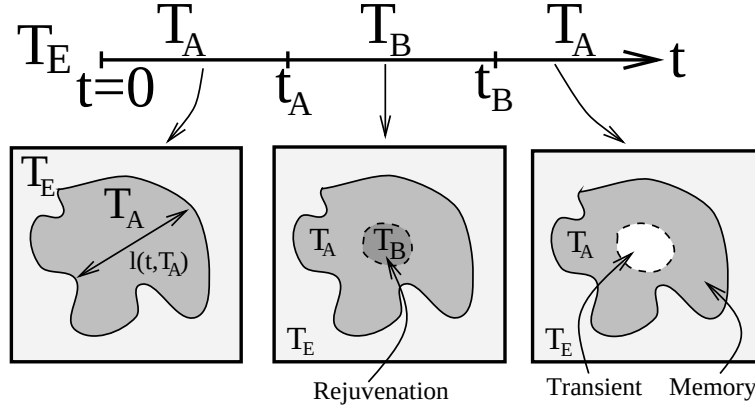


FIG. 4: Cartoon suggested by the considerations of section IV B for a temperature cycling experiment. The related effects are discussed in section IV C.

growth of a new coherence length, $\ell(t - t_A, T_B)$, as shown by a dashed line in Fig. 4. Aging is thus restarted from scratch and *rejuvenation due to the reequilibration of small length scales* is observed.

At time t_B , the system is shifted back to A . Due to (iii), $T_B < T_A$ implies a much slower growth of ℓ during the intermediate stage. Hence, for $t_B - t_A \approx t_A$, as is often the case in experiments, one has $\ell(t_B - t_A, T_B) < \ell(t_A, T_A)$ and the behavior for $t > t_B$ is due to three types of length scales. Small length scales, $\ell < \ell(t_B - t_A, T_B)$, have to reequilibrate at T_A . Intermediate lengths, $\ell(t_B - t_A, T_B) < \ell < \ell(t_A, T_A)$, are already equilibrated at T_A . *It is in these length scales that the memory resides.* Large lengths, $\ell(t_A, T_A) < \ell$, still have to equilibrate at T_A . Hence, after a short transient of duration τ given by $\ell(\tau, T_A) \sim \ell(t_B - t_A, T_B) < \ell(t_A, T_A)$, aging proceeds as the continuation of the first stage. Note that under the assumption of activated dynamics, simple inequality of length scales corresponds to a large degree of inequality in terms of time scales.

If one chooses instead $T_B > T_A$, the essential situation should be unchanged, provided that the condition $\ell(t_B - t_A, T_B) < \ell(t_A, T_A)$ is fulfilled, see Fig. 4. This property is called ‘symmetrical effect’ in the field of spin glasses [11]. Note, however, that this condition on the lengths is extremely difficult to satisfy due to feature (iii). Therefore, in most experiments with $T_B > T_A$ the equilibrated length grown at T_B is larger than that grown at T_A . All memory is subsequently erased, resulting in an apparent asymmetry between positive and negative cycles.

Let us finally turn to Kovacs’ experiments. Two types of length scales must be distinguished in order to understand this effect. Small scales, $\ell < \ell(t_A, T_A)$, are equilibrated at T_A but must adapt to a new, *higher*, temperature T_B . Large lengths, $\ell(t_A, T_A) < \ell$, in contrast, are still in their nonequilibrium high temperature initial state and must adapt to a *smaller* temperature T_B . If the energy density $e(t)$ is computed, as in Fig. 3 (right), small length scales contribute to increase $e(t)$, while large length scales contribute to decrease $e(t)$. This accounts in simple terms for the Kovacs effect.

Schematic discussions based on (i), (ii), and (iii) like that above allow for qualitative prediction of the outcome of given experimental protocols. However, while (i), (ii) and (iii) are natural features for a phenomenological theory of coarsening in a glassy system, in the above they are put in by hand. Consequently we now discuss models that explicitly realize these properties.

D. Droplets and chaos in spin glasses

The scaling, or droplet, model of spin glasses [43, 44] possesses these three features and provides quantitative, experimentally testable predictions. These predictions are clearest in the case of Ising spin glasses, which we discuss here. At a given temperature in the spin glass phase, the assumptions made by the scaling picture resemble those made in the case of pure ferromagnetic systems, but differ due to the disorder in a spin glass.

The initial assumption of the droplet model is that Ising spin glasses have two equilibrium states, related by spin flip symmetry. Spin glass dynamics are then described in terms of ‘droplets’, low lying excitations about these states [44]. Because of disorder, the boundaries of low lying excitations

wander in order to take advantage of bonds not satisfied in the ground state and to avoid satisfied bonds that are particularly strong. Thus droplets are expected to be non-convex with fractal surface of dimension $d_f > d - 1$, where d is the space dimensionality. The droplet model assumes that the energy of larger droplets is, on average, larger than that of smaller ones and hence that the spin glass phase is not destroyed by arbitrarily large, arbitrarily low energy, excitations. In particular, it makes the scaling ansatz that the average free energies of these low lying excitations scales with their size, $F_\ell \sim \Upsilon(T)\ell^\theta$, $\theta > 0$. As a result of disorder, $\theta < (d - 1)/2$, and the distribution of F_ℓ is expected to be broad, with weight down to zero for all ℓ . Further the droplet model assumes that dynamics is activated and makes the second scaling assumption that activation barriers scale with droplet size, $B_\ell \sim \Delta(T)\ell^\psi$ where the distribution of B_ℓ also has weight down to zero. Stiffness moduli $\Upsilon(T)$ and $\Delta(T)$ go to zero at the critical temperature T_c as $(1 - T/T_c)^{-\nu\psi}$, where ν is the standard exponent.

Feature (i) given above follows immediately from the assumptions of the scaling picture. Aging proceeds by equilibration of droplets in increasingly larger equilibrium domains of size $\ell(t, T) \sim (\frac{T}{\Delta(T)} \ln t)^{1/\psi}$. Feature (iii) also follows immediately both from activated dynamics and from the temperature dependent stiffness coefficients. Thus the droplet picture predicts simple aging behavior as well as memory effects, at least under certain experimental conditions.

The dynamics provided by the droplet model of spin glasses differs importantly from the dynamics of a pure ferromagnet in the role of temperature change [44]. A spin glass at $0 < T < T_c$ is indeed described in terms of a renormalized Hamiltonian with a renormalized ground state. However, as mentioned above, this renormalized finite temperature Hamiltonian is only statistically similar to the zero temperature Hamiltonian. Hence the equilibrium states and droplet excitations thereof at various temperatures are not related to one another in any simple way. In fact, a straightforward statistical argument [44, 45] provides an overlap length associated with a small temperature change from T to $T + \Delta T$, given by $\ell_o(T, \Delta T) \propto |\Delta T|^{-\zeta}$ where $\zeta = \frac{2}{d_f - 2\theta}$. The equilibrium state at T is unchanged on scales $\ell \ll \ell_o(T, \Delta T)$ but altered significantly on scales $\ell \gg \ell_o(T, \Delta T)$. This ‘temperature chaos’ realizes feature (ii) and predicts rejuvenation when $\ell_o(T, \Delta T)$ is sufficiently small compared to $\ell(t, T)$ [46].

Remark that the droplet picture makes certain reasonable, but as yet unverified, assumptions. It assumes that there are equilibrium states with reference to which low lying excitations can be defined, even as equilibrium domains are growing. Such assumptions are still a matter for debate [47]. Furthermore, the properties of these excitations are given by reasonable but assumed scaling laws. For work examining the validity these assumptions see Refs. [48].

Even if the assumptions made in the droplet model are valid, it is not clear whether this model is sufficient to explain observed rejuvenation and memory effects. In order for it to do so, the overlap length $\ell_o(T)$ must be small enough to affect observations corresponding to experimental length scales. We note that the characterization of $\ell_o(T)$ in spin glasses is still a very active topic at the theoretical level [49]. A cautious conclusion is that, if ℓ_o exists, it certainly is too large to be observed in numerical simulations of systems like spin glasses. However, because F_ℓ and B_ℓ are both broadly distributed, the droplet model anticipates that in rare regions, reorganization with change of temperature will take place even on unusually small length scales and experimentally viable time scales. If such anomalous reorganization is common enough, rejuvenation and memory may still be accounted for by the droplet model even if the characteristic overlap length $\ell_o(\Delta T)$ itself is not readily obtainable in experimental wait times [50]. The distribution of length scales about the overlap length $\ell_o(\Delta T)$ certainly requires further theoretical investigation.

On an experimental level, rejuvenation effects do not constitute a proof of temperature chaos. They are simply consistent with its existence. In fact, in the simulational study of Ref. [22] it is argued that a rejuvenation effect is observed in a regime in which no chaotic effect of the kind described above can be detected [51]. Hence, it is worth considering other mechanisms that might provide for rejuvenation and memory effects.

E. Surfing on a critical line

Another mechanism has recently been invoked to account for rejuvenation effects, while retaining the simplicity of the domain growth approach [25]. We showed in section IV A that the absence of rejuvenation in standard coarsening comes from the short-range character of thermal fluctuations. Since the inequality $\xi_{eq}(T) \ll \ell(t)$ prevents rejuvenation, the idea of Ref. [25] is simply to consider

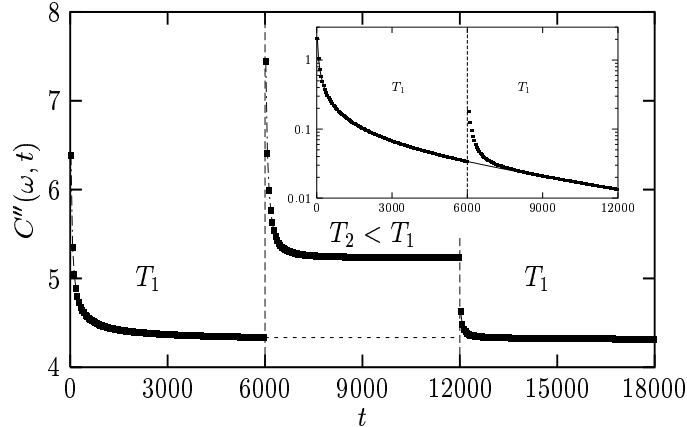


FIG. 5: Fourier transform of the spin autocorrelation function of the 2D XY model computed analytically in a temperature cycling experiment.

opposite situations where $\ell(t) \ll \xi_{\text{eq}}(T)$. Away from critical points, $\xi_{\text{eq}}(T)$ is usually small. The suggestion is hence to ‘surf on a critical line’ [52] where $\xi_{\text{eq}}(T) = \infty$.

A simple aging experiments corresponds then to a quench to a critical point. In this case, the coherence length is equal to the dynamic correlation length $\ell(t) = \xi(t) \sim t^{1/z_c}$, where z_c is the dynamic critical exponent. Aging is thus nothing but the successive equilibration of the critical fluctuations. Similarities between this situation and aging in glassy materials were noted [53].

When the temperature is shifted, all the critical fluctuations have to adapt to a new critical point with a new set of critical exponents. This is the origin of the rejuvenation effect in this context. It is now obvious that all the discussion of section IV C applies, with the dictionary “objects” = “critical fluctuations” and “coherence length” = “dynamic correlation length”. The mechanism for rejuvenation is subtly different from temperature chaos, even taken close to the critical point [54]. Here, all length scales are always reshuffled without any ‘overlap length’ [22, 25].

The XY model is a microscopic realization of this picture. It undergoes, in two dimensions, a Kosterlitz-Thouless transition from a standard paramagnetic state to a non-magnetized state with power-law correlations. It presents then a ‘line of critical points’, with a continuous variation of the critical exponents with temperature. As a consequence, the 2D XY model exhibits aging, rejuvenation, memory and Kovacs effects [25]. The example of a temperature cycle, where rejuvenation and memory are present, is given in Fig. 5. Note that property (ii) is not naturally present in the model, since $\ell(t) = \sqrt{\rho(T)t}$ where $\rho(T)$ is the (renormalized) spin wave stiffness. To build Fig. 5, $\rho(T)$ was arbitrarily, but not unreasonably, chosen to ensure the separation of length scales, $\rho(T_A) = 20\rho(T_B)$.

This analogy raises the question: are glassy systems critical? A possible answer is yes they are, in which case they should have in common a line of critical points below the glass transition, in analogy with the 2D XY model. A microscopic mechanism giving rise to such a behavior in, say, spin glasses, is lacking. Another is no; but they do experimentally behave as if there is a critical line. The second, more pragmatic solution requires that $\ell(t)$ is never decoupled from $\xi_{\text{eq}}(T)$, even when the latter is finite. One might argue this if the excitations on length scales exceeding $\xi_{\text{eq}}(T)$ are dominated by activation, and hence give exponentially increasing times for $\ell(t) \geq \xi_{\text{eq}}(T)$. These conditions may make it virtually impossible to enter the regime $\ell(t) > \xi_{\text{eq}}(T)$. Slow evolution in the crossover region could result in effective critical behavior with continuous evolution of the exponents. This is at least fully consistent with results in spin glasses [22].

V. TWO EXPERIMENTS

A. Anderson insulator

We mention the Anderson insulator, or ‘electron glass’, in this paper since its experimental properties were discussed at length in this school by Ovadyahu [55, 56]. Hence, we do not present the system

and directly discuss the results. Also, we only focus here on one of the many measurements performed on this system, and refer to Refs. [56] for more details. Our aims are (1) to rephrase the “aging experiment” described by Ovadyahu in the present context; (2) to show that the phenomenology of section IV B might be useful to interpret the data.

The electron glass is first prepared in its ‘glassy phase’. This corresponds to a given low temperature and a gate voltage $V = V_A$, used as the ‘control parameter’ [55]. This corresponds then to a ‘simple aging experiment’. Aging manifests itself through a logarithmic time evolution of the conductance G , used as a probe of the dynamics. Presumably, two-time functions would display in this regime interesting scaling behaviors, but no such measurements have been performed yet.

After a very large time, typically days, G is almost constant. The gate voltage is then shifted to V_B during a time t_w . Experiments show that G restarts to evolve in a logarithmic way. This corresponds to a ‘rejuvenation effect’, since the days already spent in the glassy phase are apparently forgotten. In a third stage of the experiment, V is shifted back to its initial value V_A . The experiments show that, after a time of order t_w , G reaches its initial value again. This is analogous to what we called the ‘transient’, followed by the ‘memory effect of the second kind’. Furthermore, experiments have shown that during the third stage of the experiment (‘transient’ and ‘memory’) the conductance satisfies the scaling law $G = \mathcal{G}(t/t_w)$ where t is the time counted from the beginning of the third stage [55, 56]. This behavior was called ‘aging’ in Ref. [56], because of the t/t_w scaling, although the experiment is in fact a complete cycle in terms of V .

Can one go beyond words and analogies? If the similarity between these experiments and standard temperature cycling experiments is assumed, then the cartoon of Fig. 4 can be used. The t/t_w scaling of the conductance tells that the duration of the ‘transient’ has the same magnitude as the duration of the second stage. This means that there is almost no separation of time scales in the electron glass for this range of gate voltages, as noted in Ref. [56]. Building further on analogies, one can reproduce this experiment using the 2D XY model. Stay first a very long (infinite) time at temperature T_A , then do a shift of duration t_w at T_B and come back at T_A at time $t = 0$. In this case, one can compute the time dependence of the spin autocorrelation function between times t and 0, noted $C_{t_w}(t, 0)$, as a function of the duration of the shift t_w . One finds, dropping irrelevant factors and using the notations of section IV E:

$$C_{t_w}(t, 0) = C_{\text{eq}}(t) \left(\frac{1}{\ell_{T_A}(t)} \right)^{\frac{\eta_B - \eta_A}{2}} \left(\frac{\left(2\ell_{T_B}^2(t_w) + \ell_{T_A}^2(t) \right)^2}{4\ell_{T_B}^2(t_w) \left(\ell_{T_A}^2(t) + \ell_{T_B}^2(t_w) \right)} \right)^{\frac{\eta_B - \eta_A}{4}}, \quad (2)$$

where $C_{\text{eq}}(t)$ is the equilibrium correlation function obtained when $t_w = 0$ (no shift at all) and η_A and η_B are the usual critical exponents at temperatures T_A and T_B . The second and third term of the right hand side respectively account for the ‘transient’ and the ‘memory’. For $\ell_{T_A}(t) \ll \ell_{T_B}(t_w)$, the transient term is dominant and aging is observed through a power law decay. When $\ell_{T_A}(t) \gg \ell_{T_B}(t_w)$, both terms combine to restore equilibrium, accounting for the memory. Interestingly, the crossover time scale t_c is given by

$$\ell_{T_A}(t_c) \sim \ell_{T_B}(t_w). \quad (3)$$

No separation of length scales amounts thus to $t_c \sim t_w$ as is observed in the electron glass. Deviations from t/t_w , as observed at higher gate voltages V [55], could be tentatively related via Eq. (1) to a decrease of an activation energy at high V . This effect could be more systematically investigated using Eqs. (1) and (3).

B. Colloidal suspension

Overaging was introduced in section II. It is reproduced in Fig. 6 showing a multiple light scattering experiment on a colloidal suspension [19]. Two interesting points in this experiment are (1) the control parameter is an external oscillatory shear strain, as opposed to temperature in ‘standard’ shift experiments; (2) no obvious coherence length is known to grow during the aging of colloids. Therefore, such experiments could possibly be used to characterize length scales in colloidal glasses.

In this context, ‘simple aging experiments’ consist in a ‘quench’ from a shear strain of very large amplitude (typically more than 20 %) mimicking a ‘high temperature’. Standard t/w scalings have

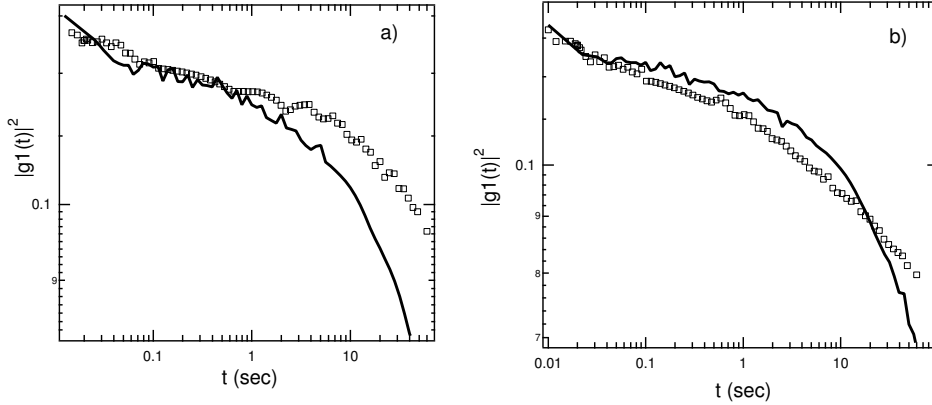


FIG. 6: Overaging in a colloidal suspension. The data show two-time intensity correlation functions obtained with a multiple scattering technique. Full lines refer to a simple aging experiment, squares to a ‘strain-shift’ experiment with an intermediate strain of 5.9%. (a) $w = 163$ s. Overaging is observed as in Fig. 3. (b) $w = 100$ s. The strain difference is strong enough to partially rejuvenate the system (square curve below the full line at short times while overaging is still observed at long times. This is the ‘intermediate’ shift described in the text where both rejuvenation and overaging are mixed.

been observed in many similar soft glassy materials [3, 4, 5, 19]. It is thus natural to start and investigate more complex protocols, in the spirit of shifts and cycles [19, 57, 58]. A first possibility is to quench first towards a small, but finite, shear strain during a time t_w , after which the shear is completely stopped. One can then compare the results with a temperature shift experiment, $T_E \rightarrow T_A \rightarrow T_B < T_A$, which are more commonly performed.

In spin glasses, in agreement with the phenomenology developed above, the following results are known. We already discussed the case of large $\Delta T = T_A - T_B$: rejuvenation is observed [13]. For very small ΔT , the relaxation of the system after the shift has the same shape as in a direct quench to T_B , but with an ‘effective age’ $t_w^{\text{eff}} > t_w$ [14]. Indeed, a small ΔT means that the objects growing at T_A will be almost unchanged at T_B (no rejuvenation). However, due the property (iii), the time spent at higher temperature is more efficient in growing the coherence length. Hence, the relaxation is slower after the shift, the system looking ‘older’ or ‘overaged’. This is observed in the colloidal suspension in a ‘strain-shift’ experiment, see Fig. 6(a). More quantitatively, the effective age t_w^{eff} can be estimated in terms of the coherence length as [22, 24, 41]

$$\ell(t_w^{\text{eff}}, T_B) \sim \ell(t_w, T_A). \quad (4)$$

Repeating this protocol for various (t_w, T_A, T_B) gives thus quantitative informations on the growth law of the coherence length [22, 41, 59]. Furthermore, Eq. (1) shows that this protocol allows a quantitative study of the energy barriers encountered by the system during its nonequilibrium dynamics [41].

For intermediate ΔT , of course, the result will be a combination of rejuvenation and overaging. This has been observed in spin glasses [14, 22, 24] and in polymers [23]. That this is the case in the colloidal suspension with oscillatory strain as a control parameter is demonstrated in Fig. 6(b).

Again, systematic studies using Eqs. (1) and (4) could possibly lead to a quantitative characterization of a coherence length in this and other systems.

VI. CONCLUSION

This paper is the result of a discussion group organized during this summer school. It has become a kind of a review of what glassy dynamics looks like, as encountered in experiments performed on different materials using diverse control parameters. Although first observed in spin and structural glasses, it now is clear that these spectacular effects are quite generic. This points towards the necessity of having a simple interpretation of these phenomena and we have used the concept of a coherence length to develop one. Note that all the theoretical interpretations discussed in this paper

rely on a some sort of hierarchical picture: hierarchy of traps levels, of time scales in infinite-range glass models, of length scales in spatial approaches. We have focused on the latter because we think it gives greater physical insight. We note, however, that definition, characterization and measurement of a coherence length is still largely an open problem for most of the systems discussed here! In this respect, we mentioned several times that the experimental protocols discussed in this paper and their interpretation, for instance Eq. (3) and Eq. (4), constitute a promising starting point for progress on the crucial problem of length scales in glassy materials.

Acknowledgments

We would like to express our gratitude to the organizers for giving us the opportunity to appear in these proceedings. We also acknowledge discussions and collaborations with G. Biroli, J.-P. Bouchaud, D. Fisher, P. Holdsworth, R. da Silveira, H. Yoshino, and P. Young.

-
- [1] L. C. E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials* (Elsevier, Amsterdam, 1978).
 - [2] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad and O. Beckman, Phys. Rev. Lett. **51**, 911 (1983).
 - [3] M. Cloitre, R. Borrega and L. Leibler, Phys. Rev. Lett. **85**, 4819 (2000).
 - [4] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **84**, 2275 (2000); C. D  rec, A. Ajdari, G. Ducouret and F. Lequeux, C. R. Acad. Sci. Paris IV **1**, 1115 (2000).
 - [5] M. Kroon, G. Wegdam and R. Sprik, Phys. Rev. E **54**, 1 (1996); D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay and J. Meunier, Europhys. Lett. **45**, 52 (1999); A. Knaebel, M. Bellour, J.-P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux and J. L. Harden, Europhys. Lett. **52**, 73 (2000).
 - [6] F. Alberici-Kious, J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, P. Doussineau, and A. Levelut, Phys. Rev. Lett. **81**, 4987 (1998).
 - [7] E. Vincent, V. Dupuis, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud, Europhys. Lett. **50**, 674 (2000).
 - [8] E. V. Colla, L. K. Chao, M. B. Weissman, and D. D. Viehland, Phys. Rev. Lett. **85**, 3033 (2000).
 - [9] J. B. Knight, C. G. Fandrich, C. N. Lau, H. M. Jaeger and S. R. Nagel, Phys. Rev. E **51**, 3957 (1995); C. Josserand, A. Tkachenko, D. M. Mueth and H. M. Jaeger, Phys. Rev. Lett. **85**, 3632 (2000); M. Nicolas, P. Duru and O. Pouliquen, Eur. Phys. J. E **3**, 309 (2000); P. Philippe and D. Bideau, Europhys. Lett. (in press), preprint cond-mat/0210297.
 - [10] C. Rossel, Y. Maeno and I. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **62**, 681 (1989); E. L. Papadoulou and P. Nordblad, Eur. Phys. J. B **22**, 187 (2001).
 - [11] E. Vincent, J. Hamman, M. Ocio, J.-P. Bouchaud and L. F. Cugliandolo, in *Complex behavior of glassy systems*, Ed.: M. Rubi (Springer Verlag, Berlin, 1997); P. Nordblad and P. Svedlindh, in *Spin glasses and random fields*, Ed.: A. P. Young (World Scientific, Singapore, 1998).
 - [12] J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mézard, in *Spin glasses and random fields*, Ed.: A. P. Young (World Scientific, Singapore, 1998).
 - [13] P. R  fr  gier, E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio, J. Phys. (France) **48**, 1533 (1987).
 - [14] J. Hammann, M. Lederman, M. Ocio, R. Orbach and E. Vincent, Physica A **185**, 278 (1992).
 - [15] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud and P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **81**, 3243 (1998).
 - [16] G. B. McKenna and A. J. Kovacs, Polym. Eng. and Sci. **24**, 1131 (1984).
 - [17] A. J. Kovacs, Adv. Polym. Sci. **3**, 394 (1963); A. J. Kovacs *et al.*, Journal of Polymer Science **17**, 1097 (1979).
 - [18] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, J. Appl. Phys. **88**, 3113 (2000).
 - [19] V. Viasnoff and F. Lequeux, Phys. Rev. Lett. **89**, 065701 (2002).
 - [20] A. J. Liu and S. R. Nagel, Nature **396**, 21 (1998).
 - [21] M. E. Cates, this volume.
 - [22] L. Berthier and J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. B **66**, 054404 (2002).
 - [23] V. Viasnoff (unpublished).
 - [24] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, Suppl. A 228 (2000).
 - [25] L. Berthier and P. C. W. Holdsworth, Europhys. Lett. **58**, 35 (2002).
 - [26] R. L. Leheny and S. R. Nagel, Phys. Rev. B **57**, 5154 (1998).
 - [27] R. Höhler, S. Cohen-Addad, and A. Asnacios, Europhys. Lett. **48**, 93 (1999).
 - [28] L. Bellon, S. Ciliberto, C. Laroche, Europhys. Lett. **51**, 551 (2000); Eur. Phys. J. B **25**, 223 (2002).
 - [29] J.-P. Bouchaud, J. Phys. I (France) **2**, 1705 (1992).
 - [30] J.-P. Bouchaud and D. S. Dean, J. Phys. I (France) **5**, 265 (1995).
 - [31] M. Sasaki and K. Nemoto, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2283 (2000).

- [32] M. Sales, J.-P. Bouchaud, and F. Ritort, preprint cond-mat/0207273.
- [33] L. F. Cugliandolo, this volume, preprint cond-mat/0210312.
- [34] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, Phys. Rev. Lett. **71**, 173 (1993).
- [35] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, J. Phys. A **27**, 5749 (1994).
- [36] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, Phys. Rev. B **60**, 922 (1999).
- [37] A. J. Bray, Adv. Phys. **43**, 357 (1994).
- [38] G. Grinstein and S. K. Ma, Phys. Rev. B **28**, 2588 (1983); G. Grinstein and J. F. Fernandez, Phys. Rev. B **29**, 6389 (1984); D. A. Huse and C. Henley, Phys. Rev. Lett. **54**, 2708 (1985); D. S. Fisher and A. A. Middleton, preprint cond-mat/0107489.
- [39] T. Nattermann, in *Spin glasses and random fields*, Ed.: A. P. Young (World Scientific, Singapore, 1998).
- [40] S. Miyashita and E. Vincent, Eur. Phys. J. B **22**, 203 (2001).
- [41] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann and E. Vincent, Phys. Rev. B **65**, 024439 (2001).
- [42] J.-P. Bouchaud, in *Soft and fragile matter: nonequilibrium dynamics, metastability and flow*, Eds.: M. E. Cates and M. R. Evans (Institute of Physics Publishing, Bristol, 2000).
- [43] A. J. Bray and M. A. Moore, J. Phys. C **17**, L463 (1984); and in *Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics*, Lectures Notes in Physics **275**, Eds.: J. L. van Hemmen and I. Morgenstern (Springer, Berlin, 1987).
- [44] D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. Lett. **56**, 1601 (1986); Phys. Rev. B **38**, 373 (1988); *ibid.* **38**, 386 (1988).
- [45] A. J. Bray and M. A. Moore, Phys. Rev. Lett. **58**, 57 (1987).
- [46] H. Yoshino, A. Lemaître, and J.-P. Bouchaud, Eur. Phys. J. B **20**, 367 (2001).
- [47] D. A. Huse and D. S. Fisher, J. Phys. A **20**, L997 (1987); D. S. Fisher and D. A. Huse, J. Phys. A **20**, L1005 (1987); C. M. Newman and D. L. Stein, Phys. Rev. B **46**, 973 (1992); Phys. Rev. Lett. **72**, 2286 (1994); *ibid.* **76**, 515 (1996); *ibid.* **76**, 4821 (1996); *ibid.* **84**, 3966 (2000); Phys. Rev. E **55**, 5194 (1997); *ibid.* **57**, 1356 (1998); *ibid.* **63**, 160101 (2001); A. A. Middleton, Phys. Rev. Lett. **83**, 1672 (1999); E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, J. Ruiz-Lorenzo, and F. Zuliani, J. Stat. Phys. **98**, 973 (2000); D. S. Fisher, this volume; F. Krzakala and O. C. Martin, Phys. Rev. Lett. **85**, 3017 (2000); M. Palassini and A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **85**, 3017 (2000).
- [48] J. Lamarcq, J.-P. Bouchaud, O. C. Martin and M. Mézard, Europhys. Lett. **58**, 321 (2002); A. A. Middleton, Phys. Rev. B **63**, 060202 (2001); J. Houdayer, F. Krzakala, and O. C. Martin, Eur. Phys. J. B **18**, 467 (2000).
- [49] T. Aspelmeier, A. J. Bray, and M. A. Moore, Phys. Rev. Lett. **89**, 197202 (2002); T. Rizzo and A. Crisanti, preprint cond-mat/0209333; M. Sales and H. Yoshino, Phys. Rev. E **65**, 066131 (2002); D. A. Huse and L. F. Ko, Phys. Rev. B **56**, 14597 (1997); F. Krzakala and O. C. Martin Eur. Phys. J. B **28**, 199 (2002).
- [50] P. E. Jönsson, H. Yoshino, P. Nordblad, preprint cond-mat/0209385.
- [51] L. Berthier and J.-P. Bouchaud, preprint cond-mat/0209165.
- [52] Although ‘surfing on glassy phases’ would have been a possible title for this paper, we believe that ‘hiking’ is better suited in the context of a summer school taking place so close to the Alps and the ‘Mer de Glace’.
- [53] C. Godrèche and J.-M. Luck, J. Phys. A **33**, 9141 (2000); L. Berthier, P. C. W. Holdsworth and M. Sellitto, J. Phys. A **34**, 1805 (2001).
- [54] M. Nifle and H. J. Hilhorst, Phys. Rev. Lett. **68**, 2992 (1992).
- [55] Z. Ovadyahu, this volume.
- [56] A. Vaknin, Z. Ovadyahu, and M. Pollak, Phys. Rev. Lett. **84**, 3402 (2000); Phys. Rev. B **65**, 134208 (2002); V. Orlyanchik, A. Vaknin, Z. Ovadyahu, M. Pollak, Phys. Stat. Sol. **230**, 61 (2002).
- [57] V. Viasnoff, S. Jurine, and F. Lequeux, Farad. Discuss. **123**, XXX (2002), preprint cond-mat/0210636.
- [58] F. Ozon, T. Narita, A. Knaebel, G. Debregeas, P. Hebraud, and J.-P. Munch, preprint cond-mat/0210554.
- [59] V. Dupuis, E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, A. Ito and H. A. Katori, Phys. Rev. B **64**, 174204 (2001).

Recent advances in DWS-based micro-rheology

J.L. Harden^{a,*}, V. Viasnoff^b

^aDepartment of Chemical Engineering, Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218-2689, USA

^bLaboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, CNRS UMR 7615, E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, France

Abstract

We have reviewed recent developments in diffusing wave spectroscopy (DWS) that have facilitated micro-rheological studies of soft solids and complex liquids. In particular, we have focussed on two novel ensemble-averaging methods, two-cell DWS and charged-coupled device DWS (CCD-DWS), that directly address problems of non-ergodicity and broken time–translation invariance in these materials. The applications of these methods to the study of slow evolutionary dynamics, mechanical aging and transient phenomena are also discussed. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Diffusing wave spectroscopy; Dynamic light scattering; Optical rheology; Micro-rheology; Non-ergodic systems

1. Introduction and background

More than a decade ago, diffusing wave spectroscopy (DWS) was introduced as a method for using dynamic light scattering (DLS) to study dynamical processes in turbid (strongly scattering) media [1–4[•]]. Although the angular dependence of the light scattered by turbid media is obscured by multiple-scattering, there is essential temporal information in the intensity of the scattered light that may be used to characterize dynamical processes in the media. In the highly multiple-scattering limit, the propagation of light through a medium of thickness L can be treated as a diffusive process in which transport of light occurs along random paths characterized by a photon transport mean free path length $\ell^* \ll L$ [3[•],4[•]]. Interference between these light paths results in a

‘speckle pattern’ of scattered light intensity that fluctuates over time due to the relative motion of individual scattering elements. Since many scattering elements participate in a typical light path through the media, very small displacements of these scatterers give rise to decorrelation of the intensity of scattered light. Thus, in contrast to ordinary DLS methods, DWS measurements are sensitive to fluctuations of the media on length-scales much smaller than the wavelength of light (often as small as several Angstroms, Å). Moreover, these fluctuations may be probed over an extraordinarily wide range of timescales, from $\mathcal{O}(10^{-8})$ to $\mathcal{O}(10^5)$ s, using established and recently developed DWS methods.

The DWS technique has been used to study collective dynamics in a wide variety of materials, including colloidal suspensions and gels [1,2,5–12], concentrated emulsions [13–15], electro-rheological fluids [16], foams [17–21[•]], granular media [22,23], liquid crystalline phases [24], polymer solutions and gels [25,26[•]], biopolymers in solution [25,27–30], and surfactant mesophases [31]. Among these are studies of the collective dynamics of macroscopically homogeneous systems, both in thermodynamic equilibrium

Abbreviations: CCD, charged-coupled device; DLS, dynamic light scattering; DWS, diffusing wave spectroscopy; MSD, mean squared displacement; TTI, time translation invariance

* Corresponding author. Tel.: +1-410-516-0170; fax: +1-410-516-5510.

E-mail address: harden@jhu.edu (J.L. Harden).

and in non-equilibrium conditions. Examples of the latter include systems undergoing phase transitions (e.g. sol–gel processes [10]), slow structural rearrangements (e.g. coarsening of foams [17]), evolution of mechanical properties (e.g. aging of soft glassy systems [9•]), and driven systems (e.g. emulsions under applied oscillatory shear deformation [14]). In the case of macroscopically heterogeneous media, such as biological tissues, DWS has also been used extensively as an imaging technique to locate and monitor regions with distinct static or dynamic scattering properties (reviewed by Maret [4•]). However, this review is primarily concerned with the use of DWS as a tool for studying the collective dynamics and micro-rheology of macroscopically homogeneous soft condensed matter (which can possibly be heterogeneous on microscopic length scales).

Optical micro-rheology experiments, including DWS and direct single particle tracking methods [32•,33•], typically monitor the thermal fluctuations or the externally-driven motion of colloidal tracer particles suspended in a medium of interest. In the case of thermally-driven systems, the mean squared displacement (MSD) of these tracer particles is a direct and non-invasive probe of the medium's properties. Sufficiently small tracer particles can explore the microstructure of the system, thereby providing a novel way to characterize microstructural heterogeneities. In contrast, large tracer particles probe the collective dynamics of the medium. For sufficiently large tracer particles, the embedding medium may be treated as a viscoelastic continuum. Seminal work by Mason and Weitz [7••] proposed a direct connection between the MSD of thermally-driven colloidal particles suspended in an incompressible medium and the local viscoelastic properties of the suspending medium. Subsequently, it has been shown that statistical mechanics models for the response of a spherical tracer particle to a fluctuating viscoelastic medium can be used to extract local rheological information, such as the linear creep compliance $J(t)$ and the linear dynamic modulus $G^*(\omega)$, from the measured particle displacement history or power-spectrum [34–37•]. In the case of an osmotically incompressible medium, for example, a generalized Langevin equation for single particle motion together with a generalized Stokes–Einstein relation for the drag force on a spherical tracer particle moving in a viscoelastic medium predict that $J(t) = (\pi a/k_B T) \langle \Delta r^2(t) \rangle$, where a is the radius of a tracer particle and $k_B T$ is the thermal energy scale. Equivalently, the Fourier transform of the mean square displacement, $\langle \tilde{r}^2(\omega) \rangle$, determines the complex shear modulus through $G^*(\omega) = k_B T / (i\omega \pi a \langle \tilde{r}^2(\omega) \rangle)$. However, for multi-component complex fluids, the approximation of a homogeneous, incompressible continuum

has a limited range of validity and the coupling between the internal collective dynamical modes of the embedding medium and the induced motion of a suspended tracer particle is somewhat more complex and not yet well understood.

This connection between tracer particle motion and viscoelasticity of the medium has been explored in a number of DWS experiments on turbid colloidal suspensions (in which the scattering particles are intrinsic to the medium) and on weakly scattering media, such as polymer solutions and gels, rendered turbid by the addition of colloidal probe particles. Although the distinction between colloidal particles that are intrinsic to the medium or added as probes is somewhat subtle [38], there are a number of systems for which DWS micro-rheology agrees quantitatively with traditional macroscopic mechanical rheometry over timescales for which these techniques overlap (see Gisler and Weitz [32•] and MacKintosh and Schmidt [33•] for a review). Traditional DWS-micro-rheology is most readily applied to the study of relatively fluid-like materials whose mechanical properties change only very slowly compared with typical measurement times. Recently, a number of developments have extended the utility of the DWS technique to a wider range of materials and experimental conditions. The primary purpose of this review article is to highlight these developments and a number of new applications of DWS that are now possible. These developments will allow for more quantitative DWS micro-rheology studies of a wide range of soft condensed matter systems, and should stimulate our thinking about the fundamental nature of the microscale mechanical behavior of these soft materials.

2. Traditional DWS-micro-rheology methods

In traditional DWS-micro-rheology experiments, the motion of a turbid suspension of tracer particles is monitored by conventional DLS methods. The *time-averaged* intensity autocorrelation function $g_2(\tau)_t = \langle I(t_r + \tau)I(t_r) \rangle_t / \langle I(t_r) \rangle_t^2$, where $\langle \dots \rangle_t$ denotes an average over the reference time t_r , is obtained by collecting the scattered intensity from a single speckle over a sufficiently long collection period (usually with a single-mode optical fiber and photo multiplier tubes) and calculating $g_2(\tau)_t$ in real-time with a multiple-tau digital correlator. The time-averaged field autocorrelation function, $g_1(\tau)_t = \langle E(t_r + \tau)E^*(t_r) \rangle_t / \langle |E(t_r)|^2 \rangle_t$, is related to the measured $g_2(\tau)_t$ via the Siegert relation: $g_2(\tau)_t = 1 + \beta |g_1(\tau)_t|^2$, where β is an instrumental factor determined by the collection optics. This time-averaged approach to DLS is well-defined provided that the scattering properties of the medium are stationary (or at least vary slowly over time com-

pared with the duration Δt_{exp} of the measurement), so that the behavior of the system is time–translation invariant (TTI) over the course of the experiment. Moreover, in order to obtain good statistics, Δt_{exp} must be much greater than the characteristic decorrelation time τ_d of the scattered intensity (typically one takes $\Delta t_{\text{exp}} = \mathcal{O}(10^4 \tau_d)$ to achieve an acceptable noise level).

Within the diffusion approximation used in DWS for light transport in turbid media, the MSD of a representative tracer particle $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, is related to the ensemble-averaged field autocorrelation function $g_1(\tau)_e = \langle E(t_r + \tau) E^*(t_r) \rangle_e / \langle |E(t_r)|^2 \rangle_e$, where $\langle \dots \rangle_e$ denotes an average over the ensemble of speckles for a fixed reference time t_r , through an explicit expression that depends on sample geometry [3•]. Once properly obtained, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ for sufficiently large tracer particles is used with an appropriate model to deduce the local rheological properties of the embedding medium (e.g. viscoelastic moduli and creep compliances), as discussed previously.

When all the scattering particles suspended in the medium are free to explore the same ‘local’ environment during the course of a measurement, the scattering process is ergodic and the time-averaged and ensemble-averaged correlation functions are identical. In this case, all speckle fluctuation histories are equivalent and the traditional time-averaged DWS approach is valid. Liquid-like complex fluids, such as semi-dilute polymer solutions, are examples of such systems.

However, many complex fluids of interest are both solid-like and disordered. In such materials, the motions of the embedded scattering particles are hindered by spatially-dependent elastic forces. Hence, each particle only probes a restricted portion of its total phase space which, due to the disordered nature of the medium, varies from particle to particle. As a result, each speckle has a distinct ‘frozen’ portion of the scattered intensity in addition to a fluctuating part [39•]. In this case, the temporal intensity profile of each speckle is different and the scattering process is non-ergodic. In order to obtain meaningful autocorrelation functions for such a non-ergodic material, an explicit ensemble average must be performed.

The effects of non-ergodicity on conventional DLS measurements have been carefully analyzed [39•] and studied for several model systems, including polymer gels [40,41] and glassy colloidal suspensions [42,43]. The results of these studies are broadly applicable to DWS measurements as well [26•]. For non-ergodic systems, an ensemble average may be obtained in traditional time-averaged DWS measurements by translation or rotation of the sample in either a continuous or step-wise fashion. There are a number of drawbacks to this method, however. Continuous

motion of the sample during the acquisition of a time-averaged autocorrelation function introduces an artificial decorrelation time that masks the long-time behavior of the system. The alternative is to perform a serial ensemble average of many distinct time averaged correlation functions obtained by sequential step-wise displacement of the sample and subsequent acquisition of a time-averaged autocorrelation function at each position. In principle, this approach can provide meaningful correlation functions for stationary systems. However, in practice, such a measurement is limited to relatively short correlation times, since the experimental time needed to perform an accurate measurement is the product of the experimental time Δt_{exp} required to obtain a time-averaged correlation function at a single position and the number of independent positions sampled. Moreover, fragile systems may be perturbed by rotation or translation, leading to spurious results. Clearly, alternative methods for performing ensemble-averaged measurements would be useful.

Another drawback of traditional DWS measurements is the implicit requirement of TTI. As such measurements involve averaging over a time period Δt_{exp} , the correlation functions obtained are meaningful only if the scattering properties of the medium do not change appreciably during this period. This obviously precludes the study of time-dependent phenomena, such as transient behavior occurring in response to an external perturbation and aging phenomena in which the dynamical properties of the system evolve continually with time. The characterization of such non-TTI phenomena requires explicit two-time correlation functions, e.g. $g_2(t_r, \tau)$. Furthermore, when non-ergodic systems exhibiting time-dependent behavior are to be studied, ensemble-averaged two-point correlation functions are needed.

3. Recent developments

Recent advances in DWS techniques have addressed some of the challenges of non-ergodicity and broken TTI in complex fluid systems. In this section, we review two complimentary techniques for ensemble-averaged DWS measurements of non-ergodic systems.

3.1. Two-cell DWS methods

Scheffold et al. have developed a very powerful method for extending traditional time-averaged DWS to the study of non-ergodic media [44••]. This method utilizes an ergodic, turbid ‘reference’ sample cell placed in series after the primary non-ergodic sample of interest. Typically, this reference sample is com-

posed of colloidal scattering particles in a viscous Newtonian fluid (e.g. polystyrene latex in glycerol). Coherent light scattered by the non-ergodic sample gives rise to a transmitted speckle pattern that is subsequently scattered by the reference sample. The intensity of light scattered by the composite two-cell system is collected at a fixed position by a single optical fiber and photomultiplier tubes, and $g_2(\tau)_i$ is computed in real-time with a multiple-tau digital correlator. The field autocorrelation function $g_1(\tau)_i$ is obtained from $g_2(\tau)_i$ using the Siegert relation. The scattering process for the composite system is ergodic due to the effect of the reference cell: the non-ergodic signal of the sample cell is spatially averaged by the thermal fluctuations of the reference colloidal suspension. In contrast to the sample translation methods discussed previously, this method effectively performs a two-dimensional ensemble average over the non-ergodic sample speckle pattern and does so without any motion of the sample cell. Moreover, for appropriate reference sample turbidity and dynamics, the reference cell does not obscure the scattering properties of the non-ergodic sample, allowing dynamic correlation functions of the sample to be determined from measured correlation functions of the composite system and of the reference cell. The principal requirements of the reference cell are that it be less turbid than the sample cell (specifically, $\ell_R^*/L_R \gg \ell_S^*/L_S$, where ℓ_i^* and L_i are, respectively, the photon transport mean free path and cell thickness for the reference ($i = R$) and sample ($i = S$) cells.), and that its characteristic decorrelation time τ_d be larger than the longest correlation time to be measured in the non-ergodic sample. When the two-cell system is arranged to suppress back scattering of light from the reference cell into the sample cell (e.g. by introducing a lossy interface between the two cells), the normalized, ensemble-averaged field autocorrelation function of the composite two-cell system is the product of the normalized field autocorrelation functions of the sample and reference cells. This simple ‘multiplication’ rule [44••] gives an explicit relation between the desired ensemble-averaged field autocorrelation function of the sample (S), and those measured for the composite (C) and reference (R) cells: $g_1^{(S)}(\tau) = g_1^{(C)}(\tau)/g_1^{(R)}(\tau)$ for $\tau < \tau_d$.

This method provides a facile means of obtaining accurate and valid temporal autocorrelation functions in turbid, non-ergodic media on time scales below the characteristic decorrelation time τ_d of the reference cell. As a consequence, the technique allows for the quantitative determination of absolute $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ in these difficult systems on timescales $t < \tau_d$, a requirement for precise micro-rheology measurements. Moreover, the acquisition time required to obtain accurate correlation functions is less than in traditio-

nal time-averaged DWS (by approx. one order of magnitude) due to the auto-sampling of many speckles performed by the reference cell. The two-cell technique has been used successfully in a number of recent studies of aggregation and gelation in colloidal suspensions [10–12] and in biopolymer solutions [30], and promises to become a very useful method for DWS-micro-rheology of non-ergodic soft materials and complex fluids in general.

However, this technique suffers from two limitations. First, the characteristic decorrelation time τ_d of the reference cell introduces an upper bound for the range of correlation times that may be probed in the sample (typically, $\tau_d \leq \mathcal{O}(10^0)$ s for colloidal particles in a viscous Newtonian liquid such as glycerol). Thus, two-cell DWS can probe a range of times from $\mathcal{O}(10^{-8})$ s to $\mathcal{O}(10^0)$ s. This, however, is not a fundamental limitation since the reference cell decorrelation time can, in principle, be extended somewhat by using progressively more viscous fluids. Nevertheless, the technique is not well-suited to very slow collective dynamics, such as aging phenomena, for which decorrelation times can be much longer than 1 s. A second more fundamental limitation is the time-averaged nature of the method. As with traditional DWS and DLS measurements, $g_2(\tau)$ is obtained by averaging with respect to a reference time t_r over the duration of the experiment, Δt_{exp} . The correlation functions obtained are meaningful only if the scattering properties of the medium do not change appreciably during the experiment. Thus, the two-cell DWS method is not useful for systems that are evolving on experimental timescales. In particular, it is not possible to use the two-cell technique to study rapid transient phenomena, such as the response of a system to a step-strain or the evolution of the system during a quick transition between phases. In order to study such non-TTI phenomena, a multi-speckle ensemble-averaged technique that monitors many speckles simultaneously and in real time is required.

3.2. CCD-camera DWS methods

Several years ago, a novel DLS method utilizing a CCD camera as a detector for scattered light intensity was developed [45–47•]. This approach has recently been adapted to DWS [9•,21•,48••]. By using a CCD camera as a detector, it is possible to monitor simultaneously a large number of speckles and thereby obtain direct multi-speckle ensemble-averaged temporal correlation functions. Hence, this approach is extremely well-suited to the study of non-ergodic media. Temporal correlation functions are calculated in software by comparing the speckle field image at various times to the image at a given, fixed reference time. Thus, explicit two-point correlation functions are

available, allowing the study of systems which are not TTI.

Briefly, the CCD-DWS method functions as follows: in the transmission geometry, the image of the speckle pattern on the back side of the sample cell is focused by a lens onto a pinhole and the transmitted pattern is directly imaged onto the CCD chip. The pinhole diameter is chosen to set the optimal number of pixels per speckle (selected to maximize the signal contrast while minimizing noise). The image on the CCD device is captured in real time using a digital framegrabber board and analyzed using a software-based single tau correlator.

The ensemble-averaged intensity autocorrelation function $g_2(t_r, \tau)$ is obtained by a pixel-to-pixel cross correlation of a reference image taken at time t_r and a subsequent image at time $\tau + t_r$: $g_2(t_r, \tau) = \langle I_i(t_r + \tau)I_{i+p}(t_r) \rangle_i / \langle I_i(t_r) \rangle_i \langle I_{i+p}(t_r) \rangle_i$, where $\langle \dots \rangle_i$ denotes an average over pixels and where p is the effective speckle diameter in pixels. Due to the q -independence and uncorrelated nature of the speckles in DWS measurements, the average over pixels is performed by weighting equally all pixels in the speckle field. For typical CCD cameras and experimental conditions, this pixel average includes a very large number of speckles. Moreover, the time needed to perform the measurement is of the order of the longest correlation time, several orders of magnitude less time than required for time-averaged DWS methods. Note also that, by construction, $g_2(t_r, \tau)$ is explicitly a two-point correlation function. Thus, by performing measurements for a series of reference times t_r , systems exhibiting temporal evolution with rates slower than the CCD camera frame rate can be studied, a unique advantage of this technique. Indeed, the measurement of such staggered correlation functions in parallel, with a resolution in both t_r and τ set by the frame rate, can easily be automated [48••].

Very recent studies of slow dynamics in soft glassy colloidal suspensions [9•] and bubble rearrangement dynamics in mechanically perturbed aqueous foams [21•] have demonstrated the utility of the CCD-DWS technique for measuring the dynamics of non-ergodic media exhibiting broken TTI. The major limitation of this technique is the restricted frame rates of current CCD camera systems. At present, frame rates are limited to $\mathcal{O}(10^3)$ Hz and below in continuous acquisition mode. Thus, the time window for CCD-DWS measurements is from $\mathcal{O}(10^{-3})$ to $\mathcal{O}(10^5)$ s, the upper bound being set by electronic and mechanical stability issues. By contrast, two-cell DWS measurements probe a range of times from $\mathcal{O}(10^{-8})$ to $\mathcal{O}(10^0)$ s. Thus, there is significant overlap between the two methods at intermediate timescales. Moreover, recent developments in CCD camera technology should systemati-

cally improve the short time resolution of the technique in the near future.

4. Applications

Used in concert, the two-cell and CCD DWS methods can probe dynamics in non-ergodic media on an extraordinarily wide range of timescales from $\mathcal{O}(10^{-8})$ s to $\mathcal{O}(10^5)$ s [48••]. As an example, Fig. 1 shows the normalized $g_2(\tau) - 1$ vs. correlation time τ for a suspension of 120 nm charged silica colloidal particles at volume fraction $\phi = 22\%$ obtained from these two DWS techniques (V. Viasnoff, unpublished data). Together, the two-cell and CCD-DWS contributions span more than 10 decades in time, and are able to capture both the fast $[\tau_\beta = \mathcal{O}(10^{-5})$ s] and slow $[\tau_\alpha = \mathcal{O}(10^2)$ s] relaxation behavior of the sample. When used as a micro-rheology technique, the very low and high frequency viscoelastic properties of the medium that are simultaneously probed are not available using any other single techniques.

The two-cell DWS technique is rather easy to implement and probes fast dynamical processes in soft non-ergodic media in an efficient manner. The use of a reference cell allows for the accurate and rapid acquisition of temporal correlation functions in a limited range of times for obtaining quantitative MSDs and local viscoelastic moduli and compliances. It is also a convenient method for characterizing a change of the mechanical state of a medium, such as a phase change from a sol to a gel [10]. In cases where the temporal evolution during the transition between phases is very slow compared with the time required for a DWS measurement, the two-cell technique may also be used to monitor the stages of the transition.

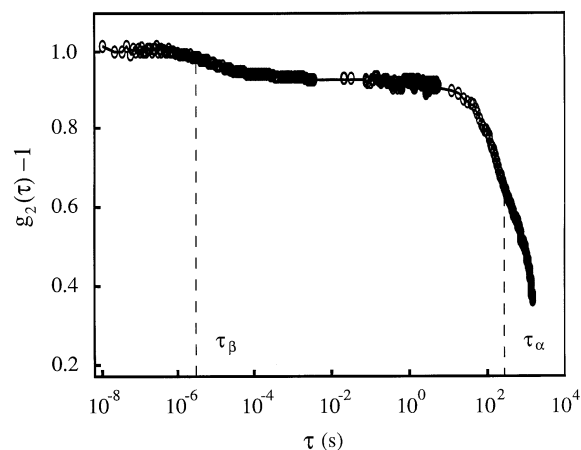


Fig. 1. A plot of the normalized intensity autocorrelation function, $g_2(\tau) - 1$, versus correlation time τ for a suspension of 120 nm charged silica colloidal particles at volume fraction $\phi = 22\%$. The plot shows data obtained from both two-cell DWS ($\tau < 10^{-2}$ s) and CCD-DWS ($\tau > 10^{-2}$ s).

The technique's main advantage for characterizing such phenomena is that it is non-invasive: no external mechanical perturbation is required to measure rheological properties. It is, therefore, well-suited to the study of fragile systems.

The CCD-DWS technique is optimized for studying relatively slow dynamics in non-ergodic media. As it is a true ensemble-averaged DLS method, the experimental time required for a measurement is essentially equal to the longest correlation time probed. This attribute facilitates the study of aging phenomena [9•,49], in which the characteristic relaxation time to be measured grows with the time elapsed since the preparation of the sample. Moreover, since explicit two-time correlation functions are obtained, CCD-DWS can be used to study the dynamics of evolving systems, such as transient response to changes in external conditions (e.g. temperature or pH) or applied mechanical perturbations (e.g. macroscopic shear). Fig. 2 shows the normalized two-time correlation function $g_2(t_r, \tau) - 1$ vs. correlation time τ for a poly (butyl acrylate) network doped with 160 nm alumina tracer particles during relaxation after a step shear strain applied at $t_r = 0$ (V. Viasnoff, unpublished data). Curves for different t_r are given in increments of $\Delta t = 1$ s, starting from $t_r = 0$ at the bottom, and show the progressive recovery of the characteristic relaxation time of the network with the time elapsed since the step strain. Analogous CCD-DWS measurements have been made for the evolution of aqueous foams in response to an oscillatory shear strain history [21•]. These studies of transient behavior in perturbed media are complimentary to previous DWS studies of the steady-state response of complex fluids to periodic strains [14,19]. The ability to study transient response greatly expands the possibilities for DWS as a micro-rheology tool. In particular, by using a combination of CCD-DWS micro-rheology and conventional mechanical rheometry, direct comparisons between the microscopic and macroscopic mechanical response to macroscopic perturbations (e.g. step-strains and oscillatory strains) are now possible for the first time.

5. Conclusions

Until recently, the challenges associated with non-ergodic behavior and broken TTI in many complex fluids and soft solids have limited the usefulness of DWS as a quantitative micro-rheology tool. The newly developed two-cell and CCD DWS methods directly address these challenges and greatly expand the range of problems that may be pursued with DWS. In particular, the ability to monitor transient phenomena with the CCD-DWS technique allows the use of DWS

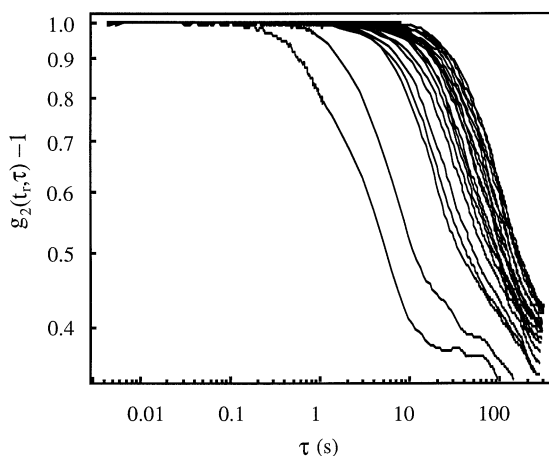


Fig. 2. Plots of normalized two-point intensity autocorrelation functions, $g_2(t_r, \tau) - 1$, versus correlation time τ for a poly(butyl acrylate) network doped with 160 nm alumina tracer particles obtained with the CCD-DWS technique. The curves show the evolution of the network dynamics with the time elapsed since a step strain was applied at $t_r = 0$. Curves for different t_r are given in increments of $\Delta t = 1$ s starting from $t_r = 0$ at the bottom.

to study the micro-rheological response to macroscopic perturbations. Such studies are complimentary to conventional mechanical rheometry experiments. With the ability to obtain quantitative data for a wide range of systems and external conditions, DWS-micro-rheology is likely to emerge as a powerful rheological technique for critically evaluating emerging theoretical paradigms for the microscopic mechanical behavior of soft condensed matter systems.

Acknowledgements

We thank F. Lequeux, J.-P. Munch, D. Pine, F. Scheffold and D. Weitz for helpful discussions. Financial support from the NSF and the CNRS through a NSF–CNRS US–France Cooperative Research grant (NSF INT-9910103), and from the ACS Petroleum Research Fund (ACS-PRF 36411-AC9) is gratefully acknowledged.

References and recommended reading

- of special interest
 - of outstanding interest
- [1] Maret G, Wolf PE. Multiple light scattering from disordered media. The effect of Brownian motion of scatterers. *Zeitschrift für Physik B* 1987;65:409–413.
 - [2] Pine DJ, Weitz DA, Chaikin PM, Herbolzheimer E. Diffusing-wave spectroscopy. *Phys Rev Lett* 1988;60:1134–1137.
 - [3] Weitz DA, Pine DJ. Diffusing-wave spectroscopy. In: Brown W, editor. *Dynamic light scattering: the method and some applications*. Oxford: Oxford University Press, 1993:652–720.
- A detailed, pedagogical review of conventional DWS principles and methodology, along with several fundamental applications.

- [4] Maret G. Diffusing-wave spectroscopy. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 1997;2:251–257.
- A very clear and concise review of DWS and many of its applications by one of the inventors of the technique. This review is a fairly complete summary of work before 1997.
- [5] Kaplan PD, Yodh AG, Townsend DF. Non-invasive study of gel formation in polymerstabilized dense colloids using multiply-scattered light. *J Colloid Interface Sci* 1993;155:319–324.
- [6] Vankeuren ER, Wiese H, Horn D. Fiberoptic diffusing-wave spectroscopy on concentrated dispersions of large polymer latex spheres. *Ber Bunsen Phys Chem* 1994;98:269–271.
- [7] Mason TG, Weitz DA. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys Rev Lett* 1995;74:1250–1253.
- Pioneering work suggesting a direct connection between tracer particle MSD, as measured by DWS, and the linear viscoelastic properties of the embedding medium. This seminal paper launched DWS as a micro-rheology method.
- [8] Mason TG, Gang H, Weitz DA. Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering. *J Mol Struct* 1996;383:81–90.
- [9] Knaebel A, Bellour M, Munch JP, Viasnoff V, Lequeux F, Harden JL. Aging behavior of Laponite clay particle suspensions. *Europhys Lett* 2000;52:73–79.
- The first CCD-DWS study of aging phenomena in complex fluid systems. This paper reports classical aging behavior for a model soft glassy colloidal suspension, in which the slow collective relaxation time τ of the medium scales linearly with the age t_w of the sample.
- [10] Romer S, Scheffold F, Schurtenberger P. Sol–gel transition of concentrated colloidal suspensions. *Phys Rev Lett* 2000;85:4980–4983.
- [11] Romer S, Urban C, Bissig H, Stradner A, Scheffold F, Schurtenberger P. Dynamics of concentrated colloidal suspensions: diffusion, aggregation and gelation. *Philos Trans R Soc A* 2001;359:977–984.
- [12] Wyss HM, Romer S, Scheffold F, Schurtenberger P, Gauckler LJ. Diffusing wave spectroscopy in concentrated alumina suspensions during gelation. *J Colloid Interface Sci* 2001;241:89–97.
- [13] Gang H, Krall AH, Weitz DA. Thermal fluctuations of the shapes of droplets in dense and compressed emulsions. *Phys Rev E* 1995;52:6289–6302.
- [14] Hebraud P, Lequeux F, Munch JP, Pine DJ. Yielding and rearrangements in disordered emulsions. *Phys Rev Lett* 1997;78:4657–4660.
- [15] Hemar Y, Horne DS. A diffusing wave spectroscopy study of the kinetics of Ostwald ripening in protein-stabilised oil/water emulsions. *Colloid Surf B* 1999;12:239–246.
- [16] Furst EM, Gast AP. Dynamics and lateral interactions of dipolar chains. *Phys Rev E* 2000;62:6916–6925.
- [17] Durian DJ, Weitz DA, Pine DJ. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics. *Science* 1991;252:686–688.
- [18] Gopal AD, Durian DJ. Fast thermal dynamics in aqueous foams 1997;14:150–155.
- [19] Hohler R, Cohen-Addad S, Hoballah H. Periodic nonlinear bubble motion in aqueous foam under oscillating shear strain. *Phys Rev Lett* 1997;79:1154–1157.
- [20] Gopal AD, Durian DJ. Shear-induced ‘melting’ of an aqueous foam. *J Colloid Interface Sci* 1999;213:169–178.
- [21] Cohen-Addad S, Hohler R. Bubble dynamics relaxation in aqueous foam probed by multispeckle diffusing-wave spectroscopy. *Phys Rev Lett* 2001;86:4700–4703.
- The first published experiment using CCD-DWS to observe transient dynamics in sheared complex fluids. This paper studies the transient bubble rearrangement dynamics occurring in a foam in response to macroscopic applied shear strain.
- [22] Menon N, Durian DJ. Diffusing-wave spectroscopy of dynamics in a three-dimensional granular flow. *Science* 1997;275:1920–1922.
- [23] Durian DJ. Collisions and intermittency in granular flow. *J Phys Cond Mater* 2000;12:A507–A512.
- [24] Stark H, Kao MH, Jester KA, Lubensky TC, Yodh AG, Collings EJ. Light diffusion and diffusing-wave spectroscopy in nematic liquid crystals. *J Opt Soc Am A* 1997;14:156–178.
- [25] Mason TG, Ganesan K, vanZanten JH, Wirtz D, Kuo SC. Particle tracking microrheology of complex fluids. *Phys Rev Lett* 1997;79:3282–3285.
- [26] Nisato G, Hebraud P, Munch JP, Candau SJ. Diffusing-wave-spectroscopy investigation of latex particle motion in polymer gels. *Phys Rev E* 2000;61:2879–2887.
- A detailed study of the effects of non-ergodicity in traditional DWS studies of polymer gels. The authors utilize time-averaged DWS and sample translation methods to obtain ensemble averaged correlation functions for tracer particles entrapped in chemically crosslinked polymer gels.
- [27] Petka WA, Harden JL, McGrath KP, Wirtz D, Tirrell DA. Reversible hydrogels from self-assembling artificial proteins. *Science* 1998;281:389–392.
- [28] Palmer A, Mason TG, Xu JY, Kuo SC, Wirtz D. Diffusing wave spectroscopy microrheology of actin filament networks. *Biophys J* 1999;76:1063–1071.
- [29] Gisler T, Weitz DA. Scaling of the microrheology of semidilute F-actin solutions. *Phys Rev Lett* 1999;82:1606–1609.
- [30] Schurtenberger P, Stradner A, Romer S, Urban C, Scheffold F. Aggregation and gel formation in biopolymer solutions. *Chimia* 2001;55:155–159.
- [31] van Zanten JH, Rufener KP. Brownian motion in a single relaxation time Maxwell fluid. *Phys Rev E* 2000;62:5389–5396.
- [32] Gisler T, Weitz DA. Tracer microrheology in complex fluids. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 1998;3:586–592.
- A review of methods for tracer particle micro-rheology experiments and for interpretation of data. This review critically evaluates the range of validity of the generalized Stokes–Einstein relation for analysing micro-rheology data.
- [33] MacKintosh FC, Schmidt CF. Microrheology. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 1999;4:300–307.
- A review of micro-rheology methods and modeling that emphasizes both active and passive single-particle methods, and the theoretical interpretation of data for multi-component systems such as polymer gels and solutions.
- [34] Schnurr B, Gittes F, MacKintosh FC, Schmidt CF. Determining microscopic viscoelasticity in flexible and semiflexible polymer networks from thermal fluctuations. *Macromolecules* 1997;30:7781–7792.
- [35] Mason TG. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation. *Rheo Acta* 2000;39:371–378.
- [36] Qian H. Single-particle tracking: Brownian dynamics of viscoelastic materials. *Biophys J* 2000;79:137–143.
- [37] Levine AJ, Lubensky TC. Response function of a sphere in a viscoelastic two-fluid medium. *Phys Rev E* 2001;63:041510.
- A detailed theoretical analysis of single-particle dynamics in a two-component viscoelastic medium. This work employs a two-fluid model for the medium as a viscoelastic continuum coupled to a Newtonian solvent to compute the detailed response of a tracer particle to the thermal fluctuations of the medium.
- [38] Evans RML, Cates ME, Sollich P. Diffusion and rheology in a model of glassy materials. *Eur Phys J B* 1999;10:705–718.
- [39] Pusey PN, Van Megen W. Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Physica A* 1989;157:705–741.

A seminal paper that discusses the effects of non-ergodicity on dynamic light scattering measurements and presents strategies for overcoming the problems of non-ergodicity.

- [40] Joosten JGH, Gelade ETF, Pusey PN. Dynamic light scattering by non-ergodic media — Brownian particles trapped in polyacrylamide gels. *Phys Rev A* 1990;42:2161–2173.
- [41] Xue JZ, Pine DJ, Milner ST, Wu XL, Chaikin PM. Nonergodicity and light-scattering from gels. *Phys Rev A* 1992;46:6550–6563.
- [42] Van Megen W, Pusey PN. Dynamic light scattering study of the glass-transition in a colloidal suspension. *Phys Rev A* 1991;43:5429–5441.
- [43] Van Megen W, Underwood SM. Dynamic light scattering study of glasses of hard colloidal spheres. *Phys Rev E* 1993;47:248–261.
- [44] Scheffold F, Skipetrov SE, Romer S, Schurtenberger P. •• Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media. *Phys Rev E* 2001;63:061404.

A seminal paper describing the theoretical background and experimental methods for two-cell DWS by the inventors of the technique. This important method allows for accurate and rapid acquisition of temporal correlation functions in non-ergodic media for short to intermediate timescales.

- [45] Wong APY, Wiltzius P. Dynamic light scattering with a CCD camera. *Rev Sci Instrum* 1993;64:2547–2549.

- [46] Kirsch S, Frenz V, Scharl W, Bartsch E, Sillescu H. Multi-speckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. *J Chem Phys* 1996;104:1758–1761.

- [47] Cipelletti L, Weitz DA. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multi-speckle, multitau correlator. *Rev Sci Instrum* 1999;70:3214–3221.

A detailed description of CCD-based multi-speckle methods for ultra-small angle DLS studies. This method has been used to study sol–gel transitions and aging in colloidal networks [49].

- [48] Viasnoff V, Lequeux F, Pine DJ. Multispeckle DWS technique: a tool to study slow relaxation processes and fast transient phenomena. *Rev Sci Instrum* 2001, submitted.

A detailed treatment of CCD-based multi-speckle methods for DWS. The authors describe how to implement CCD-DWS for studying transient dynamical phenomena in ergodic and non-ergodic materials. A hybrid system consisting of CCD-DWS in conjunction with the two-cell DWS of Ref. [44••] is also described for measuring temporal correlation functions of non-ergodic media over a very wide range of timescales.

- [49] Cipelletti L, Manley S, Ball RC, Weitz DA. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Phys Rev Lett* 2000;84:2275–2278.

Aging behavior of Laponite clay particle suspensions

A. KNAEBEL¹, M. BELLOUR¹, J.-P. MUNCH¹, V. VIASNOFF²,
F. LEQUEUX² and J. L. HARDEN³

¹ *Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes CNRS UMR 7506*

Université Louis Pasteur - 3 rue de l'Université - 67084 Strasbourg, France

² *Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, CNRS UMR 7615, ESPCI*

10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, France

³ *Department of Chemical Engineering, Johns Hopkins University*
Baltimore, MD 21218, USA

(received 20 April 2000; accepted in final form 31 July 2000)

PACS. 61.20.Lc – Time-dependent properties; relaxation.

PACS. 64.70.Pf – Glass transitions.

Abstract. – We use optical techniques to study the aging behavior of glassy colloidal suspensions of Laponite, a synthetic Hectorite clay. Multi-speckle diffusing wave spectroscopy measurements of tracer particle motion in Laponite suspensions show that the slow collective relaxation time τ of the glassy medium scales linearly with the age t_w of the sample, a universal feature of many glassy systems. Moreover, the mean-square displacement of the tracer particles in the terminal regime scales as $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle \sim (t/t_w)^\gamma$, where $\gamma = 1.5 \pm 0.1$. Light scattering studies of pure glassy Laponite suspensions show that the scattered light intensity is q -independent and decreases slowly with age, indicating that homogenization of the sample occurs during the aging process. We propose that the novel slow dynamics in this system is governed by random, localized stress relaxation events in the glassy phase.

Introduction. – Glassy systems such as amorphous polymers, spin glasses, and molecular glasses exhibit very slow dynamics, such that thermodynamic equilibrium is never achieved [1–3]. More precisely, relaxation processes are slower than exponential, resulting in a non-stationary state for most measurable properties at any accessible time. Such a system exhibits quasi-equilibrium behavior at any given time, but with the measurable properties of the system drifting slowly with time. This behavior is known as aging. Recent theoretical work on glassy systems (see ref. [2] for a review) indicates that the measured dynamical properties of the system depend on both the time t_w elapsed since the quench of the system into the glassy state and the time t elapsed since the experiment began. Thus, dynamical response functions for glassy systems are not time translationally invariant, and a given physical observable M will in general be an explicit function of age: $M = M(t_w, t)$. Many models lead to the generic scaling law $M(t_w, t) = \mathcal{F}[h(t)/h(t_w)]$, where h is typically a stretched exponential. The physical origin of this scaling behavior is that the relaxation rate decreases with the age of the sample, and thus the time scale of the relaxation is itself a function of t_w . Such behavior has

been clearly demonstrated in experiments on spin glasses [2, 4] and amorphous polymers [5], and in simulations of structural glasses [6]. Recent studies have also reported evidence of aging phenomena in colloidal suspensions and gels [7, 8].

In this letter, we present detailed, quantitative results of universal aging behavior in glassy colloidal suspensions of Laponite, a synthetic Hectorite clay composed of monodisperse discoidal particles of nanoscopic dimensions. Laponite suspensions form soft, transparent colloidal glasses at low particle concentrations [9]. Depending on the initial concentration and pH of the suspension, the gelation time can vary from minutes to months. Thus, these systems are ideal candidates for studies of aging of glassy systems. In this study, we have used both traditional single speckle photon correlation spectroscopy and digital-camera-based multi-speckle dynamic light scattering (DLS) techniques to investigate the dynamics and aging behavior of glassy Laponite dispersions. In particular, multi-speckle diffusing wave spectroscopy, dynamic light scattering in the highly multiple-scattering limit [10], was used to study slow relaxation processes in these dispersions.

Sample preparation. – Laponite RD (Laporte Ltd.), a synthetic Hectorite clay consisting of relatively monodisperse, disc-shaped particles of mean diameter 30 nm and thickness 1 nm, was obtained as a gift from Southern Clay Products (Gonzales, Texas). Aqueous suspensions of Laponite RD were prepared by slowly adding oven-dried clay to stirred 18 M Ω de-ionized water, resulting in solutions with $pH \simeq 9.8$ and ionic strength $I \simeq 10^{-4}$ M. Laponite dispersions were prepared at two concentrations, 2.5 wt % and 3.5 wt %, both well within the gel portion of the Laponite dispersion phase diagram under the above conditions of pH and ionic strength [9]. Solutions were stirred for 2 hours (until turbidity vanished) and filtered through 0.45 μm cellulose acetate filters (Millipore) in order to break up large particle aggregates that would otherwise lead to spurious small-angle scattering [11–13]. The resulting dispersions evolve into homogeneous, charge-stabilized glassy phases after a sufficient induction period [9]. Samples for ordinary static and dynamic light scattering were stored in sealed vials under nitrogen to prevent sample acidification due to dissolved CO_2 [14], while samples for DWS studies were prepared by immediately vortex-mixing Laponite solutions with 500 nm diameter sulphonated polystyrene latex spheres (Interfacial Dynamics Corp.) at 1% volume fraction and loading the Laponite-latex mixtures into sealed scattering cuvettes. The age of the sample is measured from this loading time.

Simple light scattering. – After the initial dissolution process, Laponite progressively thickens with time, eventually becoming a viscoelastic gel for sufficiently concentrated samples. The onset of gelation is heralded by the appearance of a position-dependent, quasi-static contribution to the scattered intensity, resulting in significant non-ergodic behavior [7, 15]. We have verified these previously reported observations using a classical dynamic light scattering apparatus with photo-multiplier tubes and a fast multiple-tau digital correlator (ALV GmbH, Germany). To correct for non-ergodic effects the sample was rotated, a correlation function was taken at different rotation steps, and an ensemble average was obtained as described in ref. [16]. Measurements were performed for various waiting times t_w , with t_w being much larger than the time required for the data acquisition.

As shown previously [7, 15] and as predicted by theoretical models of glasses [2], the intensity correlation function exhibits two parts: a fast “beta” relaxation to a glassy plateau followed by a slow “alpha” relaxation of the “frozen” intensity fluctuations responsible for this plateau. The fast relaxation process is independent of waiting time and results from thermal fluctuations around a quasi-static state. The slow decay is due to the aging modes of the system and is characterized by a relaxation time that grows with the waiting time t_w since the quench into the glassy state. Thus, the intensity of scattered light at any accessible wave

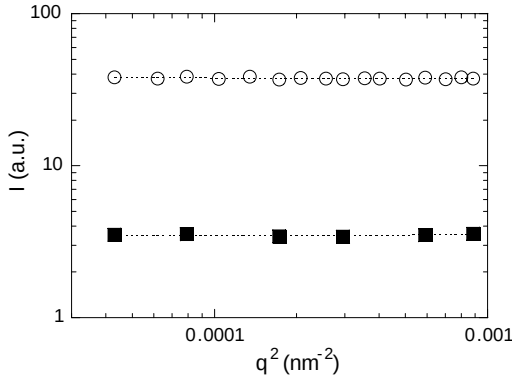


Fig. 1

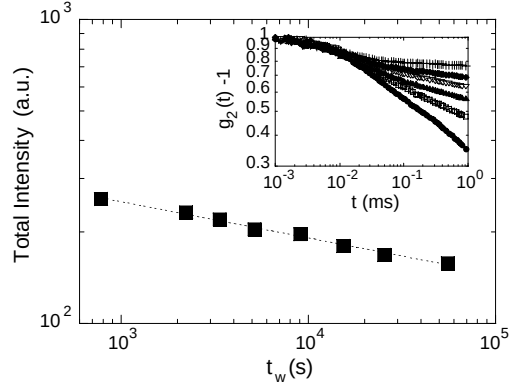


Fig. 2

Fig. 1 – Wave vector dependence of the light scattering intensity for both the fast (filled squares) and the quasi-static (open circles) contributions. The data in the figure is for a 3.5% Laponite suspension that has been aged for one week.

Fig. 2 – Evolution of the total scattered intensity at $q = 2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ as a function of the waiting time t_w . The intensity scales as $I \sim t_w^y$ with $y = -0.12 \pm 0.02$. The inset shows the initial relaxation of the correlation function to its plateau value as a function of age. In the inset, the waiting times vary from $4.5 \times 10^3 \text{ s}$ to $1.36 \times 10^5 \text{ s}$ from bottom to top.

vector q has two contributions: a quasi-static one evolving on very long time scales and a rapidly evolving one with a characteristic diffusive relaxation time that scales as q^{-2} [7].

We studied the time evolution of these two contributions to the mean scattered intensity in DLS experiments by extracting the fluctuating and frozen parts of the equal-time intensity correlation function [16]. We found no measurable q -dependence for either contribution at any value of the waiting time t_w . Figure 1 shows an example of I vs. q for a 3.5 wt % sample after a waiting time of one week. This demonstrates that concentration fluctuations are random at any length scale probed by light scattering. As the Laponite particles, with mean diameter of 30 nm, are much smaller than the wavelength of our laser source ($\lambda = 488 \text{ nm}$), this q -independence indicates a disordered arrangement of Laponite particles in the glassy phase, in contrast to recent studies on aggregated colloidal systems [8]. Furthermore, as our light scattering experiments directly probe concentration fluctuations, we may conclude that we observe random, homogeneous concentration fluctuations. However, for any given angle the total intensity *decreases* with waiting time, scaling as $I \sim t_w^y$ with $y = -0.12 \pm 0.02$, as shown in fig. 2. Moreover, as shown in the inset of fig. 2, the intensity correlation functions $g_2(t, t_w)$ for different t_w are superimposed at early times, with the departure from superposition occurring at the same value of g_2 for all t_w . This implies that the ratio of the fluctuating to frozen parts of the intensity, although difficult to measure precisely, is roughly constant. Hence, both the quasi-static and the fluctuating parts of the intensity decrease with the waiting time. The decrease of the fluctuating part is known to result from the increase of the elastic modulus of the system [17], whereas the decrease of the frozen part indicates that the sample tends to become more homogeneous with time at all length scales probed by our light scattering instrument. However, the slow relaxation modes of the frozen part of the system cannot be carefully examined using ordinary DLS techniques since their study requires averaging over long times that are comparable to t_w . Hence another technique is needed.

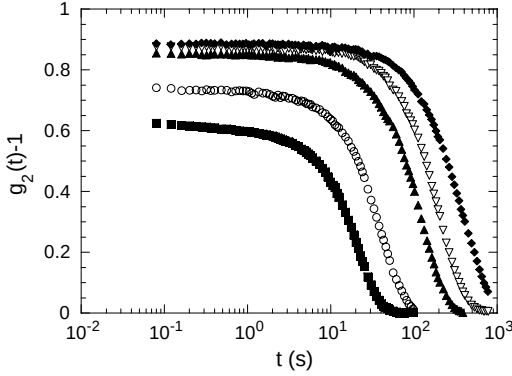


Fig. 3

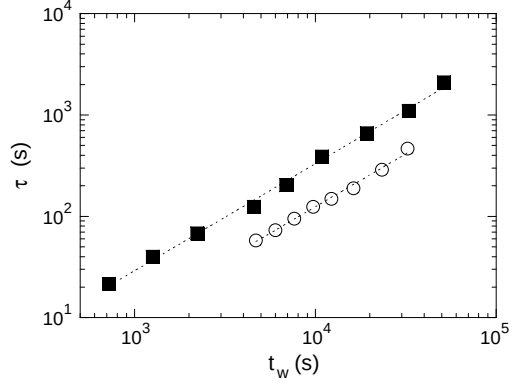


Fig. 4

Fig. 3 – DWS intensity correlation functions, $g_2(t_w, t) - 1$, in the transmission geometry for a 3.5 wt % Laponite suspension with $0.5 \mu\text{m}$ latex particles at various t_w . The waiting times in are 720 s, 1260 s, 4560 s, 6900 s and 10860 s from bottom to top.

Fig. 4 – Characteristic relaxation time τ of de-correlation as a function of the waiting time t_w for 2.5% (open circles) and 3.5% (filled squares) Laponite suspensions. The relaxation time τ scales with the waiting time as $\tau \sim t_w^\alpha$ with $\alpha = 1.05 \pm 0.02$ for the 3.5% Laponite suspension, and for the 2.5% sample is within the range of values obtained for the 3.5% sample. The dotted lines are a guide for the eyes.

Diffusing wave spectroscopy. – To investigate the slow dynamics of aging, we have performed diffusing wave spectroscopy (DWS) measurements on Laponite suspensions with added latex tracer particles using a custom-built multi-speckle dynamic light scattering apparatus based on a digital-camera light detection system. Such camera-based light scattering techniques have recently been developed for ordinary DLS studies of slow dynamics in complex fluids [18, 19]. We have adapted this technique for DWS studies of soft glassy materials [20]. Briefly, our technique involves passing an expanded argon ion (2060 Spectra-Physics) laser beam through a sample that is highly multiple scattering due to the addition of latex tracer particles, and recording the resulting multi-speckle pattern with a CCD (charge coupled device) digital camera (Dalsa) and a frame grabber board (National Instruments) at a rate of 25 images per second. In the transmission geometry, the image of the sample surface is focused by a lens on a pinhole, and the transmitted speckle pattern is directly imaged onto the CCD chip. The pinhole diameter is chosen such that a single coherence area corresponds to approximately 25 pixels. We collect more than 5000 independent speckles per image with our CCD camera. Taking advantage of the q -independence and uncorrelated nature of each speckle, we calculate the pixel-to-pixel cross correlation of a reference image taken at time t_w and a subsequent image at time $t + t_w$. We thus obtain the intensity correlation function $g_2(t_w, t) = \langle I(t_w)I(t_w + t) \rangle / (\langle I(t_w) \rangle \langle I(t_w + t) \rangle)$ in real time, where $\langle \dots \rangle$ denotes an average performed on all the pixels of the CCD camera, and g_2 is calculated using only a single pair of images. After subtracting the CCD noise using the method described in refs. [8, 19], the correlation function exhibits a noise level of around 1%. This technique allows us to monitor $g_2(t_w, t)$ with this high precision for any t larger than 40 ms in real time, and hence measure the very slow aging modes of the system. Moreover, as we are in effect performing an ensemble average over speckles, we overcome the problems of non-ergodic behavior in light scattering from glassy media. Consistency with classical DWS techniques was verified on a

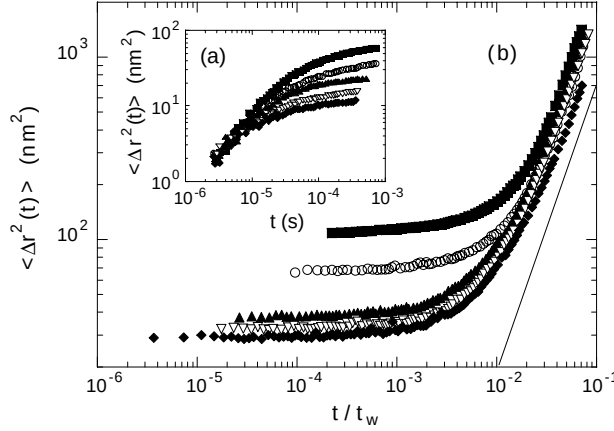


Fig. 5 – Mean-square displacement of the latex particles as a function of t/t_w . The late-time asymptotic regime corresponds to a scaling law with $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle = a(\phi) (t/t_w)^\gamma$, where $\gamma = 1.5 \pm 0.1$ and $a(\phi)$ is a concentration-dependent prefactor. Inset: the short-time mean-square displacements for various waiting times, showing that all $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$ exhibit the same diffusive behavior at early times independent of sample age. The waiting times in (a) and (b) are, from top to bottom, 720 s, 1260 s, 4560 s, 6900 s, and 10860 s.

sample consisting of latex beads immersed in a viscoelastic solution of worm-like surfactant micelles.

Figure 3 presents $g_2(t_w, t) - 1$ as a function of time t for various waiting times t_w in the case of a 3.5% Laponite suspension. As expected, the decay time τ of the plateau increases with t_w . Figure 4 shows plots of τ *vs.* t_w for both 2.5% and 3.5% Laponite suspensions. Analysis of the relaxation data indicates that $\tau \sim t_w^\alpha$, with $\alpha = 1.05 \pm 0.02$ for the 3.5% Laponite suspension. The result for the 2.5% sample is within the range of values obtained for the 3.5% sample. Such aging behavior is commonly observed in non-colloidal systems, such as spin glasses and glassy polymers, and is known as “full aging” when $\alpha = 1$. Our results for Laponite suspensions are, to the best of our knowledge, the first observations of such aging behavior in homogeneous, non-aggregated colloidal systems. The observation of such scaling requires a large separation of time scales between the fast and the slow relaxation processes [3]. This is the case with our DWS measurements, for which there are more than four decades between the fast and the slow relaxation, as shown in fig. 5.

The mean-square displacement (MSD) of the latex tracer particles $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$, can be extracted from $g_2(t_w, t)$ [10]. Figure 5 shows $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle$ for various waiting times t_w plotted as a function of reduced time t/t_w for a 3.5% Laponite suspension. Note that the MSD for different waiting times superimpose at long times when plotted as a function of t/t_w . A more careful analysis reveals universal power law behavior for the MSD at long times with $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle = a(\phi) (t/t_w)^\gamma$, where $\gamma = 1.5 \pm 0.1$ and $a(\phi)$ is a concentration-dependent prefactor. At intermediate times, the MSD exhibits a plateau that decreases in height with increasing t_w . This is directly related to the increase of the plateau modulus with time observed with classical mechanical rheology. Finally, at short times MSD exhibits a rapid diffusive relaxation that is independent of t_w , as shown in the inset of fig. 5. This behavior is consistent with the high frequency behavior of the pure Laponite gels that we observed with DLS.

Discussion. – Our studies of the slow relaxation dynamics of Laponite suspensions have demonstrated several universal features in the aging of these soft glassy systems. First, we have clearly shown that the characteristic relaxation time for the slow “alpha” relaxation process scales linearly with the age of the sample, measured since the initial formation of a glassy phase. Thus, another type of glassy material has been added to the list of systems exhibiting this apparently universal behavior [2]. Moreover, we have also observed universal features in the late-stage collective dynamics of Laponite suspensions: the MSD of tracer particles scales as $\langle \Delta r^2(t_w, t) \rangle \sim (t/t_w)^{3/2}$ at late times. Similar behavior has been reported recently for networks formed by aggregation of colloidal particles [8], a different system from our non-aggregating glassy colloidal suspensions. This exponent is somewhat unusual, since it is intermediate between diffusive and convective tracer dynamics. Diffusive tracer dynamics, $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t$, is indicative of viscous flow of the embedding medium at long times, the usual case for complex fluid systems. On the other hand, convective tracer dynamics, $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^2$, is evidence for collective *homogeneous* strain relaxation in the medium. In our case, the motion of the tracer particles is probably governed by stress relaxation processes. This hypothesis is supported by the observation that the scattered light intensity from glassy Laponite suspensions without added probe particles decreases slowly with time while remaining q -independent, indicating that homogenization of the sample occurs on all probed length scales during the aging process. In contrast, the network structures studied in ref. [8] are heterogeneous structures on the length scales probed by light scattering, which continually evolve with age with a characteristic relaxation time that is wave vector dependent. The aging behavior of this system is explained by a model for the re-structuring of an elastic network due to random, local shrinking of the network and the associated development of inhomogeneous residual stresses in it which relax with time. In both cases, stress relaxations presumably involve localized re-arrangement events that are randomly distributed in space. In the Laponite gels, however, these re-arrangement events are not associated with any structural evolution, as indicated by the q -independence of the light scattered by the pure Laponite samples. Further experiments to clarify this mechanism are currently in progress.

* * *

We thank D. BONN for helpful discussions. Financial support from the NSF and the CNRS through a NSF-CNRS U.S.-France Cooperative Research grant (NSF INT-9910103) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] BOUCHAUD J. P., *J. Phys. I*, **2** (1992) 1705.
- [2] BOUCHAUD J. P., CUGLIANDOLO L. F., KURCHAN J. and MÉZARD M., *Out of Equilibrium Dynamics in Spin-Glasses and other Glassy Systems*, in *Spin Glasses and Random Fields*, edited by A. P. YOUNG (World Scientific Press, Singapore) 1998.
- [3] BOUCHAUD J. P., *Aging in glassy systems: new experiments, simple models, and open questions* Report No. cond-mat/ 9910387.
- [4] NORBLAD P. and SVENDLIDH P., *Experiments on Spin Glasses*, in *Spin Glasses and Random Fields*, edited by A. P. YOUNG (World Scientific Press, Singapore) 1998.
- [5] STRUIK L. C. E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier, Houston) 1977.
- [6] KOB W. and BARRAT J.-L., *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4581.
- [7] BONN D., TANAKA H., WEGDAM G., KELLAY H. and MEUNIER J., *Europhys. Lett.*, **45** (1998) 52.

- [8] CIPELLETTI L., MANLEY S., BALL R. C. and WEITZ D. A., *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2275.
- [9] MOURCHID A., DEVILLE A., LAMBARD J., LECOLIER E. and LEVITZ P., *Langmuir*, **11** (1995) 1942; MOURCHID A., LECOLIER E., VAN DAMME H. and LEVITZ P., *Langmuir*, **14** (1998) 4718.
- [10] WEITZ D. A. and PINE D. J. in *Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications*, edited by W. BROWN (Clarendon, Oxford) 1993, p. 719.
- [11] PIGNON F., MAGNIN A., PIAU J.-M., CABANE B., LINDNER P. and DIAT O., *Phys. Rev. E*, **56** (1997) 3281.
- [12] KROON M., VOS W. L. and WEGDAM G. H., *Phys. Rev. E*, **57** (1998) 1962.
- [13] BONN D., KELLAY H., TANAKA H., WEGDAM G. and MEUNIER J., *Langmuir*, **15** (1999) 7534.
- [14] MOURCHID A. and LEVITZ P., *Phys. Rev. E*, **57** (1998) 4887.
- [15] KROON M., WEGDAM G. H. and SPRIK R., *Phys. Rev. E*, **54** (1996) 6541.
- [16] PUSEY P. N. and VAN MEGEN W., *Physica A*, **157** (1989) 705.
- [17] KRALL A. H. and WEITZ D. A., *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 778.
- [18] KIRSCH S., FRENZ V., SCHÄRTL W., BARTSCH E. and SILLESCU H., *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 1758.
- [19] CIPELLETTI L. and WEITZ D. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **70** (1999) 3214.
- [20] Manuscript in preparation.