

Aspects dynamiques

Nous avons essentiellement décrit jusqu'à présent les aspects géométriques des structures fractales rencontrées dans la nature, même si à l'occasion nous avons dû faire une incursion plus ou moins grande dans des phénomènes dépendant du temps. Mais il s'agissait pratiquement toujours de l'aspect géométrique de l'évolution d'une structure au cours du temps. Nous avons ainsi successivement examiné les mouvements browniens ordinaires et fractionnaires (dont certains côtés se rattachent au présent chapitre), les phénomènes turbulents et chaotiques, les croissances d'agrégats dont les lois d'échelles dynamiques auraient également pu faire partie de ce chapitre. Ces divers aspects s'entrelacent, et ce chapitre sera plus particulièrement consacré aux caractéristiques purement cinématiques ou dynamiques.

5.1 Phonons et fractons

5.1.1 Dimension spectrale

Le problème de la dimension spectrale est attaché à la détermination de la densité de modes de vibration, ou densité spectrale, dans un réseau fractal. La densité spectrale est une grandeur très importante intervenant dans les problèmes de relaxation, de transport, d'absorption...

Ce qui nous intéresse ici est le comportement de la densité spectrale dû aux basses fréquences. Il lui correspond le comportement aux temps longs, c'est-à-dire tels que l'on puisse explorer, dans le cas d'une diffusion par exemple, la structure à grande échelle du système et donc être sensible à sa géométrie fractale. Pour un réseau euclidien de dimension d , ce comportement est simple : le nombre de modes de fréquence inférieure à ω varie comme ω^d

$$N(\omega) \propto \omega^d \quad (5.1-1)$$

de sorte que la densité spectrale, définie par $dN(\omega) = \rho(\omega) d\omega$ est telle que,

$$\rho(\omega) \propto \omega^{d-1} \quad \omega \rightarrow 0 \quad (5.1-2)$$

Y a-t-il également une loi simple pour une fractale ? Shender (1976) et Dhar (1977) ont proposé un comportement en loi de puissance pour une fractale autosimilaire,

$$N(\omega) = \int_0^\omega \rho(\omega') d\omega' \quad \begin{matrix} \propto \\ \omega \rightarrow 0 \end{matrix} \omega^{d_s} \quad (5.1-3)$$

où d_s est appelée la *dimension spectrale*.

Des arguments de loi d'échelle ont permis à Rammal et Toulouse (1983) de relier cet exposant à la dimension fractale D , et à la loi d'échelle que vérifie chaque mode.

Relation entre dimension spectrale et dimension fractale

i) Considérons une fractale formée d'un réseau de masses identiques reliées par des liens élastiques identiques, au nombre de M dans un cube de côté L . Dû au caractère fractal, un changement d'échelle b donne,

$$M(bL) \propto b^D M(L),$$

de sorte que la densité de modes (qui dépend du nombre de liens élastiques) dans un volume de côté bL est

$$\rho_{bL}(\omega) \propto b^D \rho_L(\omega)$$

ii) Les modes étant discrets, faisons une correspondance bijective entre modes. Alors *s'il existe* b tel que (on vérifiera cette hypothèse sur l'exemple du tamis de Sierpinski),

$$\omega(bL) \propto b^{-\zeta} \omega(L)$$

on en déduit que

$$\rho_{bL}(\omega) \propto b^{-D+\zeta} \rho_L(b^\zeta \omega)$$

En groupant les deux relations obtenues entre ρ_{bL} et ρ_L on peut écrire :

$$\rho_L(\omega) \propto b^{-D+\zeta} \rho_L(b^\zeta \omega)$$

Il suffit alors de choisir b tel que $b^\zeta \omega = \text{constante}$, pour avoir le comportement en loi de puissance de ρ :

$$\rho_L(\omega) \propto \omega^{d_s - 1} \quad \text{avec} \quad d_s = D/\zeta \quad (5.1-4)$$

Pourquoi avoir établi cette relation puisque l'on ne connaît pas ζ ? En fait, nous allons le voir sur un exemple, ζ peut être calculé — parfois exactement, le plus souvent de manière approchée — par une méthode de décimation : cette méthode est une illustration pratique des transformations dites du *groupe de renormalisation* (ici dans l'espace réel).

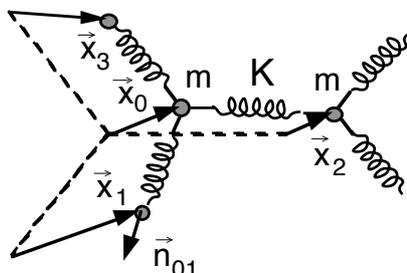
Exemple du tamis de Sierpinski

Calcul du spectre d'excitation par décimation

Considérons le tamis de côté L ci-dessous dont les points sommets de triangles sont des masses m reliées par des ressorts de tension K . Les grandeurs $x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, X_1, X_2, X_3, \dots$ désignent des petits déplacements des

masses m autour de leur position d'équilibre. Ces déplacements sont des vecteurs qui peuvent être restreints au plan du réseau si on ne considère que les modes plans. Les équations de mouvement sont de la forme,

$$m \frac{d^2 \vec{x}_0}{dt^2} = \vec{F}_{01} + \vec{F}_{02} + \vec{F}_{03} \text{ avec } \vec{F}_{0i} = K (\vec{x}_i - \vec{x}_0) \cdot \vec{n}_{0i} \vec{n}_{0i}$$



Mais un tel système est trop difficile à résoudre. Pour simplifier nous ferons un *calcul purement scalaire*, c'est-à-dire avec une seule composante par site. Cette approximation n'est pas réaliste pour un réseau de ressorts (ou d'atomes liés...), mais permet d'avoir une première idée du comportement dynamique d'un système fractal. Elle peut cependant s'interpréter comme un modèle de vibration *entropique*,¹ la composante x_i correspondant à une entropie locale. Le tamis de Sierpinski conduit alors à un système d'équations linéaires couplées qui seront résolues par décimation. De plus, grâce à la linéarité, on peut étudier le système à une fréquence fixée ω .

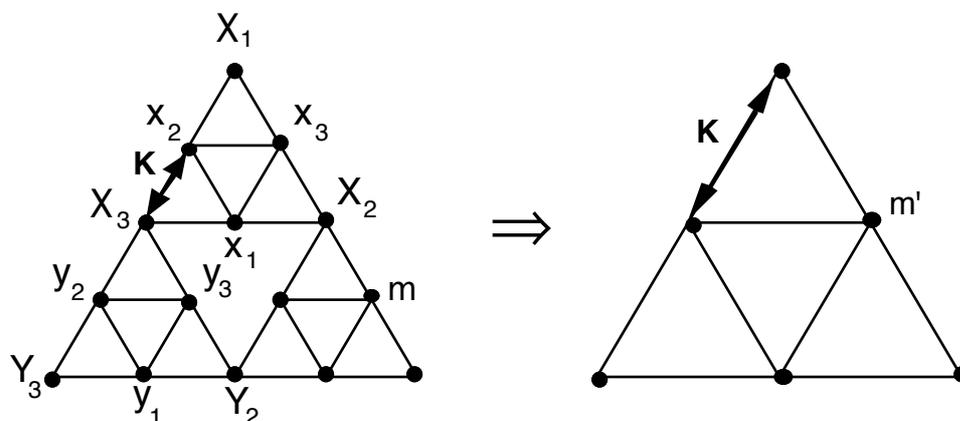


Fig.5.1.1 Application d'une décimation sur un tamis de Sierpinski : la décimation consiste à trouver une application de l'itération n sur l'itération $n - 1$ de la hiérarchie, de manière à obtenir un système ayant les mêmes caractéristiques physiques. Si on conserve la tension K des ressorts, on est conduit à modifier (renormaliser) les masses ($m \rightarrow m'$) (voir le texte).

Les x, y, \dots désignent les « déplacements » des sommets des plus petits

¹ L'élasticité du matériau étant alors, comme dans le caoutchouc par exemple, d'origine entropique.

triangles (de côté l) ; $X, Y \dots$ les déplacements des sommets des triangles de côté $l' = 2l$, etc.

Les équations du mouvement s'écrivent

$$\begin{aligned} m\omega^2 x_1 &= K\{(x_1 - x_2) + (x_1 - x_3) + (x_1 - X_3) + (x_1 - X_2)\} \\ m\omega^2 x_2 &= K\{4x_2 - x_1 - x_3 - X_1 - X_3\} \\ m\omega^2 x_3 &= K\{4x_3 - x_1 - x_2 - X_1 - X_2\} \end{aligned} \quad (5.1-5)$$

Ces trois équations donnent après élimination de x_3 ,

$$x_1 = f_1(X_1, X_2, X_3), \quad x_2 = f_2(X_1, X_2, X_3)$$

On fait ensuite le même calcul pour y_2, y_3 et on reporte les résultats dans

$$m\omega^2 X_3 = K[4X_3 - x_1 - x_2 - y_2 - y_3]$$

On trouve alors une équation semblable à (5.1-5) pour X_3 en fonction des $(X_1, X_2; Y_2, Y_3)$ mais où la masse a été « renormalisée » :

$$m' = m[5 - m\omega^2/K] \quad (5.1-6)$$

En fait les paramètres sans dimension du problème sont $\alpha = m\omega^2/K$ et $\alpha' = m'\omega^2/K = m\omega'^2/K$ (la dernière égalité est obtenue en conservant la masse mais en changeant la fréquence), α et α' étant liés par la récurrence

$$\alpha' = \alpha(5 - \alpha) \quad (5.1-7)$$

Maintenant, au lieu de changer (renormaliser) la masse ($m \rightarrow m'$) on renormalise les fréquences ($\omega \rightarrow \omega'$) à masse égale : c'est-à-dire que le tamis après décimation reste identique à lui-même. Pour un changement d'échelle $b = 1/2$ ($L = 4l \rightarrow L = 2l'$) le carré de la fréquence est multiplié par 5 si on néglige dans (5.1-7) le terme en α^2 au voisinage de $\omega = 0$. On a alors la relation,

$$(\omega_{L/2})^2 = 5(\omega_L)^2 \text{ de la forme } \omega_{bL} = b^{-\zeta} \omega_L$$

On obtient ainsi ζ puis, en utilisant la relation obtenue plus haut, d_s ,

$$\zeta = \frac{1}{2} \frac{\ln 5}{\ln 2} \quad \text{et} \quad d_s = \frac{D}{\zeta} = 2 \frac{\ln 3}{\ln 5} \cong 1,364 \quad (5.1-8)$$

Nous avons ainsi obtenu l'exposant d_s de la densité d'états de « vibrations scalaires » du tamis de Sierpinski.

Les divers exposants dimensionnels satisfont les inégalités $d_s \leq D < d$.

Nous reviendrons sur le cas général, où les déplacements des masses sont bien représentés par des vecteurs, à propos des propriétés élastiques des systèmes désordonnés présentant une structure de percolation. Pour l'instant, ce calcul de la dimension spectrale suffit à notre propos.

Notons cependant qu'il est possible de construire des fractales de ramification finie, généralisant le tamis de Sierpinski, et pour lesquelles un calcul exact de d_s peut être mené à bien. Hilfer et Blumen (*Fractals in Physics*, 1986, p.33) ont montré que les valeurs possibles de d_s étaient denses dans l'intervalle $[1,2]$ par un choix convenable du réseau fractal bidimensionnel. De plus, en agrandissant l'espace par multiplication directe, on peut construire des structures telles que d_s soit dense dans l'intervalle $[1, \infty]$.

Relations de dispersion

On appelle relation de dispersion, la relation qui lie la longueur d'onde

d'un mode de vibration à sa fréquence. Pour les réseaux élastiques normaux cette relation est linéaire : les ondes de longueur d'onde Λ se propagent à la vitesse du son v , et la relation de dispersion s'écrit simplement,

$$\omega \propto v/\Lambda \quad (5.1-9)$$

Pour trouver la relation de dispersion des modes de vibration dans les structures fractales, considérons un mode « de longueur d'onde » Λ selon les d directions de l'espace. En fait, il ne s'agit pas à proprement parler dans ce cas de longueur d'onde, car les ondes sinusoïdales ne se propagent pas, mais de longueur de localisation. Ce mode définit des ventres de vibration couvrant des domaines V_Λ de l'espace, d'extension spatiale Λ^d et un nombre Λ^D de liens élastiques du réseau fractal. Ce mode a une fréquence ω ; tous les modes ayant une fréquence plus basse, correspondent à des dimensions plus grandes que Λ et pour ces modes les liens dans V_Λ peuvent être considérés comme vibrant en phase. Quant aux modes de fréquence supérieures à ω et dont la longueur d'onde est plus petite que Λ , ils sont, eux, insensibles à tout changement des conditions aux bords du domaine V_Λ , de sorte que le spectre intégré des modes de basse fréquence *absents* du domaine de localisation V_Λ ,

$$\Lambda^D \int_0^\omega \omega^{d_s - 1} d\omega$$

est indépendant de Λ et de ω , à cause de l'invariance d'échelle de la structure fractale (voir par exemple Alexander, 1989). D'où la *relation de dispersion* anormale des modes de vibrations des structures fractales,

$$\omega \propto \Lambda^{-D/d_s} \quad (5.1-9)$$

Les modes de vibration localisés associés aux structures fractales sont appelés *fractons*. Les confirmations expérimentales de l'existence de fractons seront détaillées au § 5.1.4.

Lévy et Souillard (1987), ont proposé une forme de la fonction d'onde d'un fracton (c'est-à-dire la répartition spatiale *moyenne* de son amplitude vibratoire) donnée par,

$$\phi(\omega) \propto \frac{\Lambda^{D/2}}{r^{d-D}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{r}{\Lambda} \right)^{d_\phi} \right\} \quad \text{où } 1 < d_\phi < d_{\min} \quad (5.1-10)$$

(d_{\min} est la dimension chimique ou de connectivité, voir le § 1.5.1). Cette fonction décroît rapidement avec la distance r et a une portée de l'ordre de λ .

Dans une étude très récente, Bunde *et al.* (prétirage) ont suggéré que les fractons auraient un caractère très multifractal, et que les amplitudes vibrationnelles à une fréquence donnée et une distance fixée du barycentre d'un fracton *typique*, seraient caractérisées par une distribution de largeur logarithmique en fonction de l'amplitude ; la longueur de localisation décrivant la décroissance exponentielle de ces amplitudes ne pourrait alors pas être définies de façon unique.

5.1.2 Diffusion et marches aléatoires

Considérons maintenant le problème de la diffusion d'une particule sur un réseau fractal.

Soit $P_i(t)$ la probabilité de trouver la particule au sommet i d'un réseau fractal à l'instant t . Soit W_{ij} la probabilité par unité de temps pour qu'une particule sur le site j saute sur le site i . Un bilan simple donne l'équation d'évolution

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = - \sum_j W_{ij} \{P_i(t) - P_j(t)\} \quad (5.1-11)$$

Pour résoudre ce type d'équations couplées, on peut chercher l'expression de la probabilité $P(i,t|k,0)$ de trouver la particule au site i à l'instant t sachant qu'elle était au site k à l'instant 0, en la développant sur les états propres $\Psi_i^{(\alpha)}$ du système sous la forme,

$$P(i,t|k,0) = \text{Re} \sum_{\alpha} \Psi_i^{(\alpha)*} \Psi_k^{(\alpha)} e^{-z_{\alpha} t} \text{ avec la condition initiale } P(i,0|k,0) = \delta_{ik}$$

Les valeurs propres de l'équation d'évolution sont telles que,

$$\sum_j T_{ij} \Psi_j^{(\alpha)} = \lambda_{\alpha} \Psi_i^{(\alpha)} \quad \text{où} \quad T_{ij} = W_{ij} - \delta_{ij} \sum_h W_{ih}$$

En comparant avec l'équation d'évolution on voit que $\lambda_{\alpha} \equiv -z_{\alpha}$ pour la diffusion tandis que, $\lambda_{\alpha} \equiv -(\omega_{\alpha})^2$ pour le problème équivalent des vibrations, à cause de la dérivée seconde du temps.

La connaissance des P_i permet le calcul de toutes les grandeurs décrivant le transport de cette particule. Ainsi, la distance quadratique moyenne parcourue est donnée par (les P_i étant normalisés : $\sum P_i = 1$)

$$\langle R^2(t) \rangle = \sum_i R_i^2 P_i(t) \quad (5.1-12)$$

On peut s'attendre ici encore à un comportement en loi de puissance en fonction du temps, puisque le réseau est autosimilaire. Admettons puis vérifions que

$$\langle R^2(t) \rangle \propto t^{2/d_w} \quad (5.1-13)$$

d_w est la dimension fractale de la marche où t est pris comme mesure (de « masse »). C'est un exposant important au même titre que la dimension fractale et la dimension spectrale auxquelles il est lié. Supposons pour simplifier que W_{ij} soit égal à W pour les sauts entre premiers voisins, et nul par ailleurs. Pour un réseau euclidien on réalise alors tout simplement une marche brownienne dont nous avons déjà vu le comportement :

$$\langle R^2(t) \rangle \propto t \quad (5.1-14)$$

La trace du mouvement brownien, à savoir t pas dans un rayon R , a pour dimension fractale (se reporter au § 2.2.1)

$$d_w = 2. \quad (5.1-15)$$

Il n'en est plus de même pour un réseau fractal : la diffusion de la particule se fait plus difficilement et on peut donc s'attendre à ce que $d_w > 2$.

Prenons la transformée de Laplace de l'équation d'évolution. Définissant,

$$\tilde{P}_i(z) = \int_0^\infty e^{-zt} P_i(t) dt \quad (5.1-16)$$

on trouve

$$-z \tilde{P}_i = \sum_{j=i+\delta} W_{ij} (\tilde{P}_j - \tilde{P}_i) \quad (5.1-17)$$

$j = i + \delta$ désignant les premiers voisins de i . On voit que cette équation est la même que l'équation (5.1-5) des vibrations harmoniques (scalaires) du réseau à la correspondance près $\omega^2 \leftrightarrow z$, de sorte que l'on peut utiliser tous les arguments donnés dans le paragraphe précédent.

Appelons $\rho_D(z)$ la densité de modes (c'est-à-dire des valeurs propres) de l'équation de diffusion. D'après ce qui précède,

$$\int_0^z \rho_D(\omega') d\omega' \underset{z \rightarrow 0}{\sim} z^{d_s/2} \quad (5.1-18)$$

Ceci permet en particulier de déterminer la probabilité de retour à l'origine d'une marche aléatoire après un temps t ,

$$P_{\text{retour}}(t) = \int_0^\infty \rho_D(z) e^{-zt} dz \sim t^{-d_s/2} \quad (5.1-19)$$

Pour démontrer cette relation, on écrit que la probabilité de retour à l'origine est inversement proportionnelle au nombre de sites visités ou de façon équivalente à la probabilité moyenne d'occuper un site soit,

$$P_{\text{retour}}(t) = \langle P_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \exp -z_\alpha t \quad \text{soit finalement,}$$

$$P_{\text{retour}}(t) = \int_0^\infty \rho_D(z) e^{-zt} dz$$

On peut enfin utiliser un argument d'échelle pour déterminer la forme (à t grand) de $P(\vec{r},t)$. Il y a, en effet, une unique longueur d'échelle dans le problème, à savoir la longueur de diffusion

$$\lambda(t)^2 = \langle R^2(t) \rangle, \quad \text{de sorte que l'on peut écrire}$$

$$P(\vec{r},t) \sim \lambda^{-D} f\left(\frac{\vec{r}}{\lambda}\right) \quad (5.1-20)$$

où le coefficient λ^{-D} est imposé par la normalisation de $P(\vec{r},t)$ sur le domaine fractal.

Donc $P(0,t) \sim \lambda^{-D}$ soit

$$\lambda \sim t^{d_s/2D}$$

et, comme $\lambda \sim t^{1/d_w}$, on a : $P(\vec{r},t) \sim t^{-d_s/2} f\left(\frac{\vec{r}}{t^{1/d_w}}\right)$ et,

$$\boxed{d_w = \frac{2D}{d_s}} \quad (5.1-21)$$

En particulier on a bien $d_w = 2$ quand $D = d_s (= d)$.

On admet très généralement que le profil de diffusion, c'est-à-dire la densité de probabilité de marcheurs au hasard dans des systèmes aléatoires, a une structure d'exponentielle étirée. C'est-à-dire que la fonction f ci-dessus a la forme,

$$f(x) \propto \exp(-x^u) \text{ avec } u = d_w / (d_w - 1).$$

(voir par exemple Havlin & Bunde, 1989, sur ce point).

D'autre part, le transport anormal de particules dans des structures désordonnées est sensible au désordre additionnel dû par exemple, à des distributions non-uniformes de probabilités de saut de ces particules d'un site à l'autre, ou encore à l'existence d'un biais (force systématique extérieure agissant sur les particules) (Bunde dans Stanley & Ostrowsky, 1988).

Lien avec les modes de vibration des structures fractales

Nous venons d'établir une relation qui relie les échelles de longueurs λ (chemin moyen parcouru) du phénomène physique aux échelles de temps *via* la densité d'états. Cette relation s'applique également aux systèmes vibrationnels, puisque la structure des équations est formellement identique au changement $\omega^2 \leftrightarrow z$ près. Ceci entraîne que longueur caractéristique Λ d'un fracton et fréquence (inverse d'un temps) sont liés par la relation $\Lambda \propto (\omega^2)^{-d_s/2D}$. On retrouve la *relation de dispersion anormale* des modes de vibrations des structures fractales élastiques,

$$\omega \propto \Lambda^{-D/d_s}$$

que nous avons déjà écrite plus haut (Eq. 5.1-9).

5.1.3 Sites distincts visités par diffusion

On peut tout d'abord faire la remarque suivante : la dimension spectrale d_s caractérise le nombre *moyen* $S(N)$ de sites *distincts* visités après N pas.

Pour les réseaux euclidiens cette relation est connue exactement :

$$S(N) \propto \left\{ \begin{array}{l} N^{1/2} \text{ quand } d = 1 \\ N/\ln N \text{ quand } d = 2 \\ N \text{ quand } d \geq 3, \text{ il y a une probabilité non nulle d'aller à l'infini.} \end{array} \right\} \text{ la marche est récurrente.}$$

Pour un réseau fractal, le nombre de sites distincts visités est proportionnel à R^D , où R est le rayon moyen de la marche, de sorte que *via* (5.1-13 & 21),

$$S(N) \propto N^{d_s/2} \text{ si } d_s \leq 2, \quad (5.1-22)$$

et bien sûr comme on ne peut visiter plus de N sites après N pas,

$$S(N) \propto N \quad \text{si } d_s > 2. \quad (5.1-23)$$

On en conclut que $d_s = 2$ est une *dimension² spectrale critique* pour les marches au hasard, c'est-à-dire que :

- i) si $d_s \leq 2$ la marche est récurrente, l'exploration est dite *compacte*,
- ii) si $d_s > 2$ la marche est transitoire et la majorité des sites ne seront jamais visités, l'exploration est *non compacte*.

Ces considérations sur le nombre de sites distincts visités lors d'un processus de diffusion sont importantes pour de nombreux phénomènes physiques. La diffusion dans un milieu présentant des pièges en est un exemple.

Diffusion en présence de pièges

Considérons des particules (ou des excitations) de concentration x , diffusant dans un milieu jusqu'au moment où elles rencontrent un piège qui les annihile ou les bloque pour un temps très long. Quelle est alors l'évolution temporelle de la densité de particules ou excitations, lorsque ce milieu est une structure fractale ? Cet aspect est important à connaître dans de nombreux problèmes de transport de charges, principalement dans les semi-conducteurs (cas d'alliages désordonnés). On peut caractériser cette évolution en calculant la *probabilité de survie* $\phi(N)$ d'une particule après N pas en calculant,

$$\phi(N) = \langle (1 - x)^{R(N)} \rangle$$

où $R(N)$ est le nombre de sites distincts visités et x la densité des pièges ; sa moyenne est précisément, $S(N) = \langle R(N) \rangle$ dont nous venons d'examiner le comportement.

Aux temps relativement courts,

$$\phi(N) \propto \exp(-xS(N)) \quad (5.1-24)$$

comportement qui est vérifié expérimentalement avec une bonne précision.

Aux temps très longs on peut montrer que $\phi(N)$ se comporte théoriquement comme une exponentielle « étirée », c'est-à-dire comme

$$\phi(N) \propto \exp\left(-c\{xS(N)\}^{2/(d_s+2)}\right) \quad (5.1-25)$$

Ceci s'explique par l'existence de grandes régions sans piège et qui sont d'autant plus rares qu'elles sont grandes. En pratique, sauf quand $d = 1$, ce comportement est très difficile à observer expérimentalement. Notons que le cas de la diffusion avec pièges dans un milieu homogène se résout exactement et que les résultats ci-dessus sont bien en accord avec le cas homogène si on change simplement d_s en d (Havlin dans Avnir 1989).

5.1.4 Phonons et fractons dans les systèmes réels

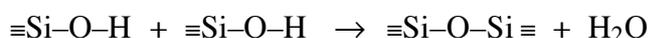
On peut observer les modes de vibration localisés dans des systèmes réels. L'étude, par diffusion de la lumière et des neutrons, a en effet permis la mise

² Qui ne doit pas bien sûr être confondue avec la dimension de la trace de la marche !

en évidence des fractons et de l'essentiel de leurs propriétés.

Les expériences les plus claires ont été effectuées sur les aérogels de silice ; mais des expériences ont été également faites sur des résines époxy, sur des verres électrolytes solides au borate d'argent, sur du silicium amorphe hydrogéné. Les expériences sont délicates, pas toujours probantes, et un faisceau de preuves issues de techniques diverses sont indispensables. Nous allons détailler plus précisément le cas des aérogels pour lesquels de nombreuses mesures ont été faites, utilisant diverses techniques. On pourra se reporter au § 3.5.1 pour une introduction sur les polymères et gels.

Nous avons déjà eu l'occasion de parler des gels de silice, à propos des techniques de mesure des dimensions fractales d'agrégats (diffusion aux petits angles au § 3.4.2 p. 135). Très schématiquement, les aérogels se préparent de la manière suivante : on part de composés $\text{Si}(\text{OR})_4$ que l'on hydrolyse en présence d'alcool diluant le produit, pour former des groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$; ces groupements « polycondensent » pour former des ponts siloxanes,



puis un réseau solide dont la base est le tétraèdre SiO_4 . Autour des sites de nucléation, des agrégats grossissent jusqu'au moment où ils se collent entre eux, en construisant finalement un amas percolant (cf. fig. 3.5.3) : il y a formation du gel. Dans ce mode de préparation, le produit final est appelé un alcoogel car le solvant est formé des alcools $\text{R}-\text{OH}$ issus du produit initial. L'alcoogel est alors séché³ pour éliminer le fluide interstitiel : on obtient ainsi un *aérogel*.

On suppose pour simplifier que le gel final est fractal de dimension D jusqu'à une distance ξ , puis homogène à plus longues distances, ce qui revient à considérer que des liens ont continué à se former entre les agrégats, et que l'on a dépassé le point de gel. Connaissant D et la densité $\rho = \rho(\xi)$ du matériau on peut déterminer ξ :

$$\rho(\xi)/\rho(a) = (\xi/a)^{D-d} \quad (d = 3),$$

où a est la taille des grains (agrégats compacts, bases de la structure fractale) et $\rho(a) \cong 2\,000 \text{ kg/m}^3$, proche de la densité de la silice pure.

La transition phonons-fractons

Si on considère des distances grandes par rapport à ξ , c'est-à-dire des vibrations de basse fréquence, le comportement fractal n'intervient pas car les domaines fractals vibrent d'un seul tenant. Le gel se comporte alors comme un solide élastique usuel de dimension L , qui propage des phonons à la vitesse du son⁴ v , avec une loi de dispersion $\omega \propto v/\lambda$, et une densité d'états donnée par $\rho_L(\omega) \propto L^d \omega^{d-1} = L^3 \omega^2$.

Aux courtes distances, l'aspect fractal doit entraîner l'existence de fractons localisés, ayant une loi de dispersion $\omega \propto \lambda^{-D/d_s}$ et une densité d'états

³ On utilise un séchage hypercritique de manière à éviter des tensions d'interface liquide-vapeur susceptibles de détériorer la structure fragile du squelette des siloxanes.

⁴ On ne considère ici que les phonons acoustiques, se propageant par compression.

$$\rho_L(\omega) \propto L^D \omega^{d_s - 1}.$$

Les régimes fractons et phonons se rejoignent quand λ est de l'ordre de ξ . Ceci définit une fréquence $\nu_{cr} = (\omega_{cr}/2\pi)$ de changement de régime dépendant de la densité moyenne ρ , soit,

$$\omega_{cr} \propto \rho^{D/d_s(3-D)}. \quad (5.1-26)$$

Comme nous l'avons signalé, l'observation expérimentale des fractons est délicate (voir par exemple, Courtens *et al.* dans Pietronero, 1989, p.285).

Des expériences de diffusion de la lumière (diffusion Brillouin, diffusion Raman) ont permis à Pelous et collaborateurs à Montpellier et Courtens à IBM-Zurich de mettre en évidence les fractons et de déterminer l'essentiel de leurs caractéristiques. Courtens *et al.* (1988) ont estimé les dimensions fractales et spectrales respectivement à $D \cong 2,4$ et $d_s \cong 1,3$. De plus, la fréquence de changement de régime est telle que $\omega_{cr} \propto \rho^{2,97}$. Vacher *et al.* (1990) ont mesuré la densité d'états vibrationnels des aérogels de silice par spectroscopie incohérente inélastique de neutrons combinée avec des mesures de diffusion Brillouin. Ces mesures indiquent bien un régime fracton étendu.

Divers auteurs ont également essayé de mettre en évidence des comportements de type fractons dans des matériaux amorphes (comme le silicium amorphe hydrogéné), dans certaines résines époxy, dans des verres superconducteurs ioniques au borate d'argent, dans des interfaces de colloïdes de sodium dans NaCl. Dans le composé antiferromagnétique dilué $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2$, Birgeneau et Uemura (1987) ont observé un passage du régime de magnons à un régime fractons (caractérisé par une très large bande).

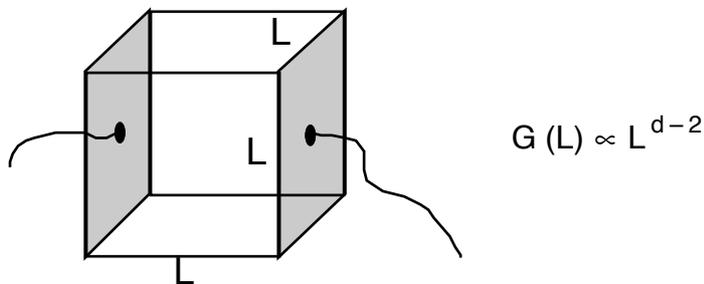
Pour interpréter correctement les expériences de propagation ou de localisation dans ces matériaux, il est important de bien connaître leur structure ce qui est loin d'être le cas. Par exemple, la structure des aérogels est encore sujette à débats : une structure de type percolation d'entités élémentaires (SiO_4 ou mini-agrégats) d'une part, de type agrégation d'autre part, de type éponge hiérarchique enfin ont été proposées (Maynard, 1989). De même, les modes des phonons ne sont pas non plus encore clairement compris. Certaines mesures semblent s'interpréter avec le modèle de fractons scalaires (ceux que nous avons calculés au § 5.1.1 sur un tamis de Sierpinski) d'autres mesures semblent plutôt correspondre à des fractons vectoriels et plusieurs branches de fractons sont observées (correspondant à des modes de compression et de flexion). Ceci a été observé par Vacher *et al.* (1990) : en combinant spectroscopies Raman et aux neutrons, ils ont mis en évidence une succession de régimes dans la dynamique vibrationnelle de deux aérogels de microstructure différente. Trois changements de régime sont ainsi observés, le passage du régime phonons au régime fractons, et à l'autre extrémité (hautes fréquences) celui des fractons aux modes particules (régime de Porod en Q^{-4}). Entre les deux, un autre changement de régime est attribué au passage des modes de compression à ceux de flexion. Les valeurs obtenues pour la dimension spectrale (et pour la dimension fractale) dépendent de la microstructure. Ils trouvent $D \cong 2,4$, $d_s(\text{flexion}) \cong 1,3$ et $d_s(\text{compression}) \cong 2,2$ dans un cas, et $D \cong 2,2$,

$d_s(\text{flexion}) \leq 1$, et $d_s(\text{compres.}) \cong 1,7$ dans l'autre. Ces valeurs suggèrent que les connexions internes sont plus fréquentes que dans un réseau de percolation tridimensionnelle (voir le traitement de l'élasticité tensorielle d'un réseau de percolation dans Webman & Grest, 1985). On pourra également à ce propos se reporter au § 5.2.4, sur les études de la transition viscoélastique.

5.2 Transport et propriétés diélectriques

5.2.1 Conduction sur une fractale

Pour un objet euclidien (normal), la conductance est une puissance simple des dimensions transverses de l'objet. Si on considère un conducteur homogène, de forme cubique de côté L , et que l'on métallise deux faces opposées, on trouve que la conductance $G(L)$ de cet objet varie comme L^{d-2} .



D'autre part, la conductivité⁵ Σ et le coefficient de diffusion \mathcal{D} sont liés par la relation de Nernst-Einstein :

$$\Sigma = \frac{ne^2}{kT} \mathcal{D} \quad (5.2-1)$$

(n est la concentration de charges e) et le coefficient de diffusion est calculé à partir de $\langle r^2 \rangle = 2 \mathcal{D} t$.

Pour une fractale, la relation de Nernst-Einstein reste vraie pour un coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}_{\text{eff}}(r)$ défini par

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{2} \frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} \quad (5.2-2)$$

d'après ce que nous avons vu précédemment (§ 5.1.2)

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}(r) \propto t^{d_s/D-1} \quad (5.2-3)$$

c'est-à-dire, en revenant à la distance moyenne $r = \sqrt{\langle r^2 \rangle} \propto t^{d_s/2D}$

⁵ La conductivité Σ relie densité de courant et champ électrique $\vec{j} = \Sigma \vec{E}$, tandis que la conductance G relie courant et potentiel appliqué $I = G(L) V$.

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}(r) = r^{-\theta} \quad \text{avec} \quad \theta = 2 \left(\frac{D}{d_s} - 1 \right) \quad (5.2-4)$$

On peut également déterminer la conductance

$$G(r) \propto \sigma(r) r^{D-2} \propto r^{D(1-2/d_s)} \quad (5.2-5)$$

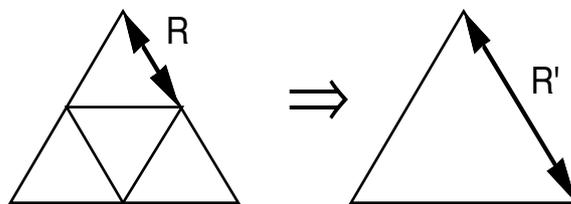
Pour une structure fractale, la conductance dépend donc de manière anormale de la dimension de l'échantillon, suivant une loi de puissance

$$G(r) \propto r^{-\tilde{\zeta}} \quad \text{où} \quad \tilde{\zeta} = \frac{D}{d_s} (2 - d_s) \quad (5.2-6)$$

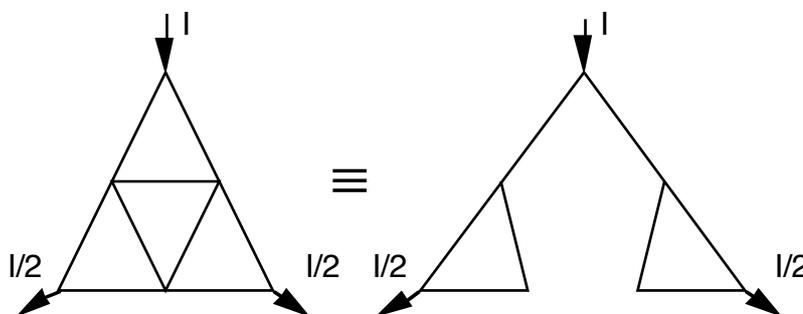
Ce comportement est intéressant à comparer avec les résultats du § 5.1.2. Si $d_s < 2$ la marche est récurrente (on passe indéfiniment par les mêmes points) et on constate que dans ce cas la conductance elle aussi diminue avec la distance : un phénomène de localisation se produit. En particulier, les vibrations ne se propagent pas quand $d_s < 2$, elles restent localisées dans certaines régions de la structure fractale.

A titre d'exemple, calculons explicitement la conductance d'un tamis de Sierpinski :

Le calcul se fait par décimation (renormalisation) comme dans le cas des vibrations. On remplace chaque ensemble de trois triangles (ayant la pointe en haut) dont les côtés portent une résistance R , par un seul triangle dont les côtés portent une résistance R' :



on peut calculer exactement la résistance, en utilisant la symétrie et en remarquant l'équivalence électrique des deux réseaux suivants, parcourus par un courant I ,



soit $R' = 5/3 R$. A l'itération (n) on a donc la conductance (qui est en $1/R$)

$$\left\{ \begin{array}{l} G^{(n)} = \left(\frac{3}{5}\right)^n G_0 \\ L^{(n)} = 2^n \end{array} \right.$$

donnant $d_s = 2 \frac{\ln 3}{\ln 5}$: on retrouve bien le résultat obtenu au § 5.1.1 pour le tamis de Sierpinski en décomptant les modes de vibration.

Comparaison des approches

Il est instructif de faire une comparaison des approches concernant les vibrations d'un réseau fractal, à celles de la diffusion ou de la conduction sur ce même réseau. Dans le cas scalaire, l'énergie élastique s'écrit,

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} (x_i - x_j)^2 \text{ où } K_{ij} \text{ est la constante élastique entre } i \text{ et } j.$$

(Tous les K_{ij} étaient pris égaux à K dans l'exemple du § 5.1.1). L'équilibre des forces s'obtient en minimisant cette énergie, ou encore en faisant $\omega = 0$ dans les équations du mouvement (Equ. 5.1-5) soit,

$$\sum_j K_{ij} (x_i - x_j) = 0. \quad (5.2-7)$$

Cette équation est identique à l'équation de Kirchoff du même réseau, si x_i est remplacé par le potentiel v_i au site i , et K_{ij} par la conductance Y_{ij} du lien ij . Ainsi il apparaît que la *constante élastique d'un réseau de ressorts a le même comportement que la conductivité d'un réseau identique de résistances.*

5.2.2 Conduction dans les milieux désordonnés

Un problème qui se rencontre fréquemment dans les matériaux désordonnés est celui de la conductivité d'un mélange aléatoire de deux composants de conductivité σ_1 et σ_2 très différentes ($\sigma_2 \gg \sigma_1$). On trouvera une excellente revue dans Clerc *et al.* (1990).

La conductivité dépend de la concentration respective des deux matériaux. Désignons par p la concentration du matériau le plus conducteur (de conductivité σ_2). On imagine bien qu'au seuil de percolation, la variation de conductivité va brusquement augmenter. Il y a changement de comportement (*crossover*).

Pour bien comprendre le phénomène, on a été amené à considérer les cas limites suivants :

- i) le cas de la transition métal-isolant, correspondant à $\sigma_1 = 0$, σ_2 fini,
- ii) le cas de la transition métal-supraconducteur, correspondant à σ_1 fini, σ_2 infini.

Dans le premier cas, la conductivité varie comme nous l'avons indiqué à propos de la percolation (Fig. 3.1.2) : le matériau est isolant tant que $p < p_c$

puis la conductivité croît, et au voisinage de p_c , on peut écrire que (au moins pour un très grand réseau, négligeant les effets de taille finie),

$$\Sigma = 0, \quad p < p_c; \quad \Sigma \approx \sigma_2 (p - p_c)^\mu, \quad p \geq p_c \quad (5.2-8)$$

Pour la percolation, μ (ou t selon les auteurs) est de l'ordre de 1,3 en dimension 2 (voir la table des exposants dynamiques ci-dessous).

Dans le second cas, le matériau a une conductivité finie tant que $p < p_c$ puis, lorsqu'il y a percolation, un chemin supraconducteur apparaît et la conductivité devient infinie. On écrit alors que

$$\Sigma \approx \sigma_1 (p_c - p)^{-s}, \quad p < p_c; \quad \Sigma = \infty, \quad p \geq p_c \quad (5.2-9)$$

μ et s sont des exposants critiques de transport.

Le cas du réseau présentant une transition métal-isolant est appelé Réseau aléatoire de résistances (*Random Resistor Network* : RRN). Le problème de diffusion associé est déjà ancien (de Gennes, 1976) dans lequel une particule est contrainte à diffuser sur un amas de percolation. Il est usuellement désigné comme le problème de la *fourmi dans un labyrinthe*.

Le cas du réseau présentant une transition métal-supraconducteur est appelé Réseau aléatoire supraconducteur (*Random Supraconductor Network* : RSN). Le problème de diffusion associé, dans lequel une particule diffuse normalement d'un amas de percolation à l'autre puis infiniment vite sur chaque amas, est usuellement désigné (humour de physicien !) comme le problème du *termite* sur un réseau désordonné.

Cas général

A partir de ces cas limites et en faisant l'hypothèse de l'existence de lois d'échelle, on peut déduire le comportement général pour un mélange de deux conductivités σ_1 et σ_2 finie (Straley, 1976). Le raccordement se fait au voisinage de p_c , là où le comportement critique joue un rôle.

On écrit que Σ dépend essentiellement du rapport σ_1/σ_2 et de $p - p_c$

$$\Sigma(p, \sigma_1, \sigma_2) \approx \sigma_1 f\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}, p - p_c\right) \quad (5.2-10)$$

ce qui est une hypothèse raisonnable. Puis on suppose l'existence d'une loi d'échelle, c'est-à-dire qu'il existe une grandeur sans dimension⁶ dépendant de σ_1/σ_2 et de $p - p_c$. Supposons que diviser le rapport σ_1/σ_2 par un facteur b , correspond à faire une dilatation de $(p - p_c)$ d'un facteur b^λ . Alors $(\sigma_2/\sigma_1)^\lambda (p - p_c)$ est une grandeur sans dimension et la conductivité Σ doit avoir la forme générale

$$\Sigma \approx \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^u g\left((p - p_c) \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^\lambda\right) \quad (5.2-11)$$

le préfacteur avec l'exposant u donnant le comportement d'échelle à $p = p_c$.

On écrit enfin que Σ est non singulier pour $p = p_c$ et on ajuste le comportement général aux comportements limites. Pour avoir les bonnes lois limites

⁶ C'est-à-dire ici invariante par dilatation.

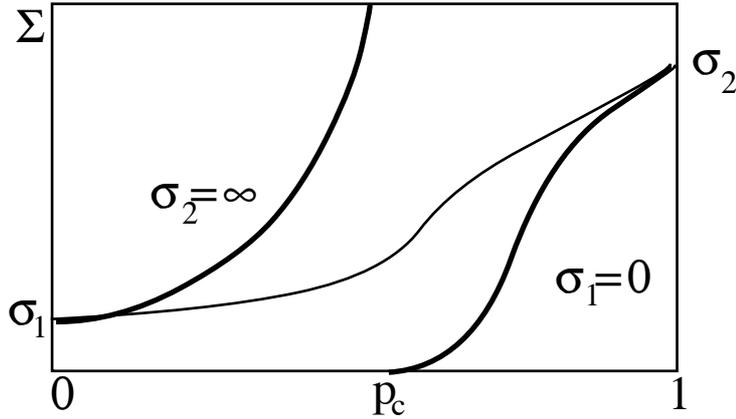


Fig. 5.2.1 Schéma de variation de la conductivité en fonction de la concentration p des liens les plus conducteurs du réseau ($\sigma_2 \gg \sigma_1$). La courbe $\sigma_1 = 0$ correspond à la transition isolant-métal, la courbe $\sigma_1 = \infty$ à la transition métal supraconducteur. La courbe intermédiaire représente le cas usuel de deux conductivités quelconques.

on écrit donc que pour

$$v > 0 \quad g(v) \propto v^\mu$$

et que pour

$$v < 0 \quad g(v) \propto v^{-s} \quad \text{de sorte que,}$$

i) si $p > p_c$ et $v \gg 0$,

$$\Sigma \approx \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{u + \lambda \mu} (p - p_c)^\mu \approx \sigma_2 (p - p_c)^\mu$$

doit être indépendant de σ_1 si bien que,

$$\lambda = \frac{1 - u}{\mu}$$

ii) si $p < p_c$, $v \ll 0$,

$$\Sigma \approx \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{u - \lambda s} (p - p_c)^{-s} \approx \sigma_1 (p - p_c)^{-s}$$

doit être indépendant de σ_1 si bien que,

$$\lambda = \frac{u}{s}$$

et donc en définitive,

$$\boxed{\Sigma \approx \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{\frac{s}{s + \mu}} g \left((p - p_c) \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{\frac{1}{s + \mu}} \right)} \quad (5.2-12)$$

Cette expression est très intéressante, car nous pourrions la généraliser au cas où les résistances élémentaires (liens du réseau désordonné) sont remplacées, après prolongement analytique, par des impédances complexes.

Cas particulier : au seuil de percolation $p = p_c$

$$\Sigma \approx (\sigma_1)^{\frac{\mu}{s+\mu}} (\sigma_2)^{\frac{s}{s+\mu}} \quad (5.2-13)$$

Enfin en dimension $d = 2$ la dualité entre les deux réseaux (Bergmann, dans Deutscher *et al.*, 1983, ch.13, voir également Clerc *et al.* 1990) donne $s = \mu$ et un résultat exact

$$\Sigma(p = p_c) = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} \quad (5.2-14)$$

Relation entre l'exposant μ et la dimension spectrale d_s

Considérons une marche aléatoire sur l'amas infini de percolation quand $p > p_c$. On observe deux régimes : à courte distance, le milieu apparaît fractal de dimension D . Ceci jusqu'à une distance égale en moyenne à la longueur de corrélation ξ ; la fonction de corrélation est en effet approximativement de la forme

$$g(r) \cong \frac{1}{r^{d-D}} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (5.2-15)$$

Ainsi quand $\langle R^2(t) \rangle < \xi^2$ (c'est-à-dire $t < t_\xi$) alors $\langle R^2(t) \rangle \propto t^{d_s/D}$.

Puis, aux temps longs, quand la distance de diffusion $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ est plus grande que ξ , le milieu apparaît homogène. Il existe alors un coefficient de diffusion \mathcal{D} indépendant du temps, mais ayant une dépendance en loi de puissance de $(p - p_c)$ dont nous allons déterminer l'exposant ρ ,

$$\langle R^2(t) \rangle \propto t \mathcal{D} \propto t (p - p_c)^\rho \quad (5.2-16)$$

en effectuant le raccordement des deux régimes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi^2 \propto (t_\xi)^{d_s/D} \propto t_\xi \cdot (p - p_c)^\rho \\ \text{avec } \xi^{-2} \propto (p - p_c)^{-2\nu} \end{array} \right.$$

Ecrivons l'identité des deux comportements au voisinage de p_c et exprimons t_ξ en fonction de $(p - p_c)$: on trouve

$$\frac{d_s}{D} = \frac{2\nu}{2\nu + \rho} \quad (5.2-17)$$

Introduisons maintenant la relation de Nernst-Einstein $\Sigma(p) \propto \mathcal{D}_o(p)$, où $\mathcal{D}_o(p)$ correspond à la diffusibilité moyennée sur tous les sites. Comme seules les particules placées sur l'amas infini contribueront à $\langle R^2 \rangle$ quand $t \rightarrow \infty$, il faut normaliser le coefficient de diffusion par la probabilité $P(p)$ que le point de départ appartienne à l'amas infini. Soit,

$$\mathcal{D}(p) = \frac{\mathcal{D}_o(p)}{P(p)} \propto \frac{\Sigma(p)}{P(p)}$$

$$\text{ou } (p - p_c)^\rho \propto (p - p_c)^{\mu - \beta} \text{ qui entraîne } \rho = \mu - \beta. \quad (5.2-18)$$

de sorte que l'on obtient, *dans le cas de la percolation*, la relation suivante entre μ et d_s ,

$$d_s = \frac{2(dv - \beta)}{\mu - \beta + 2v} = \frac{2D}{\mu/v + D + 2 - d} \quad (5.2-19)$$

On s'est très souvent posé la question de savoir si les exposants dynamiques étaient reliés aux exposants statiques (géométriques). En 1982, Alexander et Orbach ont fait la conjecture que dans la percolation $d_s = 4/3$ indépendant de d , ce qui impliquerait au moins pour la percolation une relation entre géométrie et dynamique *via* la relation $d_s = 2D/d_w$ (c'est-à-dire $d_w = (3/2)D$). Ce résultat est en effet exact pour $d \geq d_c = 6$ (la dimension critique pour laquelle le champ moyen est correct), et d_s reste dans les études numériques très proche de cette valeur $4/3$ quand $1 < d < 6$ (on obtiendrait ainsi $d_w = 2,84375$ en $d = 2$ à comparer à la valeur $2,87$ obtenue par simulation numérique). Mais le développement en perturbation en $\varepsilon = d_c - d$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) infirme cette conjecture car il donne $d_s = 4/3 + c\varepsilon + \dots$. En fait, il n'existe pas de preuve rigoureuse pour d entier (c'est-à-dire $\varepsilon = 1, 2, \dots$), et la confirmation numérique est délicate puisqu'une précision de l'ordre de 10^{-3} sur d_w est nécessaire.

TABLEAU VII — *Table de quelques exposants dynamiques de la percolation*

d	d_w	d_{ℓ_w}	d_s	μ/v	s/v
2	2,87	2,56	1,31	0,97	0,97
3	3,80	2,80	1,33	2,3	0,85

Dans la table ci-dessus, nous avons également indiqué les valeurs de l'exposant $d_{\ell_w} = d_w / d_{\min}$ qui est l'exposant des marches correspondant au plus court chemin ou distance chimique ℓ entre deux points (voir § 1.5.1 et Havlin 1987) :

$$\langle \ell(t) \rangle \propto \ell^{1/d_w} \quad (5.2-20)$$

D'autres problèmes physiques, très voisins du problème de la conduction, ont été étudiés dans un cadre semblable. C'est le cas :

- de la constante diélectrique d'un mélange isolant-métal ;
- du courant critique dans un supraconducteur dilué ;
- des modes de flexion d'une plaque ajourée près du seuil de percolation (voir par exemple Wu *et al.* 1987) ;
- de l'énergie de fracture d'un composite...

Nous examinerons plus en détail au § 5.2.3 le comportement diélectrique d'un milieu composite.

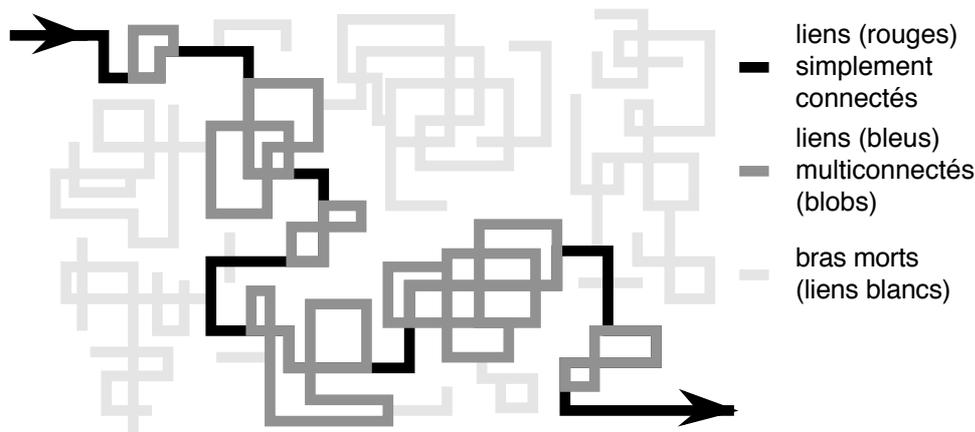


Fig. 5.2.2 Représentation schématique d'une région de taille L ($L < \xi$) d'un amas de percolation ($p > p_c$) parcouru par un courant (suivant les flèches). Les amas finis (non connectés) ne sont pas représentés. La notion de « lien rouge » est une notion relative qui dépend de la taille de la fenêtre choisie. Enfin ces liens, simplement connectés, disparaissent lorsque $L > \xi$ au profit de liens multiples connectés répartis de manière homogène.

Réseau aléatoire de résistances

Modèle de Coniglio-Stanley des amas percolants

Nous avons discuté plus haut le comportement critique de la conductivité lors de la transition métal-isolant d'un réseau aléatoire de résistances (formé de liens de résistances égales R). Si on veut connaître d'un peu plus près comment le courant se distribue dans le réseau, en particulier dans le cas où les liens ne peuvent supporter qu'un certain courant maximum, il est important de se faire une image de la connexion dans ce réseau. L'image que l'on peut se faire d'un amas de percolation proche du seuil est le suivant (voir aussi à la fin du § 3.1.1) : l'amas est composé d'une *épine dorsale* sur laquelle sont greffées des branches ne participant pas à la conduction parce que ce sont des bras morts (liens *blancs*) ; l'épine dorsale elle-même est décomposable en nouveaux sous-ensembles : liens *rouges*, tels que la coupure d'un seul lien rouge interrompt le courant dans le système (toute l'intensité se retrouve dans ces liens qui sont dits simplement connectés) et liens *bleus* qui sont multiconnectés et qui constituent ce que l'on appelle les « *blobs* » de l'amas infini. On trouve que dans un domaine de côté L , $1 \ll L \ll \xi$, le nombre de liens de chacune de ces catégories suit des lois de puissance (Coniglio 1981, 1982 ; Stanley & Coniglio, 1983 et références incluses),

$$\begin{aligned}
 N_{\text{rouge}} &\propto L^{D_{\text{red}}} \\
 N_{\text{bleu}} &\propto L^{D_B} \\
 N_{\text{blanc}} &\propto L^D
 \end{aligned}
 \tag{5.2-21}$$

On y observe les propriétés suivantes : les liens blancs, qui ne voient passer

aucun courant, représentent la (quasi) totalité de l'amas, leur dimension fractale est celle de l'amas infini D . Le sous-ensemble voyant passer du courant a comme dimension D_B (voir le § 3.1.1) ; les liens bleus y sont dominants et ont la même dimension D_B . Les liens rouges enfin forment un sous-ensemble très ténu mais très important. Ils n'existent (en moyenne) que pour des domaines de taille inférieure ou de l'ordre de ξ , la longueur de connectivité. Coniglio a montré (Coniglio, 1982) que les liens rouges avaient comme dimension $D_{red} = 1/\nu$, où ν est l'exposant de la longueur de corrélation en percolation.

En conséquence, si on craint des surtensions dans un milieu désordonné, plus on s'éloignera du seuil ($p > p_c$) plus le courant dans les liens rouges des domaines de taille ξ sera faible car le courant se répartit alors sur ces divers domaines.

Enfin, l'approche que nous venons de décrire annonce une structure multifractale du réseau aléatoire de résistances. La mesure multifractale à considérer est alors le courant dans chaque lien.

Mesure multifractale dans un réseau aléatoire de résistances

D'après ce que nous venons de voir, les liens « rouges » (simplement connectés) qui voient passer tout le courant, vont correspondre dans la distribution multifractale au sous-ensemble supportant la mesure maximum (l'intensité $I = I_{max}$), tandis que les liens « blancs » appartenant à des parties qui ne voient passer aucun courant correspondront à la mesure minimum ($I = 0$). Les liens multiconnectés présentent eux toute la gamme des courants entre ces deux extrêmes.

La distribution des courants dans le réseau (le courant maximum étant fixé, $I_{max} = 1$) est alors complètement définie par la connaissance des moments,

$$M_q^I \equiv \langle (I/I_{max})^q \rangle = \langle I^q \rangle = \sum_I n(I) I^q \quad (5.2-22)$$

La distribution des potentiels à courant fixé est identique (au facteur R^{-q} près) puisque sur chaque lien $V = RI$. On prendra les résistances des liens comme unité ($R = 1$). On peut également considérer ces distributions à potentiel total fixé ($V_{max} = 1$),

$$M_q^V \equiv \langle (V/V_{max})^q \rangle = \langle V^q \rangle = \sum_V n(V) V^q \quad (5.2-23)$$

Le comportement est alors différent car I_{max} et V_{max} sont liés par $I_{max} = G(L)V_{max}$, qui dépend de la taille de l'échantillon :

$$M_q^V = G^q M_q^I \quad (5.2-24)$$

Certains moments ont une interprétation simple : ainsi M_0 est le nombre moyen de liens de l'épine dorsale, M_1^I est la résistance moyenne (le courant total est imposé) et M_1^V la conductance moyenne (la tension totale est impo-

sée). En effet, la puissance moyenne dissipée par lien est $R\langle I^2 \rangle = \langle V^2 \rangle / R$, et on prend, pour simplifier, R et la tension ou le courant total unité. De même, on peut montrer que M_4 est relié à l'amplitude du bruit dans le réseau.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique peut de même être relié au moment d'ordre négatif, $q = -1$. En effet, si on considère l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux, il suit une loi de type loi d'Ohm reliant pression et vitesse d'écoulement. Si on injecte à la face d'entrée du poreux pendant un court instant un marqueur coloré (traceur), celui-ci va se disperser au cours du temps et la dispersion sera donnée par la moyenne $\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2$ où t est le temps de transit d'une particule colorée. Pour chaque canal (lien) ce temps est inversement proportionnel au courant I soit $tq \Leftrightarrow I^{-q}$. De plus, la probabilité pour une particule colorée de se présenter à l'entrée d'un canal est proportionnelle à I . De sorte que le moment $\langle t^q \rangle$ est équivalent au calcul de M_{1-q} . Par conséquent, la dispersion du traceur est reliée au calcul de M_{-1} .

D'après ce que nous savons du formalisme multifractal (section 1.6) les moments M_q suivent des lois de puissance de la taille relative ε des boules recouvrant l'ensemble multifractal. Comme précédemment (voir par exemple le § 1.4.1), on préfère varier la taille L du réseau et $\varepsilon = b/L$, b étant la longueur d'un lien. Ainsi,

$$M_q \left(\frac{b}{L} \right) \propto \left(\frac{b}{L} \right)^{-\tau(q)} = \left(\frac{b}{L} \right)^{(q-1)D_q} \quad (5.2-25)$$

Certaines valeurs de τ sont donc immédiatement reliées à des exposants connus. Les exposants τ^V à potentiel imposé et τ^I à courant imposé sont lié par la relation,

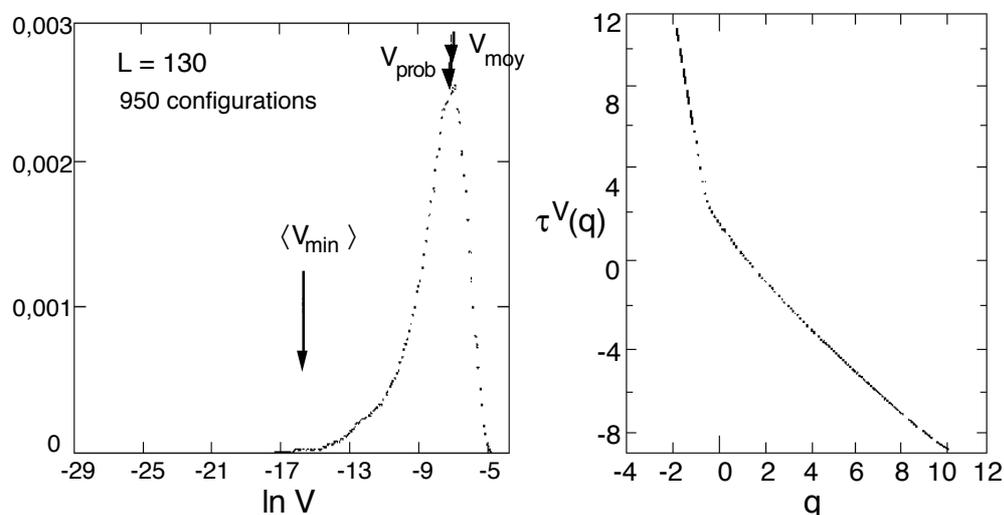


Fig. 5.2.3 Distribution des voltages dans un réseau aléatoire de résistances au seuil de percolation (figure de gauche). On a indiqué les positions du potentiel le plus probable et du potentiel moyen. La figure de droite représente $\tau^V(q)$. La région des forts voltages ($q \rightarrow \infty$) suit une loi d'échelle en gros en L^{-1} , celle des bas voltages est en $L^{-6,5}$ (de Arcangelis et al. 1986).

$$\tau^V(q) = \tau^I(q) - q\zeta \quad (5.2-26)$$

(On a utilisé l'équation 5.2-24 et le comportement d'échelle de G, § 5.2.1).

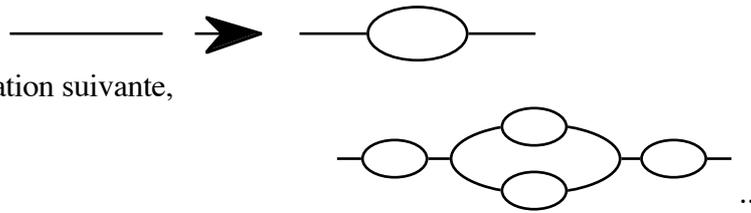
Les premières valeurs de τ sont ainsi :

$\tau(0) = D_B$ la dimension de l'épine dorsale ; $\tau^I(2) = \zeta$, l'exposant de la résistance (§ 5.2.1) ; $\tau^I(\infty) = 1/\nu$, la dimension de l'ensemble des liens rouges.

Le résultat des simulations numériques donnant la distribution des potentiels à potentiel imposé et de $\tau^V(q)$ est donné sur la figure 5.2.3 (de Arcangélis *et al.*, 1986)

**Modèles hiérarchiques
simulant la conduction sur l'amas infini naissant**

Comme il est difficile de faire des calculs analytiques sur l'amas infini de percolation et son épine dorsale, divers modèles approchés ont été étudiés afin de comprendre le comportement du transport dans les milieux désordonnés. C'est le cas du modèle hiérarchique de Mandelbrot-Given (1984, voir la figure 1.4.6) ou de de Arcangélis *et al.* (1986), dont le générateur est,



qui donne à l'itération suivante,

Ces modèles ont l'avantage, outre celui de permettre des calculs analytiques, de présenter une structure assez analogue à celle de l'épine dorsale de l'amas infini. « Blobs », liens rouges et liens bleus y sont présents et forment des sous-ensembles de dimension fractale calculable exactement.

Transport dans le cas de la percolation continue

La percolation continue, qui modélise un certain nombre de phénomènes physiques dans lesquels les vides ou les régions interdites sont approximativement des zones sphériques distribuées au hasard, présente des propriétés de transport (diffusion, conduction électrique, élasticité, perméabilité...) différentes de la percolation sur réseau discret ⁷.

Ceci tient au comportement particulier de la distribution de la « force » $g(\delta)$ (conductivité, constante de force élastique...) de chaque « lien » (fig. 5.2.4), où δ est l'épaisseur de matière entre deux vides. Halperin, Feng et Seng (1985) ont en effet montré qu'après application de la distribution aléatoire uniforme de vides sphériques sur un réseau de percolation aléatoire de liens (fig. 5.2.4b), la distribution des conductivités g suivait une loi de puissance :

$$p(g) \propto g^{-\alpha}$$

⁷ Alors que les exposants critiques géométriques sont les mêmes.

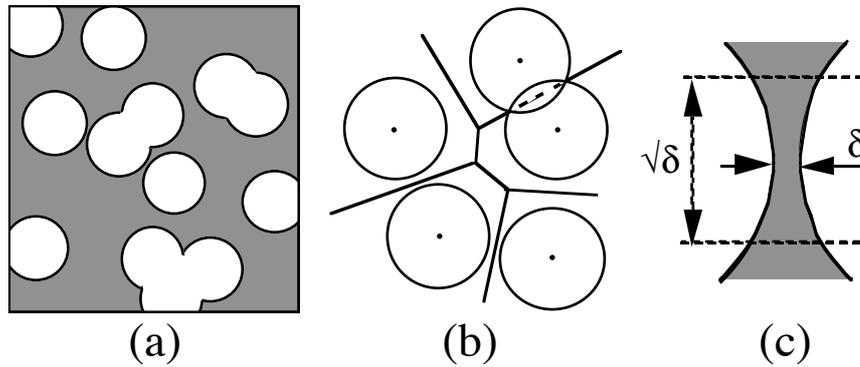


Fig. 5.2.4 Distribution aléatoire de vides dans un matériau. a) Modèle de percolation continue (ici $d = 2$) où la matière est représentée en grisé. b) Réseau associé de liens. c) Paramètre δ caractérisant la « force » d'un lien (sa conductivité, sa constante d'élasticité...).

Pour les petites valeurs de δ , qui seules jouent un rôle dans le comportement critique du transport au voisinage du seuil de percolation p_c , la « force » d'un lien varie en fonction de δ , comme $g(\delta) \propto \delta^m$ avec m donné par le tableau suivant,

« force »	$d = 2$	$d = 3$
diffusion.....	$m = 1/2$	$m = 3/2$
constante de force de flexion.....	$m = 5/2$	$m = 7/2$
perméabilité.....		$m = 7/2$

La distribution des g est alors donnée par $p(g) = h(\delta) (dg/d\delta)^{-1} \propto g^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1 - 1/m$, car la distribution des δ , $h(\delta) \rightarrow$ constante, quand $\delta \rightarrow 0$.

Si on considère ainsi la conductance du système, on trouve $\alpha = -1$ en $d = 2$ et $\alpha = 1/3$ en $d = 3$. La distribution $p(g)$ est singulière en dimension 3. La conductivité est donnée par (5.2-8) où μ dépend maintenant de α . Straley (1982) a donné des arguments pour un exposant $\mu(\alpha)$ tel que,

$$\mu(\alpha) = \min(\mu, \mu_1(\alpha))$$

avec $\mu_1(\alpha) = 1 + (d-2)\nu + \frac{\alpha}{1-\alpha}$
 μ est l'exposant usuel de la percolation sur réseau (§ 5.2.2), $\mu_1(\alpha)$ est l'exposant obtenu en considérant que la conductivité est limitée par les « liens rouges » (Fig. 5.2.2) du réseau aléatoire associé (Halperin *et al.*, 1985). On voit donc qu'il existe un changement de régime pour une valeur α_c définie par $\mu = \mu_1$. ($\alpha_c \cong 0,23$ en $d = 2$, $\alpha_c \cong 0,13$ en $d = 3$). Ces comportements ont été vérifiés numériquement par Bunde *et al.* (1986). Des expériences de conductivité et d'élasticité ont été faites par Benguigui (1986) sur des feuilles de cuivre, et par Lobb & Forrester (1987) sur des feuilles d'acier et de molybdène,⁸

⁸ Afin de minimiser les déformations plastiques (le cuivre ou l'aluminium sont davantage ductiles).

ajourées aléatoirement. Les exposants obtenus sont tout à fait en accord avec le modèle théorique. Ajoutons enfin que les exposants de diffusion en percolation continue sont sensibles à la manière dont la diffusion a lieu : une marche au hasard dont les pas sont de longueur fixée donne des exposants différents (Petersen *et al.*, 1989). On pourra également se reporter pour plus de détails à l'ouvrage de Bunde & Havlin, 1991.

5.2.3 Comportement diélectrique d'un milieu composite

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent ont une valeur plus générale. L'absence de singularité dans la loi d'échelle permet en effet de justifier leur prolongement analytique, et d'introduire des effets dépendant de la fréquence.

Par exemple si l'un des composants est un *diélectrique* ; le mélange d'un métal de conductivité σ_M et d'un diélectrique de constante diélectrique ϵ_I peut être étudié en introduisant la conductivité complexe de ce diélectrique,

$$\sigma_I = \frac{\epsilon_I \omega}{4\pi i} \quad (5.2-27)$$

Si on pose $z = \sigma_I / \sigma_M$, les résultats précédents s'appliquent en substituant $\sigma_1 / \sigma_2 \rightarrow \sigma_I / \sigma_M$, si $|z| \ll 1$, et $\sigma_1 / \sigma_2 \rightarrow \sigma_M / \sigma_I$, si $|z| \gg 1$. En particulier, la conductivité (complexe) du milieu a pour expression (Efros et Shklovskii, 1976 ; Bergmann et Imry, 1977),

$$\Sigma = \text{Re}(\Sigma) + \frac{\epsilon \omega}{4\pi i} \quad (5.2-28)$$

où, p_M étant la concentration du métal M,

$$\epsilon \propto \begin{cases} \epsilon_I |p_M - p_c|^{-s} & \text{lorsque } |z| \ll 1 \\ (\epsilon_I)^{\frac{\mu}{\mu+s}} \left(\frac{\sigma_M}{\omega}\right)^{\frac{s}{\mu+s}} & \text{lorsque } |z| \gg 1 \end{cases} \quad (5.2-29)$$

$$\text{Re}(\Sigma) \propto \begin{cases} \left. \begin{array}{l} \sigma_M (p_c - p_M)^{-s}, \quad p_M < p_c \\ \frac{\omega^2 \sigma_I^2}{\sigma_M} (p_M - p_c)^{-\mu-2s}, \quad p_M > p_c \end{array} \right\} & |z| \ll 1 \\ (\sigma_M)^{\frac{s}{\mu+s}} \left(\frac{\epsilon_I}{\omega}\right)^{\frac{\mu}{\mu+s}} & \text{lorsque } |z| \gg 1 \end{cases} \quad (5.2-30)$$

Il est clair que ce genre d'approche permet d'examiner le comportement général d'un réseau d'impédances. Une propriété intéressante est attachée à l'angle de pertes δ . L'angle de pertes est lié au déphasage entre partie réelle et partie imaginaire de la conductivité par la relation $\text{tg } \delta = \text{Re}(\Sigma) / \text{Im}\{\Sigma\}$. En

considérant les lois d'échelle, on peut constater que l'angle de pertes tend vers une valeur universelle δ_c au seuil de percolation, lorsque la fréquence tend vers zéro (voir l'article de revue, Clerc *et al.* 1990) :

$$\delta_c = (\pi/2) s/(s + \mu) \quad (p = p_c, \omega \rightarrow 0) \quad (5.2-31)$$

Les expériences sur des mélanges de poudres (sphères de verre argentées et non argentées) sont en accord avec ces comportements.

La relation conduisant à la valeur universelle de l'angle de pertes se déduit aisément de la forme générale suggérée par Webman *et al.* (1975), Efros & Skolovskii (1976) et Straley (1976, 1977), qui est le prolongement dans le plan complexe de la forme (5.2-12). Elle peut s'écrire⁹ :

$$\Sigma(p, \omega) = (R_0)^{-1} |p - p_c|^\mu \Phi_{\pm} \left(\frac{i\omega}{\omega_0} |p - p_c|^{-(s + \mu)} \right) \quad (5.2-32)$$

où Φ_{\pm} sont les fonctions d'échelle au-dessus et au-dessous du seuil de percolation.

5.2.4 Réponse des systèmes viscoélastiques

La percolation a été également très utilisée pour décrire les processus de gélification. Nous allons ici préciser un peu cette idée, dont nous avons déjà dit quelques mots au § 2.8.1, et son application à la mécanique des gels.

Les premières études sur la gélification qui aient conduit à une description statistique de la transition sol-gel sont dues à Flory en 1941 (voir Flory, 1971). Il s'agit d'une approche en champ moyen, où l'approche est du type « arbre de Cayley », que nous avons détaillée au § 3.1.1. En 1976, de Gennes et Stauffer ont proposé de remplacer cette description par une approche percolative (voir de Gennes, 1979, et Stauffer *et al.*, 1982).

Nous avons vu plus haut à propos de la formation des aérogels (§ 5.1.4) un exemple de gélification chimique par *polycondensation* ; dans ce cas, la polymérisation se fait avec élimination d'une petite molécule (d'eau pour les aérogels de silice). D'une manière générale des monomères bi-, tri-, ou quadri-fonctionnels permettent de bâtir des réseaux mono- ($f = 2$), bi- ou tri- ($f > 2$) dimensionnels. D'autres processus sont également possible comme la *vulcanisation* où des ponts se forment progressivement entre de longues chaînes de polymères, ou la *polymérisation additive* dans laquelle des doubles ou triples liaisons s'ouvrent pour permettre l'accrochage de nouveaux groupements.

L'approche dynamique précédente peut donc très naturellement s'appliquer aux propriétés mécaniques des transitions sol-gel, si on adopte l'image percolative. Les propriétés rhéologiques d'un système viscoélastique sont en

⁹ La variable dans la fonction Φ_{\pm} étant sans dimension, il existe une certaine liberté d'écriture de cette fonction, ce qui explique l'existence de plusieurs formes (équivalentes !) pour la conductivité Σ .

effet caractérisées par la viscosité dynamique¹⁰ μ et par le module complexe de cisaillement $G = G' + iG''$. La partie réelle G' ($\omega = 0$) est le module élastique E du milieu, tandis que sa partie imaginaire G'' représentant la dissipation est liée à la viscosité par la relation,¹¹ $G'' = \mu \omega$, relation analogue à celle reliant (§ 5.2.3) la partie imaginaire de Σ à la constante diélectrique ϵ . L'expression générale de G s'écrit de manière identique à celle de Σ :

$$G(p, \omega) = G_0 \Phi_{\pm} \left(\frac{i\omega}{\Omega_0} \right) \quad (5.2-33)$$

avec $G_0 \propto |p - p_c|^\mu$; $\Omega_0 = \omega_0 |p - p_c|^{(s + \mu)}$

A basse fréquence, $\omega \ll \Omega_0$, le début du développement de Φ s'écrit,

- avant la formation du gel, ($p < p_c$),

$$\Phi_{-}(i\omega/\Omega_0) \cong B_{-} \cdot (i\omega/\Omega_0) + C_{-} \cdot (i\omega/\Omega_0)^2 + \dots$$

- après la formation du gel, ($p > p_c$),

$$\Phi_{+}(i\omega/\Omega_0) \cong A_{+} + B_{+} \cdot (i\omega/\Omega_0) + \dots$$

A haute fréquence, $\omega \gg \Omega_0$,

$$\Phi_{\pm}(i\omega/\Omega_0) \propto (i\omega/\Omega_0)^\Delta \text{ avec } \Delta = \mu/(s + \mu)$$

Ces expressions permettent de déterminer les comportements de E et de μ à fréquence nulle. Enfin, comme dans le paragraphe précédent l'angle de pertes *au seuil* tend vers une valeur universelle quand la fréquence tend vers zéro : $G''/G' \rightarrow \text{tg}(\Delta\pi/2)$; il dépend d'ailleurs relativement peu de ω .

Dans le cas des *gels chimiques*, la cinétique de réaction est à peu près constante et ne présente pas de discontinuité au seuil de gélification, on peut faire une correspondance linéaire entre le temps t qui s'écoule à partir du moment de la préparation du sol et sa gélification (la cinétique dépendant de la température, le système doit être convenablement thermalisé¹²). Dans le modèle percolatif on a donc la correspondance $t \Leftrightarrow p$. La gélification apparaît au temps t_g (temps de gel) pour une concentration p_c de liaisons chimiques. La viscosité croît au fur et à mesure que l'on s'approche de t_g où elle diverge suivant une loi dont on conjecture (en accord avec ce qui précède) qu'elle a la forme,

$$\mu \propto (t_g - t)^{-s} \quad (5.2-34)$$

tandis que le module d'élasticité E , qui était nul jusqu'à t_g devient positif avec une loi de la forme,

$$E \propto (t - t_g)^\mu \quad (5.2-35)$$

¹⁰ La viscosité est parfois notée η .

¹¹ On peut comparer cette relation à celle de la conductivité complexe (§ 5.2.3) en faisant le changement $\epsilon/4\pi \Leftrightarrow \mu$.

¹² Par exemple une résine époxy (comme l'*araldite*) durcit en 24 heures à 20°C, en 3 à 4 heures à 40°C et en 45 mn à 80°C.

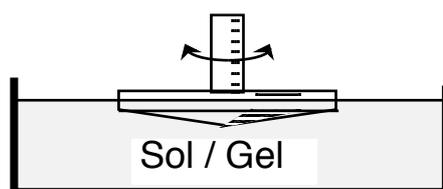
Ce type de comportement a bien été observé par Gauthier-Manuel *et al.* (1984), la valeur obtenue pour μ est voisine de 1,9.

Dans le cas des *gels physiques*, la densité de pontage entre les chaînes est fixée par la température ou par la concentration d'ions provoquant la réticulation. Le système est à l'équilibre et le paramètre pertinent est la concentration de liens entre chaînes. Des expériences assez précises ont été faites sur des biopolymères très communs, les pectines (Axelos & Kolb, 1990), dans lesquels la concentration des pontages est liée à la concentration d'ions Ca^{++} provoquant la réticulation. Le modèle est encore un modèle de percolation.

Expérimentalement, on mesure le couple et le déphasage provenant de la réaction du gel (ou du sol) à un cône maintenu en oscillation forcée de petite amplitude. Le gel est soumis à un cisaillement $\gamma(t)$, et le paramètre important est le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, qui a la dimension d'une fréquence. On peut donc s'attendre à un comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la forme,

$$\mu(p, \dot{\gamma}) = \mu_0 \Psi_{\pm} \left(\frac{i \dot{\gamma}}{\dot{\Gamma}_0} \right) \quad (5.2-36)$$

$$\mu_0 \propto |p - p_c|^\mu; \quad \dot{\Gamma}_0 = \dot{\gamma}_0 |p - p_c|^{(s + \mu)}$$



Les mesures expérimentales ont donné dans le cas des pectines, $s \cong 0,82$ et $\mu \cong 1,93$, en accord avec un modèle de percolation scalaire (c'est-à-dire de percolation avec un modèle de vibration scalaire ou entropique). Ceci peut se comprendre dans le cas des gels physiques où l'élasticité des chaînes entre deux pontages est de nature entropique.

Gels présentant une élasticité tensorielle

Ces valeurs des exposants en accord avec un modèle de percolation avec élasticité scalaire ne sont pas obtenues pour tous les gels : ainsi pour les résines époxy on a trouvé $s \cong 1,4$, pour des polyesters branchés $s > 1,3$, pour la gélatine $s = 1,48$; ces valeurs sont incompatibles avec le modèle précédent.

Le modèle peut être en défaut pour deux raisons : la structure du gel n'est pas décrite par un modèle de percolation. Ainsi, pour les aérogels, des architectures hiérarchiques ont été proposées (Maynard, 1989). La seconde raison peut être dans l'origine non entropique de l'élasticité. Ceci se comprend bien pour les aérogels par exemple, où le fluide remplissant est l'air, et donc où on peut s'attendre à une rigidité à la flexion et à la compression. C'est bien

ce qui a été observé par Vacher *et al.* (1990) (voir le § 5.1.4 et la transition phonons-fractons). La relation entre la dimension spectrale d_s et l'exposant μ du module élastique n'est pas bien claire, bien qu'il existe une telle relation dans le cas de la percolation (voir le. § 5.2.2),

$$d_s = \frac{2(d\nu - \beta)}{\mu - \beta + 2\nu} = \frac{2D}{\mu/\nu + D + 2 - d} \quad (5.2-37)$$

D'autre part les dimensions spectrales mesurées sur les aérogels concernent la zone de croissance fractale (agrégation limitée par réaction) entre 10 Å et 100-300 Å ; tandis que les propriétés viscoélastiques (s , μ) sont mesurées sur le gel en solution. Elles concernent *a priori* des distances supérieures à la taille des amas fractals (1 000 Å au cm).

Pour la gélification de la silice, Gauthier-Manuel *et al.*(1987) trouvent $\mu \cong 3$, valeur en désaccord avec la percolation scalaire et plus proche du modèle de Kantor & Webman (1984) pour lequel $\mu = 3,6$, ou de celui de Martin (1986) pour lequel $\mu = 2,67$ ou même du modèle classique pour lequel $\mu = 3$.

Ajoutons pour finir que dans les gels chimiques nous avons considéré des structures percolatives bâties à partir d'entités élémentaires (fig. 3.5.3) dont la croissance, en général limitée par réaction, constitue l'étape préliminaire de la gélification. Or ces entités élémentaires ne peuvent pas être considérées strictement comme des objets indéformables et immobiles. La description par un modèle de percolation peut donc, comme l'a suggéré Guyon, être associée à des effets dus à des rotations, déformations et relaxations de ces entités elles-mêmes fractales et plongées dans un fluide (*sol*) visqueux.

Il est donc encore prématuré de tirer des conclusions définitives sur les structures des gels et sur leurs propriétés élastiques.

5.3 Echanges aux interfaces

De nombreux processus naturels ou industriels ont leur siège à une interface entre deux milieux. Ceci est particulièrement important dans les systèmes vivants : le sang échange avec l'air qui nous entoure oxygène et gaz carbonique ; les racines des arbres drainent l'eau et les sels minéraux du sol en sélectionnant ceux qui leur sont nécessaires. Les processus industriels font eux aussi intervenir très largement les processus aux interfaces. Dans une batterie, la charge et la décharge font intervenir des réactions électrochimiques à l'interface entre un électrolyte et une électrode. De même, les réactions en catalyse hétérogène se font à la surface d'un catalyseur (les produits de la réaction étant alors d'un même côté de l'interface).

Si la réaction à l'interface concerne un grand flux de matière, l'efficacité

d'une telle réaction sera d'autant plus grande que la surface siège de la réaction sera plus grande. D'autre part, pour des raisons d'encombrement, mais surtout de rapidité de transport le volume occupé par l'interface a intérêt à être le plus réduit possible. La maximisation du rapport surface/volume conduit tout naturellement à des structures fractales, ou plus précisément à des structures poreuses ou à des structures en arbre (pour optimiser également les écoulements des fluides réagissant).

Le problème qui se pose avec les interfaces fractales est alors le suivant : connaissant la géométrie fractale d'une interface que peut-on dire des propriétés de transfert au travers de cette interface ?

Le cas des électrodes a fait l'objet d'un certain nombre d'études récentes à la suite des expériences de Le Méhauté & Crépy de 1983 (voir Sapoval dans *Fractals in Disordered Systems*, 1991, pour une revue sur le sujet, ainsi que la discussions des diverses expériences par Rammelt & Reinhard, 1990), mais il reste encore très incompris. Très souvent on observe, tout en restant dans un régime de réponse linéaire, un comportement singulier de l'impédance qui suit une loi de puissance aux basses fréquences avec un exposant η non trivial,

$$Z \propto (i\omega)^{-\eta} \quad (5.3-1)$$

Ce comportement est appelé d'angle de phase constant (*Constant Phase Angle* ou CPA).

Dans ce problème de transfert au travers d'électrodes un certain nombre de points ont cependant été éclaircis :

- La réponse en fréquence d'une électrode fractale dépend de son régime électrochimique.
- Dans le régime limité par diffusion, l'impédance de l'électrode dépend très directement de sa dimension de Bouligand-Minkowski (§1.3.1).
- Dans le régime bloquant, la réponse de l'électrode présente un comportement d'angle de phase constant (CPA) que l'on a su relier à la géométrie dans certains cas particuliers. Il n'y a pour l'instant pas de description générale du phénomène.
- La réponse macroscopique d'une électrode fractale n'est pas proportionnelle aux coefficients de transport microscopiques, mais à des lois de puissance de ces paramètres. Ceci peut notamment induire des erreurs d'interprétation dans les déterminations de processus aux interfaces.
- Il y a enfin une correspondance exacte entre la réponse électrique en courant continu d'une électrode, la réponse diffusive d'une membrane et le rendement en état stationnaire d'un catalyseur hétérogène ayant la même géométrie.

Examinons tout d'abord le rôle des interfaces dans une batterie, formée d'électrodes séparées par un électrolyte.

Une cellule électrolytique constituée d'une électrode plane de surface S , peut être considérée comme équivalente à un circuit formé d'une capacité $C =$

γS , où γ est la capacitance spécifique de la surface,¹³ en parallèle avec la résistance faradique R_f . Cet ensemble est en série avec la résistance R_e de l'électrolyte. La résistance faradique est proportionnelle à l'inverse r du taux de transfert électrochimique¹⁴ à l'interface et inversement proportionnelle à cette surface ($R_e = r/S$). Deux cas limites peuvent être examinés. S'il n'y a pas de transfert électrochimique à l'interface, la résistance faradique est infinie, et l'électrode est dite *bloquante* ou *idéalement polarisable*. Dans le cas contraire, il peut se faire que le *transfert soit limité par la cinétique de diffusion* des ions dans l'électrolyte.

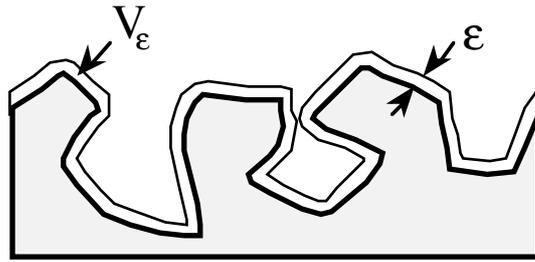


Fig. 5.3.1 Dimension de Bouligand-Minkowski externe associée à une interface. La dimension est définie par $D = \Delta_{ext}(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (d - \log V_{\varepsilon}) / \log \varepsilon$, V_{ε} étant le volume d'une couche d'épaisseur ε couvrant la surface externe.

5.3.1 Le régime limité par diffusion

Dans ce cas, pour une électrode plane en régime alternatif de pulsation ω , la concentration des ions au voisinage de l'électrode varie localement autour d'une concentration c_0 ; leur variation est régie par une loi de diffusion de coefficient de diffusion \mathcal{D} , et on peut facilement montrer (Sapoval *et al.* 1988) que la région de concentration oscillante s'étend sur une couche de diffusion d'épaisseur $\Lambda_{\mathcal{D}} \equiv (\mathcal{D}/\omega)^{1/2}$. Le nombre d'ions traversant la surface est proportionnel au volume $V(\Lambda_{\mathcal{D}})$ occupé par cette couche de diffusion. On peut alors montrer que l'admittance de diffusion de l'électrode est de la forme $\omega c_0 V(\Lambda_{\mathcal{D}})$, où c_0 est une capacitance par unité de volume ou capacitance diffusive spécifique. c_0 est un paramètre dépendant des concentrations ioniques.

Supposons maintenant que l'électrode soit rugueuse et que l'on puisse lui associer une dimension fractale D . La mesure $V(\Lambda_{\mathcal{D}})$ est alors précisément la mesure de Bouligand-Minkowski *extérieure* de cette surface fractale (§1.3.1) :

$$V(\Lambda_{\mathcal{D}}) = S^{D/2} (\Lambda_{\mathcal{D}})^{3-D}, \quad (5.3-2)$$

de sorte que l'admittance de l'interface fractale s'écrit,

¹³ Cette capacitance provient de l'accumulation de charge de part et d'autre de la surface. Elle est évidemment définie pour un petit élément plan de surface unité.

¹⁴ Comme par exemple pour une réaction rédox du type, $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$Y_D \propto c_0 S^{D/2} D^{(3-D)/2} \omega^{(D-1)/2} \quad (5.3-3)$$

Cette forme d'admittance présente bien une structure CPA de la forme,

$$Y_D \propto (i\omega)^\eta \quad \text{avec } \eta = (D-1)/2. \quad (5.3-4)$$

En régime diffusif une électrode fractale présente donc un comportement d'angle de phase constant. Bien sûr, la réciproque n'est pas vraie et d'autres origines ont été également proposées pour ce comportement CPA.

5.3.2 Réponse d'une électrode bloquante

L'électrode bloquante a une résistance faradique infinie, de sorte qu'aucun courant continu ne peut traverser l'électrode. La cellule électrolytique est équivalente à une capacité de surface en série avec une résistance de l'électrolyte. Il y a donc deux paramètres physiques de base dans le système, une capacité spécifique de surface γ et la résistivité ρ de l'électrolyte.

Ce couple de paramètres entraîne l'existence d'une longueur naturelle pour le système :

$$\Lambda(\omega) = (\rho\gamma\omega)^{-1} \quad (5.3-5)$$

Cette longueur représente le côté d'un cube d'électrolyte limité par une électrode plane sur une face et dont le volume a une résistance ρ/Λ égale à l'impédance capacitive de l'électrode $1/\omega\gamma\Lambda^2$. Si l'on postule que cette longueur Λ est la seule longueur du problème (ce qui n'est parfois pas le cas (Meakin & Sapoval, 1991)), on peut écrire la forme générale d'une admittance Y d'un régime fractal présentant un comportement CPA. L étant la dimension de la cellule, Y ne dépend alors que de L/Λ soit :

$$Y = f(L/\Lambda) \propto (i\omega)^\eta \quad \text{ou par conséquent } Y \propto (L/\Lambda)^\eta$$

De plus, il existe une fréquence de coupure atteinte lorsque $\Lambda > L$. Aux fréquences plus basses que cette fréquence de coupure, Y est de l'ordre de L/ρ , si bien que l'on peut écrire dans le régime fractal,

$$Y \propto (L/\rho) (L/\Lambda)^\eta \propto L^{1+\eta} \rho^{\eta-1} (\gamma\omega)^\eta \quad (5.3-6)$$

Ainsi, fait remarquable, la réponse d'une telle électrode n'est pas une fonction linéaire de la surface de la cellule. Cette forme est en accord avec un résultat exact obtenu sur une électrode de Sierpinski (Sapoval *et al.*, 1988). Elle a été également vérifiée expérimentalement (Chassaing *et al.* 1990) pour des électrodes ramifiées. Dans d'autres cas, Meakin & Sapoval (1991) ont montré pour toute une série d'électrodes autosimilaires ramifiées à *deux dimensions* que l'exposant η était relié à la dimension fractale par $\eta = 1/D$, expression déjà postulée par Le Méhauté & Crépy en 1983. L'impédance Y est alors proportionnelle à L^{D_1} , où D_1 ($D_1 = 1$ en $d = 2$) est la dimension d'information.

Cas de la réponse linéaire en courant continu

Si on examine la réponse en continu d'une surface présentant une résistance d'échange r . A cause des propriétés d'invariance, on voit qu'il suffit de remplacer $\gamma\omega$ par r^{-1} dans l'expression de l'admittance soit,

$$Y_c \propto L^{1+\eta} \rho^{\eta-1} r^{-\eta} \quad (5.3-7)$$

Cas des membranes et de la catalyse fractale

Il est intéressant de remarquer que les propriétés précédentes ont une portée générale, et qu'elles peuvent s'appliquer de manière très analogues à des systèmes régis par des lois du même type. Il en est ainsi de la diffusion d'espèces chimiques au travers de membranes, ou de la catalyse hétérogène sur un catalyseur fractal. On peut dans certains cas prédire une correspondance entre ordre de réaction et dimension de réaction (Sapoval, 1991).

5.4 Cinétique de réaction dans les milieux fractals

La cinétique chimique limitée par la diffusion d'une réaction bimoléculaire du type,



entre deux espèces chimiques A et B, où les A diffusent tandis que les B restent immobiles, satisfait en milieu homogène une équation d'évolution,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B] \quad (5.4-2)$$

où k est la constante de réaction et $[A]$ la concentration de A. Smoluchowski a montré en 1917 qu'en dimension 3, k est indépendant du temps et est proportionnel à la constante microscopique de diffusion, \mathcal{D} , de l'espèce A. Plus précisément, pour un modèle sur réseau, k est proportionnel à l'efficacité d'un marcheur au hasard sur le réseau, c'est-à-dire à la dérivée par rapport au temps du nombre moyen de sites distincts $S(t)$ visités par A précédemment défini au § 5.1.3,

$$k \approx \frac{dS}{dt} \quad (5.4-3)$$

Cette équation n'est rigoureuse strictement qu'à basse concentration de B ($[B] \rightarrow 0$), mais s'avère cependant assez correcte pour des concentrations réalistes. Ces équations ont été généralisées dans le cas où les deux espèces A et B diffusent, et en particulier dans le cas de la réaction homo-bimoléculaire,



dont l'équation cinétique s'écrit,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad (5.4-5)$$

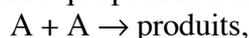
Si la réaction est alimentée en A de manière à maintenir un état stationnaire,

le taux R de production de réactant s'écrit,

$$R = k [A]^2 \quad (5.4-6)$$

lorsque le coefficient k est indépendant du temps. C'est le cas en dimension $d = 3$ où $S(t) = a t$ (pour t assez grand, voir le § 5.1.3).

La cinétique hétérogène se produisant dans une structure fractale diffère profondément de la cinétique homogène. Kopelman et ses collaborateurs (Kopelman, 1986), ont montré que pour la réaction élémentaire,



le taux de la réaction *limitée par diffusion* est,

$$k = k_0 t^{-h} [A]^2, \quad (t \geq 1) \quad (5.4-7)$$

avec,

$$h = 1 - d_s/2, \quad \text{si } d_s \leq 2 \quad (5.4-8a)$$

$$h = 0 \quad \text{si } d_s > 2 \quad (5.4-8b)$$

expressions aisément obtenues à partir des équations (5.1-23 & 24) et des remarques précédentes (d_s est la dimension spectrale).

Si la réaction est alimentée en A de manière à maintenir un état stationnaire, le taux R de production de réactant s'écrit maintenant,

$$R = k_0 [A]^X \quad (5.4-9)$$

L'ordre X de la réaction n'est alors plus égal à deux mais à

$$X = 1 + \frac{2}{d_s} = \frac{2-h}{1-h} \quad (5.4-10)$$

Pour une structure d'amas de percolation ($d = 3$), $h \approx 0,33$, et $X \approx 2,5$. Pour une « poussière » fractale dont la dimension spectrale $0 < d_s < 1$, l'ordre de la réaction devient supérieur à 3.

On constate donc une intercorrélation entre énergie et géométrie dans la structure hétérogène, conduisant à une cinétique de type fractal.

Ces résultats, obtenus par des considérations d'invariance d'échelle, sont en bon accord avec les simulations numériques et avec l'expérience. Cette cinétique s'applique entre autre aux expériences de fusion d'excitations dans des membranes poreuses, des films et des verres de polymères.

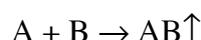
Des expériences ont été menées sur des mélanges isotopiques de naphthalène cristallisé par Kopelman et ses collaborateurs aux Etats-Unis, et par Evesque & Duran en France. L'alliage de $C_{10}H_{18}$ et de $C_{10}D_{18}$ présentant un désordre aléatoire substitutionnel est tel que les excitations restent localisées sur les amas de naphthalène à des températures de 2°K. Si on considère les excitons triplets, pour lesquels la réaction est,



le seuil effectif de percolation sur les amas de naphthalène est d'environ 8 % en fraction molaire (correspondant à une connection sur les 4 premiers voisins d'un réseau carré). Dans l'expérience, on sépare la phosphorescence (transition triplet excité \rightarrow singulet fondamental), proportionnelle à la concen-

tration $[A]$ d'excitons, et la fluorescence (transition singulet excité \rightarrow singulet fondamental) qui est elle proportionnelle au taux d'annihilation $d[A]/dt$. La pente mesurée est $h = 0,35 \pm 0,03$ en accord avec les résultats du modèle de percolation¹⁵ : le désordre est ici essentiellement d'origine géométrique. Des expériences à 6 °K de fusion d'excitons triplet dans du naphthalène inclus dans un verre poreux de Vycor, donne par contre une valeur de h plus grande, $h \cong 0,44$, la structure du Vycor étant très différente d'une structure de percolation, mais également il se superpose au désordre géométrique un désordre énergétique.

Une autre manifestation de ces cinétiques fractales de réaction est l'apparition spontanée d'une ségrégation (effet Zeldovich) des espèces A et B dans les réactions hétéro-bimoléculaires du type,



Ce phénomène est également lié au fait que l'évolution future dépend de l'histoire passée, et en particulier des conditions initiales :

i) la dépendance du passé apparaît dans le taux $k = k_0 t^{-h} [A]^2$, qui montre qu'à égalité de concentration $[A]$, deux échantillons ont des taux de réaction différents si les temps écoulés depuis le début ($t = 1$) des deux réactions sont différents (on suppose qu'à l'instant initial, les distributions sont aléatoires, et que $k_0 \equiv k_0^r$ est le même). Cet effet est bien sûr lié au fait que la distribution ne reste pas aléatoire et qu'une ségrégation dépendante du temps s'instaure.

ii) dans l'état stationnaire même, un ordre est présent. Considérons par exemple une réaction photochimique sur une structure désordonnée. Si l'espèce réagissante A est produite par une impulsion laser, on peut considérer que sa distribution initiale est aléatoire $k_0 \equiv k_0^r$. Si maintenant on considère l'état stationnaire obtenu en éclairant l'échantillon de manière permanente, un ordre partiel s'est instauré (bien que l'apport en A soit aléatoirement distribué) ; la constante k_0 est changée, $k_0 \equiv k_0^{ss}$ (à égale concentration initiale) et un critère empirique simple de l'ordre partiel est alors donné par le rapport $F = k_0^r / k_0^{ss}$.

Ces cinétiques de réactions hétérogènes peuvent se rencontrer aussi bien en chimie, biologie, géologie ou physique de l'état solide, qu'en astrophysique ou sciences de l'atmosphère. Ainsi, l'origine des séparations de charges dans les colloïdes et les nuages peut être attribuée à de la *ségrégation réactive*.

¹⁵ Il faut en principe moyenner la diffusion sur l'amas infini (fractal à toutes les échelles au seuil), et sur les amas finis, ce qui fournit deux contributions dont l'exposant est différent.