

# Température effective d'un gel colloïdale de Laponite

Pierre Jop, Artyom Petrosyan & Sergio Ciliberto

Laboratoire de Physique, CNRS-UMR 5672, ENS Lyon, 46 allée d'Italie F-69364 LYON CEDEX 07  
 pierre.jop@ens-lyon.fr

**Résumé.** La possibilité de description statistique et thermodynamique des systèmes hors équilibre est une question toujours ouverte. Plusieurs avancées théoriques ont permis de mettre en avant certaines notions comme celle de température effective. Cependant, il existe peu de vérifications expérimentales de ces notions, en particulier la violation du théorème fluctuation dissipation (FD), notamment en mécanique. Plusieurs travaux récents ont tenté de mettre en évidence une violation du théorème FD pour une suspension colloïdale de Laponite, cependant certains résultats sur la mesure de la température effective semblent incompatibles [1,2,3]. Nous nous sommes intéressés aux fluctuations de position d'une bille au centre d'un piège optique pour essayer de comprendre ces différences. Nous enregistrons le mouvement de la bille pendant la solidification de la solution. Nous avons vu que les conditions expérimentales, en particulier la fabrication de l'échantillon, peuvent jouer un rôle important sur le processus de vieillissement du gel. Finalement nous ne mesurons pas de déviations de la température effective.

**Abstract.** A statistical or thermodynamical description of out-of-equilibrium systems is still an open question. Several theoretical works show the importance of an effective temperature to describe the systems. However there exist only few experimental evidences of the relevance of these concepts and the validity of the Fluctuation dissipation theorem (FDT) in mechanical system as colloidal glass need to be checked. Several recent works have tried to measure a violation of the FDT in a colloidal glass of Laponite, however some results about the evolution of the effective temperature seem incompatible [1,2,3]. We have measured the brownian movement of a bead ( $2 \mu m$  in diameter) in an optical trap during the solidification of the suspension to try to understand these differences. We point out that experimental methods, particularly the way of preparing the sample chamber, may modified the aging process of the gel. Finally, we do not observe any variation of the effective temperature.

## 1 Introduction

Récemment, les systèmes hors équilibre ont fait l'objet d'études théoriques importantes afin de mieux comprendre leurs propriétés. Afin de développer une thermodynamique de ces milieux, il est nécessaire de comprendre l'origine des fluctuations microscopiques de certaines propriétés. Dans ce but, plusieurs notions ont montré leur intérêt, notamment celle de température effective. Cette température est reliée à la validité du théorème fluctuation dissipation dans ces systèmes. Une des questions actuelle est de savoir si le FDT est valide dans les verres colloïdaux. Cependant, il existe peu de vérifications expérimentales notamment en mécanique. La laponite représente un gel colloïdal hors équilibre modèle dont le vieillissement ne fait pas intervenir de trempe. La Laponite est constituée de petits disques de 1 nm d'épaisseur et de 15 nm de diamètre. Une suspension diluée de laponite passe de l'état liquide à l'état d'un gel en quelques heures. Plusieurs travaux récents ont tenté de mettre en évidence une violation du théorème FD, cependant certains résultats sur la mesure de la température effective semblent incompatibles [1,2,3]. Bellon *et al* [1] ont montré une violation importante du FDT sur des mesures diélectrique mais en revanche aucune violation sur les mesures mécaniques d'un oscilateur dans la limite de leur résolution. Abou *et al* [2] a montré par des mesures de réponses et de corrélation que la température effective est égale à celle du bain aux temps courts puis passe par un maximum avant de retrouver la température du bain. Jabbari-Farouji [3] ont comparé les mesures de réponse et de diffusion de billes et n'ont mesuré aucune déviation de la température. Strachan *et al* [4] ont mesuré en combinant une mesure rhéologique et de diffusion dynamique de la lumière que la température effective augmente avec le temps et avec la

fréquence. Enfin Greinert *et al* [5] ont observé par une technique de modulation de piège optique que la température effective augmente avec le temps de vieillissement.

Aux vues de ces résultats disparates, il nous semble nécessaire d'effectuer d'autres mesures. Nous nous sommes donc intéressés aux fluctuations de position d'une bille au centre d'un piège optique (diode laser de longueur d'onde  $\lambda=980$  nm) pour essayer de comprendre ces différences. Nous enregistrons, sur une photodiode quatre cadrans, le mouvement de la bille (1  $\mu\text{m}$  de rayon) grâce à un laser He-Ne pendant la solidification de la solution.

## 2 Préparation de la Laponite

La Laponite est conservée dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée : une circulation d'azote permet d'éviter la présence d'humidité et celle de  $\text{CO}_2$  qui peut se dissoudre dans les solutions aqueuses. Toute la préparation de la solution s'effectue à l'intérieur de la boîte hors mis le remplissage final des échantillons. Nous préparons d'abord une solution aqueuse de pH 10 (par ajout de NaOH) et de force ionique constante (par ajout de NaCl) à partir d'eau ultra pure. Une quantité de poudre de Laponite RD est ensuite dissoute dans un 50 mL de cette solution. Nous avons travaillé avec des concentrations entre 1.2% et 3% en masse. La solution préparée est agitée pendant au moins 30 minutes. Elle est ensuite passée à travers un filtre de pores de 0.45  $\mu\text{m}$  de diamètres. Cette étape est prise pour origine temporelle du vieillissement de la Laponite. Immédiatement après, une faible quantité de billes de verre de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre est ajoutée à la solution, que nous dispersons à l'aide d'une cuve à ultrasons. La solution est alors injectée entre une lame et une lamelle de verre séparée par un adhésif inerte d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$ . Toutes les mesures sont réalisées à une température de  $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

## 3 Technique de mesure

Nous travaillons avec un piège optique réalisé par un faisceau laser infrarouge (diode laser  $\lambda=980$  nm) focalisé à la limite de diffraction par un objectif de microscope  $\times 63$ . L'échantillon est ensuite positionné sur une platine pilotée par des capteurs piézo-électriques. Une des billes de verre en suspension est positionnée au centre du piège. Celui-ci exerce une force de rappel de type élastique sur la bille. La bille est ainsi soumise d'une part aux fluctuations thermiques du milieu ambiant et d'autre part aux forces de rappels : si le milieu fluide possède une composante élastique, la raideur correspondante ( $k_{gel}$ ) s'ajoutera à celle du laser. La bille se comporte comme un oscillateur harmonique soumis à une force aléatoire. La position de la bille dans le plan focal est enregistrée lors du vieillissement du gel  $x(t)$  par l'intermédiaire d'un second laser HeNe et d'une photodiode quatre cadrans. La sensibilité de la mesure est alors de 100 nm/V. Afin de tester le théorème de fluctuation dissipation, il conviendrait de mesurer séparément la réponse à une perturbation ainsi que les fluctuations libres. Nous avons plutôt opté pour une technique décrite dans [5] que nous résumons ici. Bien que le système soit hors d'équilibre, le théorème de l'équipartition de l'énergie semble toujours s'appliquer [6] : nous pouvons écrire une relation similaire à celle que l'on aurait à l'équilibre pour un oscillateur harmonique en introduisant une température effective  $T_{eff}$  :

$$(k_{gel} + k) \langle \Delta x^2 \rangle = k_B T_{eff}$$

où  $\langle \Delta x^2 \rangle$  est la moyenne statistique de  $(x^2 - \langle x \rangle^2)$ . Afin d'éliminer la raideur inconnue du milieu, la force du piège est modulée entre deux valeurs ( $k_1 = 7.47$  pN/ $\mu\text{m}$  et  $k_2 = 16.7$  pN/ $\mu\text{m}$ ) en changeant l'intensité du laser. Nous trouvons alors les expressions de la température et la raideur du gel :

$$k_{gel} = \frac{k_1 \langle \Delta x_1^2 \rangle - k_2 \langle \Delta x_2^2 \rangle}{\langle \Delta x_1^2 \rangle - \langle \Delta x_2^2 \rangle}$$

$$k_B T_{eff} = \frac{(k_2 - k_1) \langle \Delta x_1^2 \rangle \langle \Delta x_2^2 \rangle}{\langle \Delta x_1^2 \rangle - \langle \Delta x_2^2 \rangle}$$

L'intensité du laser est basculée toutes les 81 secondes et nous attendons une période de 20 secondes avant de commencer les mesures pour éviter les problèmes de phénomènes transitoires. Les mesures aux deux puissances ne sont donc pas rigoureusement simultanées, cependant ces cycles ont une durée suffisamment longue pour enregistrer la dynamique de la particule à basse fréquence et suffisamment courte pour avoir une bonne description de l'évolution du gel.

## 4 Résultats

La figure 1(a) montre un exemple d'évolution des variances des signaux pour les deux puissances différentes. Lorsque la raideur du gel devient du même ordre de grandeur que celle du laser, la variance décroît rapidement. Nous pouvons noter que proche de ce point de chute, les fluctuations deviennent plus importantes. La figure 1(b) montre la température effective déduite des mesures ainsi que la raideur de la Laponite. Le premier résultat est que la température, aux temps courts, est constante et sa valeur, voisine de 350 K, est compatible avec la température du bain  $T_b = 294$  K compte tenu des incertitudes de calibration. Lors de la phase de décroissance, nous pouvons observer une évolution très bruitée de la température. Ces fluctuations résultent de celles de la variance, cependant, nous observons d'une façon systématique une décroissance de la température avec le temps. Ce résultat est contraire à celui trouvé par Greinert *et al* [5] : leurs mesures montrent en effet une brusque augmentation de la température jusqu'à une valeur double de  $T_B$ . Dans notre cas, les variances des signaux pour les deux puissances restent un peu écartées l'une de l'autre aux temps longs alors qu'elles sont superposées dans les mesures de Greinert. Ceci pourrait provenir des durées d'acquisition, ou des valeurs des raideurs choisies.

Afin d'essayer de comprendre l'origine de cette différence, nous avons répété ces mesures pour différents paramètres.

## 5 Influences des paramètres

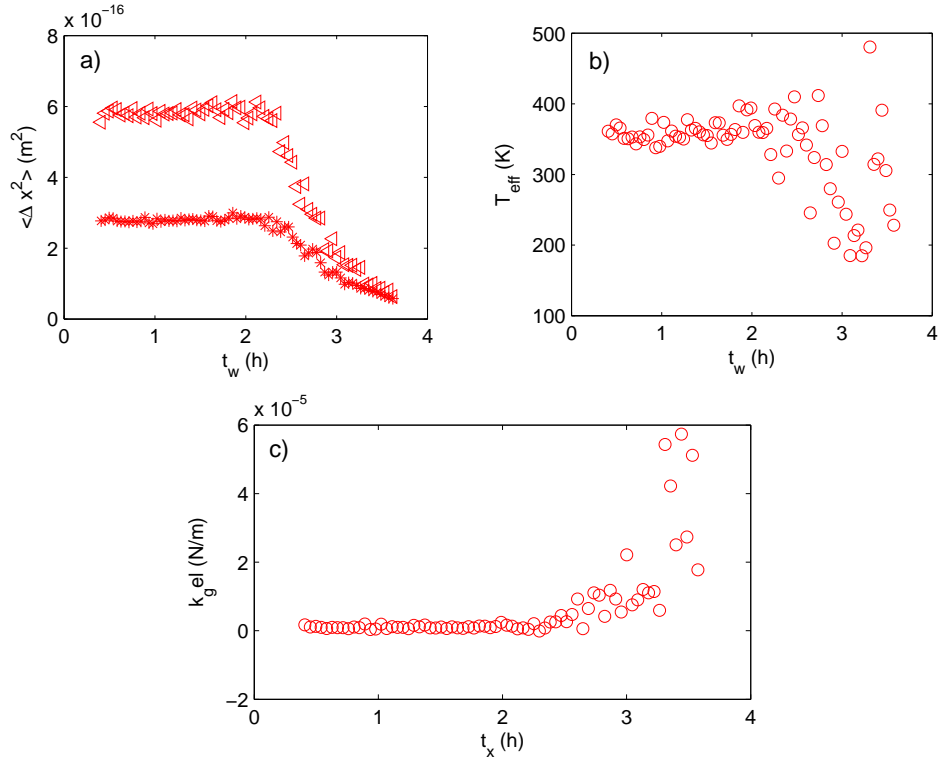
### 5.1 Préparation de la cellule

Étant donné le faible volume de l'échantillon, les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés sont importantes. Dans une première série de mesure, nous introduisons la solution de Laponite par un petit canal que l'on bouche ensuite avec une colle afin d'éviter les phénomènes d'évaporation et le contact avec le  $\text{CO}_2$  de l'air. Une autre technique consiste à sceller l'échantillon grâce à un adhésif double face en anneau ou un joint adhésif inerte spécialement conçu pour des applications biologiques. Bien que nous imposions généralement un pH égal à 10, l'acidité des colles peut donc modifier la solution de Laponite et donc influencer fortement la dynamique du traceur.

En comparant les temps de vieillissement avec ou sans colle, nous remarquons que la présence de la colle accélère de façon importante la dynamique : le temps de prise est divisé par 3 pour un pH imposé à 10, voire divisé par 10 si le pH n'est pas imposé (passant de 3h30 à 35 heures de vieillissement). De plus, nous observons qu'avec la colle, le laser ne peut plus maintenir la bille à la fin de l'expérience : une dérive importante est notée. Au contraire, sans colle la bille reste piégée tout au long de l'expérience. Ceci semble indiquer que la dynamique de formation du gel est différente en présence de colle. Nous avons mesuré l'influence de la distance entre le point de mesure et la colle avec une cellule circulaire de 1,2 cm de diamètre faite par le scotch double face. La figure 2 montre qu'en se rapprochant de la paroi latérale, le temps de solidification décroît. Ce résultat prouve que la formation du gel est dans ce cas amorcée proche des parois et se propage ensuite à l'intérieur de la cellule. Le milieu n'est donc plus homogène spatialement à l'échelle macroscopique.

### 5.2 Distance des parois

Afin d'attribuer ces variations de dynamiques à la colle seulement, nous avons vérifié que la structuration de la Laponite ne se fait pas à partir des parois de verre en se propageant à l'intérieur du volume



**Fig.1.** a) Évolution des variances des déplacements en fonction du temps pour les deux puissances (triangle :  $k_1 = 7.47 \cdot 10^{-6} \text{ N/m}$ , ronds :  $k_1 = 16.7 \cdot 10^{-6} \text{ N/m}$ ). (b) Évolution de la température effective en fonction du temps. c) Évolution de la raideur du gel en fonction (pH=10,  $I = 5 \cdot 10^{-3}$ ).

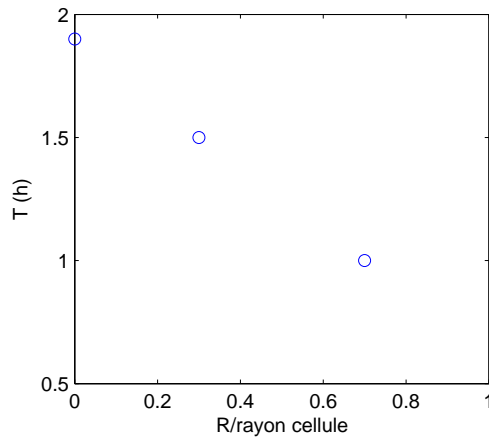
de l'échantillon. Des mesures ont été effectuées à différentes hauteurs par rapport à la plaque de verre :  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  et  $20 \mu\text{m}$ . Nous n'avons pas mesuré de variation du temps nécessaire à la formation du gel ni de la température effective.

### 5.3 Puissance du laser

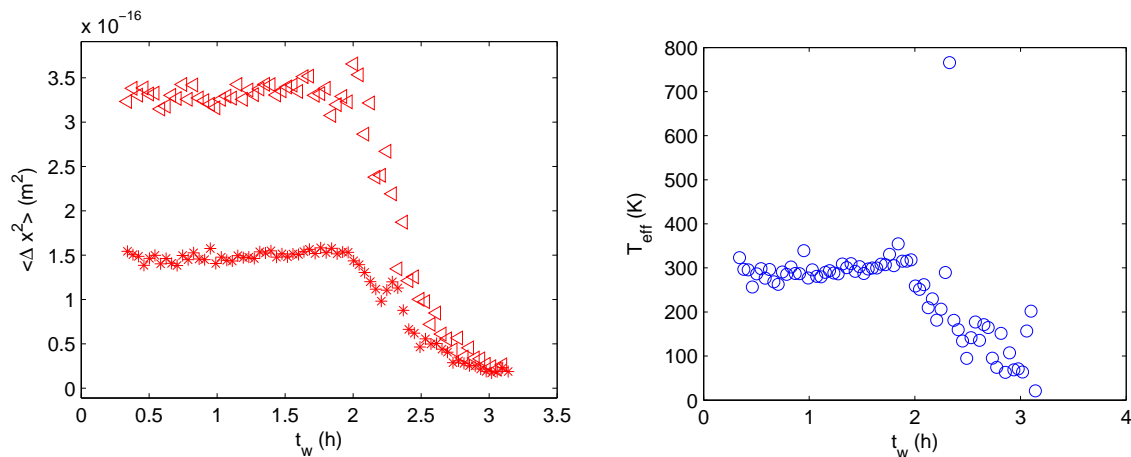
La force du piège optique peut éventuellement jouer un rôle sur l'évolution de la température effective mesurée. Nous avons fait varier à la fois le rapport des raideurs ainsi que la gamme des valeurs des deux puissances. Nous avons par ailleurs mesuré directement la température à l'intérieur de la cellule grâce à un micro thermocouple. Nous avons enregistré une augmentation de la température de quelques degrés pour la puissance la plus importante. Malgré cela, le comportement reste identique : nous mesurons un plateau  $T_{eff} \approx T_B$  puis une décroissance de la température lorsque la raideur du gel augmente (Fig. 3).

## 6 Conclusion

Nous avons mesuré les fluctuations de position d'un traceur micrométrique lors du vieillissement d'une solution de Laponite par l'intermédiaire d'un piège optique. En faisant l'hypothèse de la généralisation de l'équipartition de l'énergie, et en modulant la puissance du laser, nous pouvons définir une température effective du milieu. Nous n'observons pas d'augmentation de cette température avec le temps contrairement à d'autres résultats dont certains sont issus de techniques différentes. La durée des mesures peut être importante, en effet, nous observons des mouvements de la bille à basse fréquence qui peuvent être



**Fig.2.** Évolution du temps de formation du gel (temps au bout duquel la variance du déplacement chute) en fonction de la position radiale dans la cellule circulaire de scotch double face (Laponite à 1.5%wt, pH=10,  $I = 5 \cdot 10^{-3}$ ).



**Fig.3.** (a) Évolution des variances des déplacements en fonction du temps. (b) Évolution de la température effective en fonction du temps (pH=10,  $I = 5 \cdot 10^{-3}$ ).

ignorés pour des acquisitions de plus courtes durées. Nous avons fait varier les paramètres géométriques, de préparation des échantillons, et du piège optique. Toutes les mesures nous montrent un plateau de température proche de celle du bain thermique suivi d'une décroissance bruitée lorsque la raideur de la solution devient prépondérante. Un autre paramètre pourrait être important : le rayon de la bille. Est-ce qu'un tel changement d'échelles de longueur peut suffire à modifier fortement la dynamique ? Ces résultats montrent que d'autres travaux sont nécessaires pour éclairer ces résultats contradictoires et mieux comprendre la physique des systèmes hors équilibre.

## Références

1. L. BELLON & S. CILIBERTO, Experimental study of fluctuation dissipation relation during the aging process, *Physica D*, **168**, 325 (2002).
2. B. ABOU & F. GALLET, Probing a nonequilibrium Einstein relation in an aging colloidal glass, *Phys. Rev. Lett.* **93** (16), 160603 (2006). B. ABOU, F. GALLET, P. MONCEAU & N. POTTIER, Fluctuation dissipation relation in a colloidal glass : frequency and aging time dependence, Arxiv : cond-mat/0605111 (2006).

3. S. JABBARI-FAROUJI, D. MIZUNO, M. ATAKHORRAMI, F. C. MACKINTOSH, C. F. SCHMIDT, E. EISER, G. H. WEGDAM & D. BONN, Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal glass, Arxiv : cond-mat/0511311 (2005).
4. D.R. STRACHAN, G.C. KALUR & S.R. RAGHAVAN, Size-dependent diffusion in an aging colloidal glass, *Phys. Rev. E* **73**, 041509 (2006).
5. N. GREINERT, T. WOOD & P. BARTLETT, Measurement of effective temperatures in an aging colloidal glass, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 265702 (2006).
6. L. BERTHIER & J.-L. BARRAT, Shearing a glassy material : numerical tests of nonequilibrium mode-coupling approaches and experimental proposal, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 095702 (2002).