N° d'ordre : 123 - 2009 Année 2009

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Université Claude Bernard Lyon 1
École doctorale de Physique et d'Astrophysique
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat
(arrêté du 7 août 2006)
Spécialité : Physique

soutenue le vendredi 11 septembre 2009 par

Laure PETIT

Processus dynamiques au sein de matériaux vitreux mous

Devant le jury formé de :

Sébastien MANNEVILLE	Président du jury
Luca CIPELLETTI	Rapporteur
Annie COLIN	Rapporteur
Lydéric BOCQUET	Directeur de thèse
Catherine BARENTIN	Coencadrante, membre invité
Jean COLOMBANI	Coencadrant, membre invité

Un grand merci

Les remerciements, quelle délicate tache : dire plein de mercis, sans (trop) faire une longue énumération monotone façon liste des courses, tout en évitant de sombrer dans l'hyperémotivité façon comédienne en herbe recevant un César. Et surtout n'oublier personne. De toute façon, *"C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite. Un plein effort est une pleine victoire."* [1] [2] donc je me lance.

J'adresse tout d'abord un grand merci à tous les membres de mon jury de thèse, pour lesquels j'ai beaucoup de respect : merci à Sébastien Manneville d'avoir présidé le jury de soutenance, et de m'avoir consacré du temps et de l'intérêt pendant ma thèse. Merci à Annie Colin et Luca Cipelletti d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit : leurs avis extérieurs sur mon travail de thèse furent très intéressants. Je sais gré à Lydéric d'avoir accepté de se lancer dans cette thèse avec moi : c'est un immense honneur d'avoir pu travailler avec quelqu'un d'aussi talentueux et renommé, et en plus très humain. Enfin, je remercie chaleureusement mes deux encadrants sur le terrain : Catherine Barentin et Jean Colombani ; leur soutien, leurs compétences et leur gentillesse furent pour moi très importants, ils savent tout ce que je leur dois, bien au-delà du cadre professionnel.

Merci à toutes les personnes du LPMCN qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ces trois années : Alain Perez et Jean-Louis Barrat, directeurs successifs du LPMCN, Christelle Machebœuf et Geneviève Carasco pour toute leur aide concernant la partie administrative. Je remercie également Michel pour les aides techniques, Hervé pour toutes ses idées, ses pièces merveilleuses et ses blagues, Pierre pour la collaboration sur les ascensions capillaires et toutes les discussions que nous avons pu avoir, Christophe pour toutes ses idées et suggestions, Agnès pour ses superbes images AFM, en plus de son extraordinaire bonne humeur. Merci à tous les collègues avec qui il m'a été possible de passer de bons moments, notamment dans l'équipe liquides et interfaces. Merci plus particulièrement à mes voisins de bureau pour leur compagnie : Abbas, Alejandro, Christian, Cyril (merci pour toutes nos discussions très enrichissantes) et Ludivine (merci pour tous nos papotages de filles). Je ne pouvais pas ne pas consacrer quelques mots rien que pour Jérémie, qui a joué un grand rôle (personnellement et professionnellement) et qui restera

1. Gandhi, dans les Lettres à l'Âshram
2. Ça fait toujours bien de caser quelques citations ...

toujours un ami cher. Un autre immense merci à Cyrille pour toutes ses aides pendant ma thèse, et surtout pendant ma rédaction, pour sa culture artistique et sa compagnie à de nombreux concerts.

Je remercie tous mes amis qui m'ont permis de passer des bons moments de détente : mes amis de Lyon, les corrompus, Steph et Tom Tom. Un immense merci à Mathieu qui comptera toujours. Merci aussi François pour m'avoir permis de me défouler chaque semaine et d'avoir tant pu apprendre en musique et en batterie.

Une petite pensée pour ceux qui m'ont transmis la passion des sciences, et notamment de la rhéologie, domaine qui m'amusera et m'étonnera toujours (à ce propos : *"Les montagnes s'écoulèrent de devant l'Éternel"* [3]). Parmi eux mes parents, que je remercie infiniment pour tout. Merci aussi à Cécile, Arnaud et mes grands-parents.

Enfin, merci à Patoche, Bob l'éponge et tous mes autres compagnons que je qualifierais de virtuels, à qui j'ai pu aisément faire part de mes idées et mes soucis *"Like my mom always said : 'If you can't think of anything to say something nice about someone, don't blow your nose into your hand.'"* [4].

Merci à tous ceux qui m'ont supportée ...

3. La Prophétesse Débora (éponyme du nombre sans dimension utilisé en physique), dans la Bible (Livre des juges, Chapitre V), illustrant le fait que tous les matériaux coulent si on les observe sur des temps suffisamment longs.

4. Patrick l'étoile de mer, dans Bob l'éponge.

Table des matières

Introduction 11

I. Diffusion de marqueurs dans un verre colloïdal 15
I.1 Contexte et motivations de l'étude 15
I.2 La Laponite 16
I.2.1 Description 16
I.2.2 Préparation des suspensions de Laponite et "gélification" 17
I.2.3 Propriétés remarquables de la Laponite 18
I.3 La technique de FRAP 19
I.3.1 Principe et montage 19
I.3.2 Les marqueurs fluorescents 24
I.4 Mesures de diffusion de traceurs dans la Laponite 26
I.4.1 Diffusion en fonction de l'âge des suspensions 26
I.4.2 Dépendance avec la taille du traceur de la diffusion dans la Laponite 27
I.4.3 Interprétation en terme de diffusion confinée et de viscosité effective 30
I.5 Résumé des résultats marquants du chapitre 37

II. Température effective dans un milieu vitreux mou 39
II.1 Motivations et contexte de l'étude 39
II.1.1 Les matériaux vitreux mous : des systèmes vieillissants que l'on souhaite décrire 39
II.1.2 Système à l'équilibre : théorème fluctuation-dissipation 40
II.1.3 Système hors équilibre : température effective 42
II.1.4 Quelques résultats de simulation démontrant la violation du TFD dans des systèmes vieillissants 43
II.1.5 État de l'art de mesures de température effective dans la Laponite 44
II.2 Dispositif expérimental : expérience de FRAP modifiée 48
II.3 Mesures de température dans l'eau et validation expérimentale 50

II.4 Température effective dans la Laponite en vieillissement 53
II.4.1 Résultats des mesures 53
II.4.2 Comparaison avec les autres résultats 54
II.5 Conclusions et perspectives sur les températures effectives 55

III.Vieillissement de la Laponite sous champ électrique 59
III.1 Motivations et but 59
III.2 Caractérisation électrique de la Laponite 61
III.2.1 Dispositif expérimental 61
III.2.2 Étude d'un électrolyte : validation du montage 64
III.2.2.1 Méthode de caractérisation du comportement électrique d'un électrolyte 64
III.2.2.2 Validation expérimentale : réponse électrique d'un électrolyte simple 69
III.2.3 Caractérisation électrique des suspensions de Laponite 72
III.3 Calcul du déplacement des plaquettes de Laponite dans un champ électrique 75
III.4 Mesures de coefficients de diffusion 79
III.4.1 Mesures en FRAP 79
III.4.2 Expériences de suivi de particules en microscopie 80
III.4.2.1 Dispositif expérimental du suivi de particules 80
III.4.2.2 Résultats du suivi de particules sous champ électrique . . 82
III.5 Bilan sur les expériences de mise sous champ électrique de la Laponite . . . 86

IV.Ascension capillaire de fluides à seuil 89
IV.1 Introduction et motivations 89
IV.2 Théorie et calculs 89
IV.2.1 Fluide newtonien et fluide à seuil 89
IV.2.2 Ascensions capillaires 91
IV.2.2.1 Ascension capillaire d'un fluide simple 92
IV.2.2.2 Ascension capillaire d'un fluide à seuil 93
IV.3 Le Carbopol 96
IV.3.1 Description et préparation du gel de Carbopol 96
IV.3.2 Mesure de la tension de surface 97
IV.3.3 Rhéologie des gels de Carbopol 97
IV.3.3.1 Géométrie et protocole de mesure des courbes d'écoulement 97
IV.3.3.2 Adaptation des surfaces du rhéomètre 98
IV.3.3.3 Résultats des mesures rhéologiques des gels de Carbopol . 99
IV.4 Développement expérimental pour l'expérience d'ascension capillaire 103
IV.4.1 Dispositif expérimental 103
IV.4.2 Traitement des surfaces pour le mouillage 103
IV.5 Expériences d'ascensions du Carbopol 105
IV.5.1 Influence de l'âge du Carbopol 105

IV.5.2 Influence de la gravité 106
IV.5.3 Influence de la rugosité de surface des plaques 106
IV.5.4 Influence de l'écartement entre les deux plaques 107
IV.5.5 Dynamique d'ascension 110
IV.6 Résumé des résultats obtenus et perspectives sur les ascensions capillaires . 115

Conclusions et perspectives 117

Annexes 119

A. *Protocole de préparation des suspensions de Laponite* 121

B. *Articles* 125
B.1 *Article : Fluorescent or not ? Size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1-1.7 nm size range* 127
B.2 *Article : Size dependence of tracer diffusion in a Laponite colloidal gel* . . 133

Bibliographie 145

Introduction

Lorsque l'on refroidit un liquide, il peut présenter une transition de phase liquide-cristal, qui conduit à un changement complet de structure avec apparition d'un ordre à longue distance. Cependant, il est possible que ce refroidissement soit trop rapide pour que les réarrangements microscopiques, nécessaires à la rééquilibration du liquide à chaque température, n'aient le temps de se produire. La mobilité des constituants du liquide devient alors tellement faible que les temps de réarrangements deviennent très grands devant les temps d'observation expérimentaux. On obtient en pratique une structure figée, dans un état contraint, c'est l'état vitreux [5]. La transition vitreuse (= naissance du verre) s'opère lorsque la température descend sous une température critique, dite de transition vitreuse. Elle conduit le système dans un état où les dynamiques sont bloquées, car les barrières d'énergie à franchir deviennent trop importantes. Dans un tel système, des relaxations s'opèrent à différentes échelles de temps, jusqu'à des échelles très supérieures à celle de l'observation. Ces système sont donc vieillissants car leurs propriétés évoluent constamment avec le temps, aussi lentement que s'opèrent les réarrangements. Ces matériaux sont ainsi intrinsèquement hors équilibre.

L'exemple le plus classique de système vitreux est le verre minéral, par exemple à base de Silice, largement utilisé (par exemple dans la fabrication de fenêtres, bouteilles ...). De très nombreux polymères sont également des verres ; on peut citer parmi tant d'autres le polyméthacrylate de méthyle (PMMA, dont une marque célèbre est le Plexiglas®), le polycarbonate (matériau par exemple de certains verres de lunettes), le polychlorure de vynile (PVC, très utilisé pour des tuyaux de canalisation),... Le glycérol peut également subir une transition vitreuse. Mais une multitude de milieux mous présentent également ces relaxations lentes à l'échelle de l'observateur [6]. Du fait de cette analogie avec les verres durs, on les qualifie de milieux vitreux mous. Ces matériaux incluent les suspensions colloïdales (concentrées ou avec de fortes interactions), les matériaux granulaires, les émulsions, les gels [7] et les mousses [Cipelletti et Ramos, 2005]. Dans de tels systèmes, le blocage des relaxations, qui définit la naissance du verre, provient généralement de l'augmentation de

5. On peut noter que la définition de système vitreux n'est pas universelle, puisqu'elle dépend de l'échelle de temps observée.

6. On entend par milieu mou un matériau que l'on peut déformer avec des contraintes raisonnables.

7. Un gel est un réseau tridimensionnel d'éléments (particules, chaînes de polymères, ...) baigné dans un solvant, collés les uns aux autres par des liaisons.

la concentration des constituants du système (colloïdes, gouttes, ...). On parle alors de *jamming* (que l'on pourrait traduire par "figeage"). L'étude unifiée de ces systèmes en tant que milieux vitreux mous est relativement récente (années 90).

[Liu et Nagel, 1998] ont proposé pour décrire les systèmes bloqués un diagramme de phases, largement repris dans la littérature, qui serait commum à une large classe de matériaux vitreux (voir figure 1). Il présente trois axes : la température, l'inverse de la densité et le forçage (c'est-à-dire l'importance de la contrainte appliquée au système). La phase vitreuse est localisée dans la zone où ces trois paramètres sont faibles. Cette représentation permet de montrer que les systèmes sont considérés comme *jammed* seulement si leur densité est suffisamment importante. Le passage d'un système bloqué à un système fluide peut se faire par augmentation de la température ou de la contrainte appliquée.

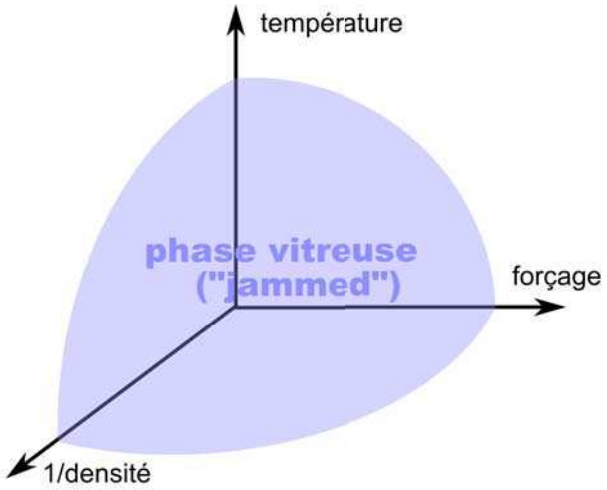


Fig. 1 : Représentation schématique de la localisation de la phase vitreuse (ou "jammed") en fonction de trois coordonnées température – 1/densité – forçage

Les milieux vitreux mous, dont le comportement est intermédiaire entre solide et liquide, présentent souvent des propriétés rhéologiques complexes (seuil d'écoulement, non-linéarité de la contrainte en fonction de la déformation), notamment à cause de leur structure hétérogène (systèmes composés de deux phases). Grâce à leurs propriétés remarquables, ils sont largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles : cosmétiques, matériaux de construction, alimentaire, peintures, pharmacie ... [Stokes et Frith, 2008], [Coussot, 2007]. Ils sont également étudiés d'un point de vue plus fondamental. Ils combinent plusieurs propriétés très intéressantes : ils sont en général faciles à mettre en œuvre car leur création ne nécessite souvent que la préparation d'une suspension (pas d'effet de température). Il est possible de faire varier leur concentration, afin de modifier certaines propriétés. Ils sont de plus déformables à faible contrainte et se prêtent ainsi bien à des études sous cisaillement. Enfin, la caractérisation de leur structure peut se faire à l'aide de techniques avec des résolutions spatiales "raisonnables" comme celles utilisant la lumière, et ne nécessite pas des méthodes plus lourdes à mettre en oeuvre, comme les rayons X ou la diffusion de neutrons.

La compréhension de l'organisation et du comportement des matériaux vitreux mous est essentielle et a donné lieu à une multitude d'études théoriques et expérimentales, concernant les relaxations à long terme [Bonn et coll., 2002], [Bellour et coll., 2003], l'identification de dynamiques hétérogènes (relaxations à différentes vitesses) [Berthier et coll., 2005], [Weeks et Weitz, 2002] ou les réponses fortement hétérogènes du matériau sous écoulement associées à des phénomènes de bandes de cisaillement (plusieurs zones dans le matériau présentant des dynamiques différentes) [Varnik et coll., 2003], [Isa et coll., 2007], [Goyon et coll., 2008]. L'étude présentée ici est elle aussi motivée par le désir de mieux comprendre et de décrire ces systèmes, car les outils classiques utilisés pour les systèmes à l'équilibre ne sont plus nécessairement adaptés. On s'interroge sur le comportement aussi bien en écoulement (système forcé) qu'au repos (sans contrainte appliquée), et sur le lien entre structure et dynamique de ces matériaux.

Les recherches rapportées dans ce manuscrit, qui font appel à des techniques variées, se sont intéressées à deux matériaux vitreux mous en particulier : la Laponite et le Carbopol. La Laponite est une suspension colloïdale avec des fortes interactions électrostatiques, qui présente un comportement extrêmement rhéofluidifiant. Le Carbopol est un gel de polymères qui possède un seuil d'écoulement. On présente tout d'abord des mesures de diffusion de traceurs nanométriques dans la Laponite, obtenues par une méthode de recouvrement de fluorescence (FRAP) (chapitre I). Cette étude permet de caractériser la structure du matériau ainsi que les mouvements possibles au sein de ce système, en fonction de l'échelle spatiale sondée. Ce dispositif de FRAP légèrement modifié permet ensuite de déterminer la température effective dans la Laponite en cours de vieillissement, par une mesure simultanée de la diffusion et de la convection dans le matériau (chapitre II), afin de caractériser les relaxations à long terme dans ce système. Ce concept de température effective provient de la généralisation d'un théorème fondamental de la physique statistique, le théorème fluctuation-dissipation, aux situations hors équilibre. Bien qu'abondament étudié en théorie et en simulation, ce sujet reste trop peu traité expérimentalement, ce qui a motivé cette étude. La volonté d'étudier les milieux vitreux mous en écoulement conduit ensuite à une expérience permettant de déformer le Laponite par application d'un champ électrique (chapitre III). Des mesures de diffusion de particules par suivi individuel permettent de quantifier l'effet de la force extérieure (champ électrique) sur le vieillissement du système. Enfin, on étudie l'écoulement du Carbopol lors d'ascensions par capillarité entre deux plans (chapitre IV). Les dynamiques d'ascension renseignent sur la rhéologie du système (en particulier le seuil d'écoulement) et on confronte ces résultats à ceux obtenus lors de mesures à l'aide d'un rhéomètre. Cette étude souligne l'influence cruciale de l'état de rugosité des surfaces sur l'ascension capillaire du Carbopol. On présentera enfin les différentes voies possibles pour la poursuite de ces études sur les matériaux vitreux mous.

Chapitre I

Diffusion de marqueurs dans un verre colloïdal

I.1 Contexte et motivations de l'étude

Les matériaux vitreux mous décrits dans le chapitre d'introduction sont des systèmes vieillissants dont on souhaite caractériser et comprendre le comportement. Parmi tous ces systèmes, les suspensions aqueuses de Laponite [1] (une argile) présentent un fort intérêt, notamment industriel, en tant qu'agent gélifiant ou comme fluide nécessaire au forage pétrolier [Bonn et coll., 1999]. Elles combinent plusieurs propriétés intéressantes comme la transparence et une rhéologie complexe, ce qui en fait un candidat idéal pour les études sur ce type de matériau.

Afin de répondre aux interrogations sur les dynamiques locales dans de tels systèmes, on a étudié la diffusion de traceurs colloïdaux dans la Laponite. Dans un fluide simple décrit comme un milieu continu, la diffusion d'une particule est décrite par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \tag{I.1}$$

où D est le coefficient de diffusion de la particule dans le fluide considéré, $k_B \simeq 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann, T la température (en Kelvin) et ξ le coefficient de friction de la particule dans le fluide de viscosité η. Ce coefficient est le rapport entre une force appliquée à la particule et la vitesse qui en résulte. Il vaut $\xi = 3\pi\eta\sigma$ pour une sphère de diamètre σ [2]. La relation (I.1) dans laquelle ξ est remplacé par $3\pi\eta\sigma$ est la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma} \tag{I.2}$$

La diffusion d'un traceur dans un système hétérogène est quant à elle perturbée par la présence de la structure de la partie solide du matériau, à cause des interactions géomé-

1. Voir [Laponite] ; on omet, pour plus de légèreté dans le texte, le symbole ® quand on parle de Laponite®

2. sous les hypothèses d'un écoulement stationnaire à bas nombre de Reynolds, sans glissement du fluide à la surface de la sphère, avec des parois situées "à l'infini"

triques et hydrodynamiques [Pluen et coll., 1999], [Phillips, 2000], [Babu et coll., 2008]. Les mesures de diffusion de traceurs dans des systèmes complexes sont donc un moyen d'obtenir des informations sur la structure et les dynamiques du système [Strachan et coll., 2006]. On va dans ce but mesurer des coefficients de diffusion de traceurs de différentes tailles dans les suspensions de Laponite.

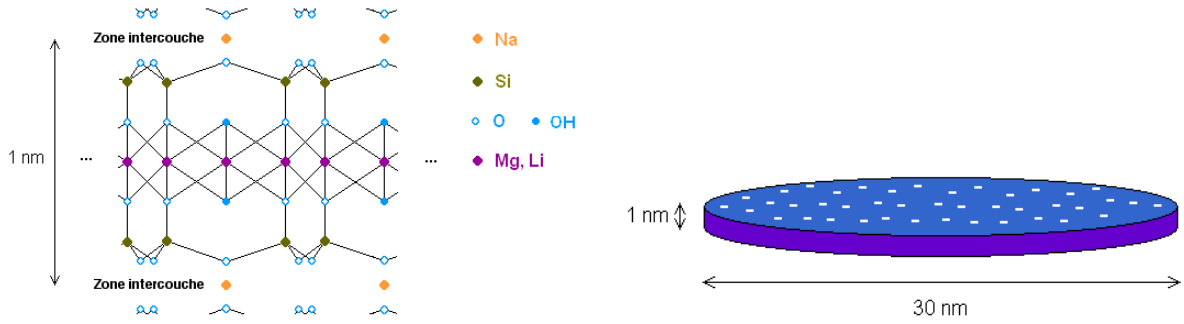
I.2 La Laponite

I.2.1 Description

La Laponite est une argile synthétique, produite par la société Rockwood [3]. Les argiles sont des matériaux minéraux, composés de différents oxydes, avec des structures en feuillets d'épaisseur de l'ordre de 1 nm, et une granulométrie inférieure au micromètre. Il existe plusieurs sortes de Laponite selon leur pureté et leurs caractéristiques, on utilise celle nommée Laponite RD, de formule chimique :

$$Si_8[Mg_{5,5}Li_{0,4}H_{4,0}O_{24,0}]^{0,7-}Na_{0,7}^{0,7+}$$

La Laponite présente une structure en couches empilées les unes sur les autres. Chaque couche (environ 1 nm de hauteur) comprend trois niveaux (cf. figure I.1(a)) : un niveau central de magnésium Mg et deux niveaux périphériques de silicium Si, ces atomes étant entourés d'atomes d'oxygène O et de groupes OH [4]. Certains atomes Mg ont en fait été



(a) (b)

Fig. I.1: (a) Représentation schématique de l'organisation des éléments chimiques dans la Laponite (poudre) et (b) disque de Laponite obtenu (en solution) par répétition latéralement du motif schématisé en (a), les symboles - sur la face de la plaquette représentent la charge négative de surface

substitués par des atomes de lithium Li. Il en résulte un déficit de charges positives, compensé par la présence d'éléments sodium Na entre les couches adjacentes. Chaque couche est donc composée de la répétition du motif présenté sur la figure I.1(a). Cette structure

3. Le nom Laponite vient de la fusion du nom de la compagnie Laporte qui a initialement développé ce produit dans les années 60 et du suffixe "ite" du grec lithos (roche, pierre) que l'on retrouve dans le nom de plusieurs minéraux, notamment la montmorillonite dont la Laponite est proche en structure.

4. L'oxyde de magnésium est octaédrique (Mg est entourés de 6 éléments O ou OH) et l'oxyde de silicium est tétraédrique (Si entouré de 4 éléments O).

conduit à la formation de petites plaquettes d'argile d'environ 25 à 30 nm de diamètre et 1 nm d'épaisseur, représentées sur la figure I.1(b). Leur densité est de 2,53 [Ramsay, 1986], [Kroon et coll., 1996]. Macroscopiquement, ce matériau se présente sous la forme d'une fine poudre blanche, que l'on va dissoudre dans l'eau afin d'obtenir les suspensions de Laponite.

Lors de la mise en solution de cette argile, les éléments Na situés entre les couches d'oxydes (cf. figure I.1(a)) partent alors en solution sous forme d'ions Na^+. Il en résulte une charge négative sur les deux faces des disques de Laponite (cf. figure I.1(b)) d'environ $1{,}4\,e^-/nm^2$ (soit environ 10^3 charges élémentaires par face). Sur les bords des plaquettes, la charge est négative mais moins importante, voire positive, selon le pH [Willenbacher, 1996], [Mongondry et coll., 2005]. La suspension se tamponne autour d'un pH de 10. Un pH trop bas (<9) décompose d'ailleurs les plaquettes d'argile [Thompson et Butterworth, 1992]. Les forces ioniques (quantité d'ions en solution) typiques sont de quelques mM : entre 10^{-3} et 10^{-2} mol/l étant données les concentrations de Laponite utilisées, cf. partie I.2.2 [Mongondry et coll., 2005].

I.2.2 Préparation des suspensions de Laponite et "gélification"

Les suspensions de Laponite sont obtenues en dispersant puis en mélangeant vigoureusement les plaquettes de Laponite dans l'eau ultrapure (Milli-Q, Millipore) pendant 30 minutes (suspension trouble au début du mélange). Immédiatement après la fin de ce mélange, la suspension est mise en place dans les cellules de mesure. Cet instant définit la naissance de ce système vitreux (âge=0).

Contrairement à d'autres études, on n'effectue aucune opération supplémentaire dans le protocole de préparation des suspensions de Laponite comme le séchage de la poudre de Laponite qui peut contenir un peu d'eau, ou la filtration de la suspension une fois le mélange réalisé, pour éliminer d'éventuels paquets d'argile mal dispersés. En fait, ces actions n'ont pas d'incidence directe sur les coefficients de diffusion qui sont les paramètres mesurés dans les expériences décrites dans les parties I.4, II.3 et III.4. Elles jouent cependant sur la concentration, et n'ont donc qu'indirectement une influence sur nos mesures. Cette information provient des résultats d'une étude menée dans le but d'établir un protocole pertinent pour la préparation des suspensions de Laponite. Toutes les explications et les résultats de cette étude se trouvent dans l'annexe A (page 121).

La concentration en Laponite, notée c_{lap}, est une fraction massique (exprimée en %) en Laponite dans la suspension, calculée par :

$$c_{\text{lap}} = \frac{m_{\text{Laponite}}}{m_{\text{totale suspension}}} = \frac{m_{\text{Laponite}}}{m_{\text{Laponite}} + m_{\text{eau}}} \tag{I.3}$$

Les concentrations étudiées vont de 0,9 % à 3,4 %. Des concentrations plus élevées sont difficiles à obtenir, car le début de la gélification s'opère avant que la dispersion des plaquettes n'ait été bien effectuée. Des concentrations plus faibles sont également à éviter

car les temps de gélification sont trop importants (plusieurs mois).

Après dispersion de l'argile dans l'eau, on obtient une suspension de Laponite transparente, et on va alors observer une gélification de la suspension [5], qui présentera un seuil d'écoulement (apparence semblable à celle d'un gel à cheveux). Ce phénomène est dû aux interactions électriques entre les particules chargées en solution, mais son mécanisme est encore largement débattu [Ruzicka et coll., 2004], [Tanaka et coll., 2004], [Mongondry et coll., 2005], [Jabbari-Farouji et coll., 2007b]. Deux mécanismes sont en effet proposés pour expliquer cette gélification :

- répulsion électrique à longue distance entre les doubles couches électriques autour des plaquettes, comme dans les verres ;
- attraction électrique entre les faces et les bords portant des charges différentes, donnant lieu à des structures percolées, comme dans les gels.

Si l'on considère les plaquettes de Laponite aléatoirement réparties dans le volume, la distance entre deux plaquettes voisines est de l'ordre de 30 à 60 nm (étant donné les concentrations de Laponite avec lesquelles on travaille).

Une fois la suspension préparée (âge=0), on observe alors une évolution des paramètres physiques du système, comme le seuil d'écoulement, ou la viscosité qui va croître de plusieurs ordres de grandeurs [Tanaka et coll., 2004], [Bonn et coll., 1999]. Les temps caractéristiques de ces cinétiques de prise s'étalent de quelques minutes à quelques mois. Ils dépendent fortement de la concentration en Laponite (typiquement selon une fonction de type exponentielle décroissante [Kroon et coll., 1996]). Un autre paramètre très critique pour la prise est la force ionique [Mongondry et coll., 2005] ; la gélification étant pilotée par des interactions électrostatiques, une quantité d'ions supplémentaires en solution va fortement accélérer le processus de prise. Le temps de prise décroît violemment quand la force ionique augmente. La température a également une influence [Ramsay, 1986], elle accélère le processus de gélification.

I.2.3 Propriétés remarquables de la Laponite

Comme il a déjà été mentionné, les suspensions de Laponite sont transparentes, ce qui est très utile pour faire des mesures optiques, comme les expériences de diffusion de lumière, ou celles utilisant la fluorescence. Cette dernière est utilisée dans cette étude.

Les suspensions de Laponite offrent de plus une rhéologie particulièrement riche. C'est un matériau fortement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que sa viscosité diminue lorsqu'il est cisaillé. La viscosité atteinte lors de la prise peut être très élevée (plusieurs ordres de grandeurs au-dessus de celle de l'eau) [Tanaka et coll., 2004], [Bonn et coll., 1999], mais elle peut rediminuer de quelques ordres de grandeur sous cisaillement [Willenbacher, 1996] [Bonn et coll., 2002]. La concentration de la Laponite permet de jouer sur la viscosité

5. Le mot gélification est employé dans le sens de prise (ou *jamming*, cf. partie I.2.1), c'est-à-dire "figeage" des dynamiques macroscopiques du système, et ne sous-entend pas que l'on est en présence d'un gel.

maximale atteinte et sur la vitesse à laquelle on y tend (sous cisaillement ou non). Le vieillissement de ce matériau (c'est-à-dire l'évolution des propriétés du matériau (pris) avec le temps) en fait un matériau intrinsèquement hors équilibre, donc intéressant pour toutes les études sur les systèmes hors équilibre, sans avoir besoin d'un apport d'énergie extérieur. Un cisaillement le ramène dans un état "antérieur", on parle de rajeunissement du système. En rajeunissant le système, la viscosité (sous contrainte constante) diminue avec le temps dans les premiers instants. Elle réaugmente une fois la suspension laissée au repos. La Laponite présente donc un effet mémoire car l'historique a une influence sur la situation présente. C'est le phénomène de thixotropie. Enfin, on peut observer dans la Laponite des phénomènes de bandes de cisaillement et la formation de structures macroscopiques [Ianni et coll., 2008], [Gibaud et coll., 2008]. Ces phénomènes de bandes de cisaillement sont plus généralement observés dans les matériaux à seuil.

I.3 La technique de FRAP

I.3.1 Principe et montage

Pour faire les mesures de diffusion de marqueurs dans les suspensions de Laponite, on utilise une expérience de FRAP améliorée : *Fluorescence Recovery After Photobleaching* [6]. Cette technique est très utilisée en biophysique [Axelrod et coll., 1976] pour étudier la diffusion de protéines. Elle consiste à photoblanchir une petite zone d'un échantillon contenant des marqueurs fluorescents [7] et à regarder comment ces traceurs diffusent et résorbent ainsi la zone photoblanchie. L'expérience ici est améliorée : contrairement aux expériences classiques de FRAP où seule l'intensité globale de la zone photoblanchie est suivie [Axelrod et coll., 1976], on enregistre l'intensité en chaque point pour obtenir plus d'information et de précision. Dans le montage (représenté sur la figure I.2), on utilise un laser Argon, qui émet notamment un rayonnement à 488 nm (puissance maximale de 2 W), avec un faisceau de forme gaussienne (en deux dimensions). Le laser sert à photoblanchir l'échantillon fluorescent, mais également, à bien moindre puissance, à exciter la fluorescence des marqueurs. Une petite partie du faisceau laser est donc prélevé (10 %) pour éclairer l'échantillon. À l'aide d'un objectif, on fait converger ce faisceau, qui est ensuite filtré spatialement en passant dans un trou de très faible diamètre (25 µm, inférieur à celui du faisceau) pour éliminer les inhomogénéitées du faisceau. Ce faisceau très fin passe alors au travers d'une lentille convergente et ressort en un faisceau cylindrique de largeur voulue, qui permet d'éclairer uniformément toute la zone à observer. Une lame demi-onde combinée à un prisme Glan-Taylor, jouant le rôle de polariseur–analyseur, permet d'atténuer l'intensité de ce faisceau. Le faisceau de blanchiment (90 % du faisceau issu du laser) passe au travers d'un couple lentille sphérique–lentille cylindrique. Il en ressort alors une nappe laser horizontale. Son profil d'intensité verticale (axe z) est gaussien, de largeur 110 µm au niveau de l'échantillon [8]. La largeur d'une gaussienne est définie comme l'abscisse où l'intensité ne vaut plus que $\exp(-2) \simeq 14\,\%$ de l'intensité maximale. L'échantillon est observé

6. "recouvrement de fluorescence après photoblanchiment"

7. Le photoblanchiment est une destruction de la fluorescence par envoi d'un intense faisceau laser.

8. La distribution d'intensité horizontalement est également gaussienne, mais de largeur très grande (5 mm) devant la largeur verticale et la taille de l'échantillon.

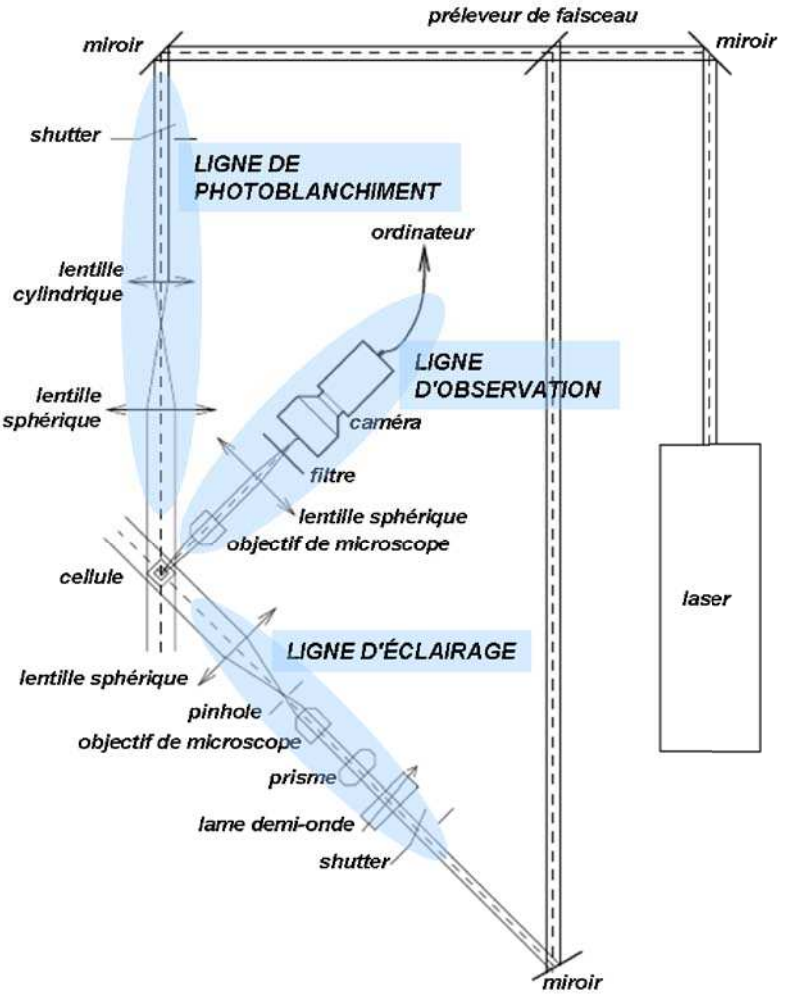


Fig. I.2: Schéma du montage de FRAP utilisé

grâce à un objectif de microscope (grandissement 4×), suivi d'une lentille convergente et d'un filtre passe-bande qui permet d'arrêter la longueur d'onde émise par le laser (488 nm), tout en laissant passer la fluorescence (505–520 nm). Ce faisceau d'observation arrive sur une caméra de fluorescence, reliée à un ordinateur, ce qui permet d'enregistrer les images de l'échantillon.

On suit l'évolution temporelle du profil d'intensité de la nappe photoblanchie $I(z,t)$ (temps t) selon l'axe vertical (z). Pour plus de précision, on moyenne l'intensité selon la dimension horizontale x (voir figure I.3(a)). Les cellules dans lesquelles se trouve la suspension à tester sont des petits récipients de 20 mm de hauteur et de section carrée de 250 µm ou 3 mm de côté. L'observation se fait sur 2 mm de hauteur (dimension z) et 2 mm de largeur (dimension x). Pour s'affranchir des inhomogénéités du profil d'intensité, on enregistre le niveau initial avant photoblanchiment $I_{\text{témoin}}(z)$, auquel on retranche ensuite le profil photoblanchi $I_{\text{photoblanchi}}(z,t)$ et l'on regarde l'évolution du profil d'intensité $I(z,t) = I_{\text{témoin}}(z) - I_{\text{photoblanchi}}(z,t)$. Le profil d'intensité de la nappe laser

de photoblanchiment étant gaussien, il en est de même pour le profil d'intensité I de l'échantillon à l'instant initial $t = 0$:

$$I(z,t=0) = I_0 \exp\left(\frac{-2z^2}{w_0^2}\right) \tag{I.4}$$

w_0 est la largeur initiale du profil photoblanchi. Ce profil initialement gaussien est modifié avec le temps ; il reste gaussien car l'évolution est seulement gouvernée par un phénomène de diffusion à une dimension [9], avec un coefficient de diffusion D. On montre sur la figure I.3(b) un exemple d'évolution temporelle de ce profil. L'intensité à un instant quelconque est donnée par :

$$I(z,t) = I_0 \frac{w_0}{w(t)} \exp\left(\frac{-2z^2}{w^2(t)}\right) \tag{I.5}$$

où $w(t)$ est la largeur de la gaussienne à l'instant t qui obéit à la loi :

$$w^2(t)/2 = w_0^2/2 + 4Dt \tag{I.6}$$

L'équation précédente (I.6) permet d'obtenir le coefficient de diffusion D, en traçant $w^2(t)$ et en ajustant cette courbe par une droite de pente $8D$. Un exemple d'une telle courbe est donnée sur la figure I.3(c). On pourrait également (cf. équation (I.5)) déduire le coefficient de diffusion d'un ajustement de l'amplitude de profil d'intensité $I_0 w_0/w(t)$, mais ce n'est en pratique pas réalisable à cause du problème de photoblanchiment dû à l'éclairage lors de la mesure qui fait chuter l'intensité lumineuse en plus du phénomène de diffusion.

Lors des mesures de FRAP, des phénomènes non désirés de convection thermique peuvent survenir suite au photoblanchiment. C'est un apport bref mais important d'énergie dans une fine couche de fluide. Le fluide chauffé devient moins dense, du fait de sa dilatation thermique, et remonte sous l'action de la poussée d'Archimède, puis se refroidit et s'alourdit. Cela crée des mouvements parasites du fluide. La couche photoblanchie par le laser est à une températre plus élevée que le reste du fluide. Le gradient thermique vertical ainsi créé au sein de la cellule (cf. figure I.4(a)) donne naissance à la convection de Rayleigh-Bénard. Le modèle de Rayleigh-Bénard considère une couche de fluide newtonien incompressible entre deux plaques horizontales à des températures différentes (température de la plaque inférieure plus élevée) [Guyon et coll., 2001]. Il permet de montrer qu'il n'y a en fait apparition de la convection que si la perturbation thermique est suffisamment importante pour ne pas être amortie par le fluide : si la force motrice d'une particule (convection) reste inférieure à la force de freinage visqueux, les mouvements des particules du fluide seront suffisamment amoindris pour qu'elles ne se déplacent pas sous l'action du gradient de température vertical. Celui-ci n'induit donc pas d'instabilité au sein du fluide. Ce phénomène est caractérisé par le nombre sans dimension de Rayleigh :

$$Ra = \frac{\rho g \alpha \Delta T d^3}{\eta \kappa} \tag{I.7}$$

9. c'est en fait une diffusion à deux dimensions car la nappe est peu épaisse, mais on en perçoit qu'une projection, donc une diffusion à une dimension

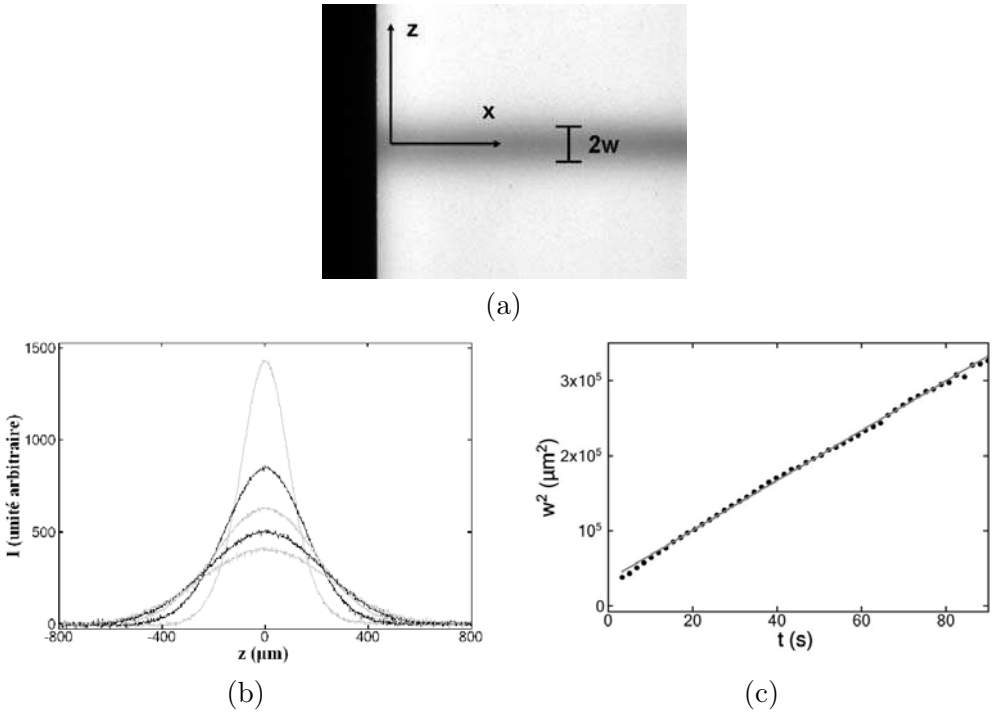
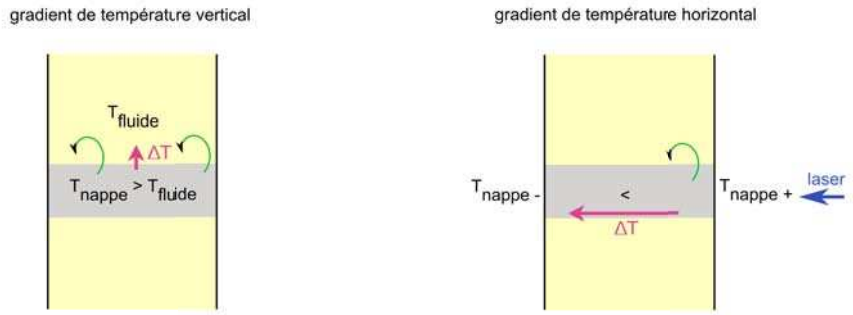


Fig. I.3: Évolution du signal de fluorescence dans la cellule photoblanchie ; (a) Image typique obtenue après photoblanchiment ; (b) Profils d'intensité (gaussiens) d'une solution de fluorescéine photoblanchie à $t = 0$, à différents instants (de 3 s à 64 s toutes les 15 s) ; (c) Évolution temporelle correspondant à (b) de la largeur de la gaussienne au carré w^2 lors du recouvrement de fluorescence (la droite en trait plein représente l'ajustement linéaire des points expérimentaux)

avec ρ la masse volumique du fluide, g l'accélération de la pesanteur, α le coefficient d'expansion thermique, ΔT la différence de température entre le bas et le haut de la couche, η la viscosité dynamique du fluide et κ la diffusivité thermique. Il n'y a convection que pour Ra supérieur à un nombre de Rayleigh critique Ra_c [10]. Le modèle de Rayleigh-Bénard considère un fluide simple, mais on a le même effet avec un fluide complexe. On peut également mentionner la convection due au gradient de température horizontal. Comme le faisceau laser de photoblanchiment arrive d'un côté de la cellule (cf. figure I.4(b)), son intensité à la sortie de la cuve a été atténuée par l'absorption, et la température y est alors plus faible qu'à l'entrée. Ce gradient horizontal peut également être source de convection, qui n'est pas soumise à un seuil de déclenchement (contrairement à la convection due au gradient vertical). Pour limiter la convection, on peut évidemment abaisser la différence de température ΔT. Dans notre cas, on peut pour cela diminuer le temps ou la puissance de photoblanchiment. La convection sera d'importance variable selon les marqueurs fluorescents utilisés ; ils emmagasinent une partie de l'énergie (l'autre partie est restituée sous forme de fluorescence) et l'efficacité quantique diminue lorsque la taille du marqueur

10. En prenant les valeurs numériques relatives à l'eau dans les conditions de l'expérience, on peut estimer la valeur $Ra \sim 10^{-1}$ pour les suspensions de Laponite au début de leur prise ; pour ensuite donner un sens à cette valeur, il faudrait poursuivre l'étude pour avoir des valeurs de Ra_c dans les conditions de l'expérience.

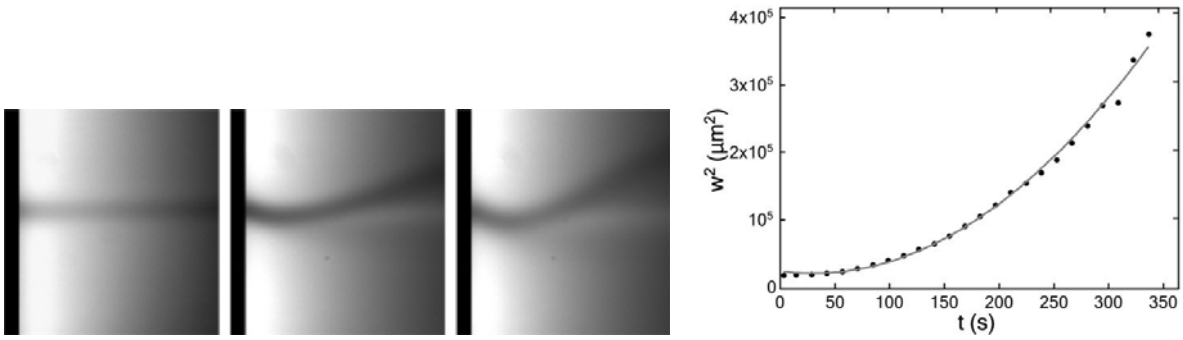


(a) (b)

Fig. I.4: Schéma de la cellule fluorescente avec la nappe photoblanchie et gradients thermiques (a) verticaux et (b) horizontaux pouvant donner lieu à des mouvements convectifs (schématisés par les flèches courbes)

augmente.

Les phénomènes de convection peuvent s'observer sur les images, où la nappe photoblanchie se distord avec le temps. Un exemple est fourni sur la figure I.5(a). On constate



(a) (b)

Fig. I.5: (a) Images successives de la cellule photoblanchie lors d'un phénomène de convection où l'on observe la distorsion au cours du temps de la nappe photoblanchie ; (b) Exemple de courbe $w^2(t)$ en présence de phénomène convectif

également la convection sur la courbe $w^2(t)$ qui n'est alors plus linéaire. En fait, dans ce cas-là, la valeur w n'a plus de sens. Le profil d'intensité n'est plus gaussien car la convection déforme la gaussienne initiale. Le paramètre w obtenu expérimentalement est issu de l'ajustement gaussien d'un profil d'intensité non gaussien. Il correspond par conséquent à une largeur de nappe photoblanchie "vue" par la caméra. La courbe $w^2(t)$ n'a plus une allure linéaire, mais plutôt parabolique, comme le montre l'exemple sur la figure I.5(b). Ces problèmes surgissent surtout dans l'eau ou dans les suspensions jeunes, car la viscosité n'est pas suffisante pour freiner ce phénomène parasite. On peut alors adapter la taille de la cellule et prendre les plus petites cellules de 250 µm de côté, où les effets convectifs sont énormément limités par rapport aux expériences réalisées dans une cellule de 3 mm de côté, à cause du confinement. On peut également diluer davantage les marqueurs pour que

l'énergie stockée soit plus faible. Enfin, comme l'énergie apportée est proportionnelle au temps de photoblanchiment, on peut également réduire ce temps. Toutes ces précautions peuvent être prises, à condition de garder un signal de fluorescence suffisant (c'est-à-dire un rapport signal/bruit$\gg 1$).

Au final, le dispositif de FRAP permet de mesurer avec précision des coefficients de diffusion entre 10^{-1} et 10^{3} µm^2/s [11]. Pour fixer des ordres de grandeur, on peut calculer les coefficients de diffusion à l'aide de la relation d'Einstein (cf. équation (I.1)) pour des billes de 1 nm et 100 nm de diamètre : dans l'eau à 25°C ($\eta = 1$ mPa·s), ils sont respectivement de 430 µm^2/s et 4,3 µm^2/s. Ces coefficients de diffusion sont dans la gamme de précision de l'expérience de FRAP.

I.3.2 Les marqueurs fluorescents

Pour sonder la structure et les dynamiques dans la Laponite, on y introduit des marqueurs fluorescents dont on mesure le coefficient de diffusion à l'aide de la technique de FRAP. La gamme de tailles de marqueurs pertinente pour notre étude doit être plus étendue que celle des tailles caractéristiques du réseau de Laponite. Les distances interplaquettes sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les tailles des marqueurs choisis vont de la taille moléculaire ($\sim$ 1 nm) à 100 nm. Ces marqueurs doivent être de même densité que l'eau, de sorte que les phénomènes de sédimentation soient négligeables sur la durée des expériences. On utilise pour cela des marqueurs en polymère, dont la densité est d'environ 1,05. On veille à les utiliser à des fractions volumiques assez faibles ($\leq$ 0,2 %), afin de limiter les interactions entre marqueurs fluorescents [Padding et Louis, 2008]. On a pour certaines expériences utilisé des marqueurs à des fractions volumiques bien inférieures à cette valeur maximale de 0,2 %. De plus, dans la Laponite aux concentrations considérées, on s'attend à ce que ces interactions soient écrantées par le réseau de particules. On peut calculer le rapport entre le nombre de plaquettes d'argile N_{lap} et le nombre de marqueurs N_{marqueur}. Ce rapport dépend du rapport des fractions volumiques et des volumes de ces deux espèces colloïdales (v_{lap} et v_{marqueur} sont les volumes respectifs d'un disque de Laponite et d'un marqueur fluorescent) :

$$\frac{N_{\text{lap}}}{N_{\text{marqueur}}} = \frac{\phi_{\text{v lap}}/v_{\text{lap}}}{\phi_{\text{v marqueur}}/v_{\text{marqueur}}} \tag{I.8}$$

Dans une suspension de Laponite assez concentrée à $\sim$ 3 % en masse (ce qui correspond à $\phi_{\text{v lap}} \sim$ 1,2 %) où la fraction volumique en marqueurs est 0,2 %, avec des marqueurs de 30 nm de diamètre (taille intermédiaire), ce rapport est de l'ordre de $2 \cdot 10^2 \gg 1$; le nombre de marqueurs est donc négligeable devant le nombre de plaquettes de Laponite. Ces concentrations volumiques sont tout de même suffisantes pour avoir un signal de fluorescence important.

Le pH des suspensions de Laponite s'ajustant aux alentours de 10 (cf. partie I.2.1), il est nécessaire que les marqueurs fluorescents soient stables à ce pH. Chaque marqueur a

11. On utilisera dans le chapitre III une expérience plus sensible que la FRAP qui permet de mesurer des coefficients de diffusion bien plus faibles que 10^{-1} µm^2/s.

donc été soumis à des mesures de FRAP dans une solution aqueuse tamponnée à pH=10, pendant la durée maximale de nos expériences (plusieurs jours). Cela a permis de vérifier que le coefficient de diffusion reste bien le même que celui mesuré dans l'eau pure. Inversement, il est apparu que certains marqueurs endommageaient l'argile et rendaient impossible la gélification. Il n'est en pratique pas aisé de trouver des marqueurs fluorescents de si petites tailles (<100 nm). C'est encore plus difficile en rajoutant ces contraintes supplémentaires de stabilité.

On a finalement retenu comme traceurs des billes fluorescentes commerciales de tailles 25, 37, 65 et 100 nm (voir table I.1). Elles proviennent toutes de fabricants différents. À ces marqueurs-là s'ajoute un marqueur moléculaire, la fluorescéine, de diamètre hydrodynamique 1 nm. Les tailles de tous ces marqueurs fluorescents ont été mesurées avec l'expérience de FRAP, en mesurant leurs coefficients de diffusion dans l'eau et en calculant le diamètre à l'aide de la relation de Stokes-Einstein (équation (I.2)). Le coefficient de diffusion dépend de la température T, via cette température directement et via la viscosité η qui dépend de la température (cf. équation (I.2)). Afin de pouvoir comparer et rassembler toutes les mesures dans l'eau, on ramène tous les coefficients de diffusion (mesurés à T [12]) à un coefficient de diffusion à 20°C ($T_0 = 293$ K) par la relation (déduite de l'équation de Stokes-Einstein (I.2)) :

$$D(T) = D(T_0)\frac{T}{T_0}\frac{\eta_{\text{eau}}(T_0)}{\eta_{\text{eau}}(T)} \tag{I.9}$$

Les coefficients de diffusion déterminés en FRAP et ramenés à 20°C permettent ainsi de calculer la taille des marqueurs. Celle-ci diffère parfois des données fournies par le revendeur. Plusieurs mesures sont faites avec chaque marqueur pour obtenir une distribution statistique. Un exemple de distribution est présenté sur la figure I.6 pour des marqueurs de 25 nm de diamètre. On calcule alors la moyenne de cette distribution gaussienne pour obtenir un coefficient de diffusion D moyen, qui sert à calculer le diamètre σ des marqueurs à l'aide de la relation de Stokes-Einstein (I.2). Les coefficients de diffusion mesurés et les diamètres des marqueurs sont consignés dans la table I.1.

Fabricant	diamètre annoncé (nm)	coefficient de diffusion mesuré dans l'eau à 20°C en FRAP (µm²/s)	diamètre calculé σ (nm)
/	(fluorescéine)	427 ± 5	$1 \pm 0{,}02$
FluoProbes®	28	$17{,}5 \pm 0{,}3$	$25 \pm 0{,}5$
Polysciences®	50	$11{,}7 \pm 0{,}6$	37 ± 2
Kisker®	70	$6{,}7 \pm 0{,}7$	65 ± 7
Molecular Probes®	100	$4{,}3 \pm 0{,}1$	100 ± 2

Tab. I.1: Résumé des caractéristiques des marqueurs fluorescents utilisés ; l'incertitude indiquée sur la taille calculée des marqueurs provient de celle sur le coefficient de diffusion déterminé en FRAP

12. la température T est mesurée juste à côté de la cellule de mesure

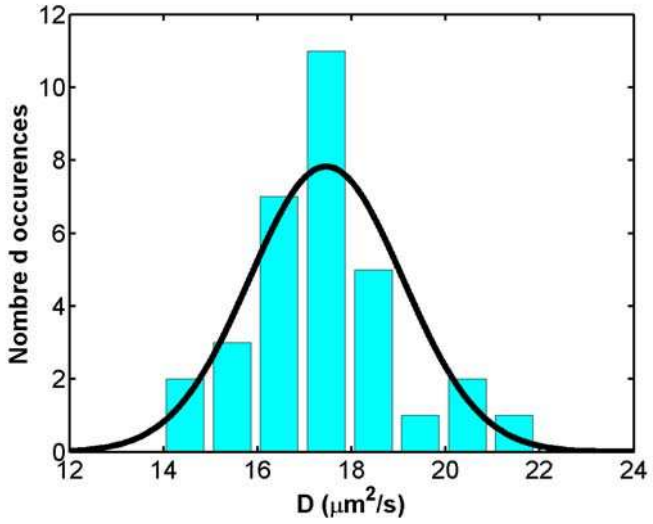


Fig. I.6: Histogramme des coefficients de diffusion mesurés dans l'eau à 20°C pour des marqueurs de 25 nm de diamètre

I.4 Mesures de diffusion de traceurs dans la Laponite

Lors de la détermination des coefficients de diffusion dans l'eau, il a été nécessaire de ramener les coefficients de diffusion à 20°C, afin de les moyenner pour une même taille de marqueur, et pour comparer de façon pertinente les coefficients de diffusion de différents marqueurs. Dans cette partie, on s'intéresse à la diffusion de marqueurs dans des suspensions de Laponite. Les expériences sont réalisées entre 18 et 23°C. On attend donc une petite dispersion des résultats due à la variation de température entre les différentes mesures. Pour corriger cet effet (de la même façon que dans l'eau), on ramène les coefficients de diffusion à 20°C grâce à la relation (I.9). Comme on le verra grâce aux résultats, la Laponite peut être considérée comme un milieu poreux, ce qui justifie ce calcul. La correction est assez faible (quelques %) mais permet tout de même de reserrer les points expérimentaux.

I.4.1 Diffusion en fonction de l'âge des suspensions

Les coefficients de diffusion des marqueurs fluorescents ont été mesurés comme une fonction du temps écoulé depuis la mise en cellule (âge=0, cf. partie I.2.2). Pour tous les marqueurs et les concentrations de Laponite étudiés, l'évolution temporelle des coefficients de diffusion présente d'abord une décroissance, avant d'atteindre un plateau (noté D_∞), après un temps de gélification (ou temps de prise) noté t_g (voir figure I.7). Le blocage des dynamiques du système, responsable de la gélification et du vieillissement, a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Toutes montrent que le temps de prise croît quand la concentration en Laponite décroît. On trouve également cette tendance avec les résultats de FRAP, avec un temps de prise de plusieurs dizaines de jours pour des concentrations $c_{\text{lap}} \sim 1$ %, quelques jours pour $c_{\text{lap}} \sim 2$ % et moins d'un jour pour $c_{\text{lap}} \gtrsim 3$ %. Les temps de gélification des différentes études s'avèrent assez dispersés ; cela peut s'expliquer

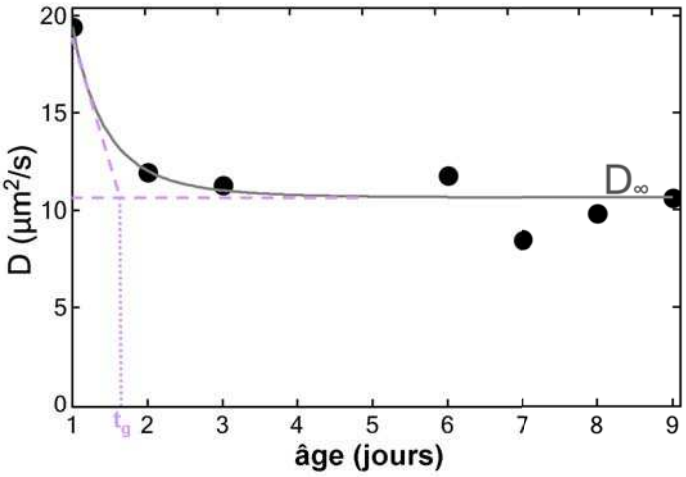


Fig. I.7: Évolution temporelle typique du coefficient de diffusion de marqueurs colloïdaux (25 nm de diamètre) dans une suspension de Laponite (la courbe en trait plein est un guide) ; t_g est le temps de gélification, D_∞ le coefficient de diffusion une fois que celui-ci n'évolue plus avec l'âge de la suspension

entre autres par des définitions différentes de temps de gélification, car basées sur des expériences différentes : certaines études portent sur des mesures rhéologiques [Ramsay, 1986], [Cocard et coll., 2000], [Nicolai et Cocard, 2001], et d'autres sur des mesures de diffusion de lumière [Kroon et coll., 1996], [Mongondry et coll., 2005], [Nicolai et Cocard, 2001]. Le processus de gélification est affecté par la force ionique, il est accéléré lorsqu'elle augmente (cf. partie I.2.2). Les marqueurs sont de faible taille, ils nécessitent donc une quantité assez importante d'éléments tensio-actifs pour éviter leur agrégation. On constate que ces tensio-actifs accélèrent la gélification des suspensions de Laponite. Comme le type et la quantité de tensio-actifs (dont on ignore la composition) diffèrent en plus d'un fabricant à l'autre, les temps de prise t_g (que l'on observe à l'aide des mesures en FRAP) dépendent ainsi du marqueur introduit dans la suspension (à concentration en Laponite c_{lap} fixée), de la même façon que les temps de prise diminuent par un ajout de sel dans la suspension [Mongondry et coll., 2005]. Cependant, les coefficients de diffusion après gélification D_∞ n'en sont pas affectés. Comme dans l'étude présentée ici, on s'intéresse uniquement aux suspensions prises (c'est-à-dire pour $t \gg t_g$), après la diminution initiale du coefficient de diffusion, l'effet de la chimie des billes sur la prise n'a pas d'incidence sur nos mesures. Les coefficients de diffusion présentés dans ce chapitre sont les coefficients de diffusion au plateau D_∞.

I.4.2 Dépendance avec la taille du traceur de la diffusion dans la Laponite

On étudie la diffusion de marqueurs de différentes tailles afin de sonder le comportement et la structure des suspensions de Laponite. On a donc étudié spécifiquement l'influence du diamètre des marqueurs σ sur le coefficient de diffusion D_∞. Dans un fluide

simple, on rappelle que le produit $D \cdot \sigma$ est constant (cf. équation (I.2)). Dans un système vitreux en revanche, on s'attend à ce qu'il varie si la taille du marqueur se rapproche d'une taille caractéristique de la suspension colloïdale [Wong et coll., 2004], [Cicerone et Ediger, 1996].

On a mesuré le coefficient de diffusion de différents marqueurs dont la taille varie entre 1 et 100 nm (cf. table I.1) dans des suspensions de Laponite de concentration c_{lap} entre 0,9 % et 3,4 %. La figure I.8 résume tous les résultats obtenus ; elle montre l'évolution du coefficient de diffusion dans la Laponite avec la concentration en Laponite c_{lap} ; le coefficient de diffusion représenté D^*_∞ est le coefficient de diffusion D_∞ normalisé par le coefficient de diffusion D_{eau} mesuré dans l'eau pour le marqueur en question : $D^*_\infty = D_\infty(c_{\text{lap}})/D_{\text{eau}}$. Chaque point est la moyenne des résultats de plusieurs mesures indépendantes (entre 10 et 100) réalisées sur plusieurs échantillons différents. On calcule également l'écart-type de la distribution qui nous permet de calculer l'incertitude sur la valeur moyenne de D_∞. En premier lieu, on observe clairement deux comportements

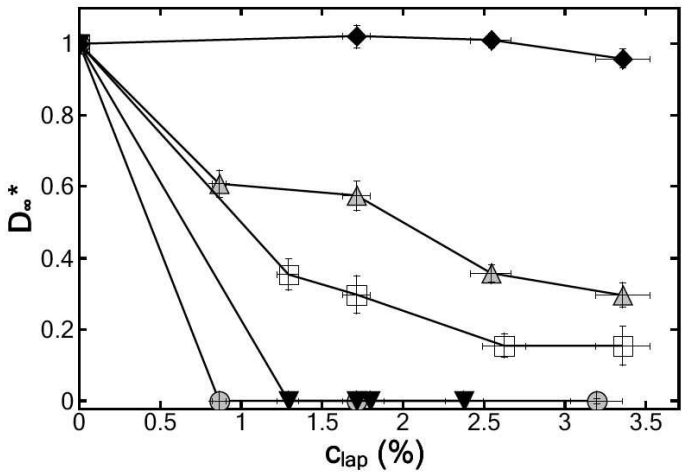


Fig. I.8: Évolution avec la concentration en Laponite du coefficient de diffusion normalisé de marqueurs ($D^*_\infty = D_\infty(c_{\text{lap}})/D_{\text{eau}}$) ; de haut en bas : (♦) fluorescéine ; (▲) colloïdes de diamètre 25 nm ; (□) colloïdes de diamètre 37 nm ; (▼) colloïdes de diamètre 65 nm ; (●) colloïdes de diamètre 100 nm

extrêmes. Le marqueur de plus petite taille (fluorescéine, de diamètre hydrodynamique d'environ 1 nm) garde un coefficient de diffusion constant quelle que soit la concentration de la Laponite. Il ne semble donc pas affecté par la présence des plaquettes de Laponite dans le milieu et se comporte comme dans l'eau. À titre de comparaison, on rappelle que la distance entre deux plaquettes de Laponite (leurs centres) est de quelques dizaines de nanomètres et au minimum de l'ordre de 30 nm pour la concentration étudiée la plus élevée. À l'inverse, les marqueurs les plus gros — 65 nm et 100 nm — sont complètement bloqués dans le réseau de Laponite, même pour les plus faibles concentrations que l'on a étudiées (0,9 %). Leur diffusion est alors en dessous de la sensibilité de la technique expérimentale. La distance maximale entre deux plaquettes de Laponite voisines est de

l'ordre de 60 nm (concentration la plus faible). On peut faire le lien entre ce comportement et la très grande valeur de la viscosité [Bonn et coll., 1999]. La diffusion négligeable peut être interprété comme une viscosité vue par le marqueur très importante. Cette réflexion sera discutée en détails dans la partie I.4.3.

Ensuite, pour les tailles de marqueurs intermédiaires, qui correspondent ici à des colloïdes de 25 nm et 37 nm de diamètre, la diffusivité des traceurs est plus faible que celle, "libre", dans le solvant pur (eau). Elle diminue lorsque la concentration en Laponite augmente et tend vers un état où les marqueurs seraient complètement piégés. En comparant ces deux tailles intermédiaires, on constate logiquement que le plus gros marqueur atteint une même valeur de D_∞^* (c'est-à-dire une même réduction de diffusivité par rapport au solvant pur) pour une concentration plus faible que le plus petit.

En considérant toutes les tailles de marqueurs, les résultats mettent en évidence le fait que la diffusion dans le réseau de Laponite est plus lente que celle dans l'eau. La diffusion dans l'eau en présence de Laponite n'obéit plus à la loi de Stokes-Einstein, sauf pour le plus petit marqueur où elle est inchangée. $D_\infty\sigma \propto D_\infty^*$ dépend donc de la quantité de Laponite présente en solution.

Le ralentissement de la diffusion avec la taille du marqueur dans une suspension de Laponite est fortement non-linéaire : les diffusions des billes de diamètres 25 nm et 65 nm diffèrent en effet de plusieurs ordres de grandeur, alors que leurs diamètres ne diffèrent que d'un facteur 3. Cet effet est bien illustré par des résultats en FRAP obtenus dans une suspension contenant deux tailles de marqueurs : on a utilisé un lot de marqueurs fluorescents Kisker® dont la distribution de taille est bimodale {26 nm ; 65 nm}. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement à l'aide de mesures dans l'eau et dans la Laponite [13]. On réalise, avec ces marqueurs, des mesures de FRAP classiques, c'est-à-dire en considérant que l'on est en présence d'une seule taille de marqueurs : on ajuste donc la courbe expérimentale $I(z)$ par une seule gaussienne, alors que le profil est une somme de deux gaussiennes diffusant à des vitesses différentes. Le paramètre w ainsi obtenu par l'ajustement représente une largeur de nappe vue par la caméra, c'est une "largeur de gaussienne fictive". Sur la figure I.9(a), on montre un exemple d'évolution temporelle du carré de cette largeur fictive, obtenue pour expérience réalisée dans une suspension de Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}4$ %. L'évolution non-monotone traduit une séparation évidente des échelles de temps de diffusion pour les deux tailles de marqueurs. Le schéma sur la figure I.9(b) permet d'illustrer ce comportement : aux temps courts, la largeur de la nappe croît à cause de la diffusion des marqueurs les plus petits (26 nm) (diffusion similaire à celle mesurée pour les marqueurs de diamètre 25 nm, cf. figure I.8). Aux temps longs, la concentration des petits marqueurs non-photoblanchis est donc homogène dans tout le volume de l'échantillon. En revanche, les plus gros marqueurs (65 nm) n'ont quasiment pas diffusé et ceux non-photoblanchis ne résorbent donc pas la nappe. La largeur de la nappe photoblanchie restante est donc la même que la largeur initiale (cf. figure I.9(a)) car elle évolue très lentement. On peut retrouver cette évolution non-monotone avec des calculs théoriques portant sur l'évolution de deux gaussiennes diffusant avec deux coefficients de diffusion différents. Un exemple d'une telle évolution est donnée sur la figure

13. Les mesures de diffusion de lumière du fabricant annoncent, selon le mode de mesure, {26 nm ; 75 nm} (analyse en intensité) ou {24 nm ; 66 nm} (analyse en volume).

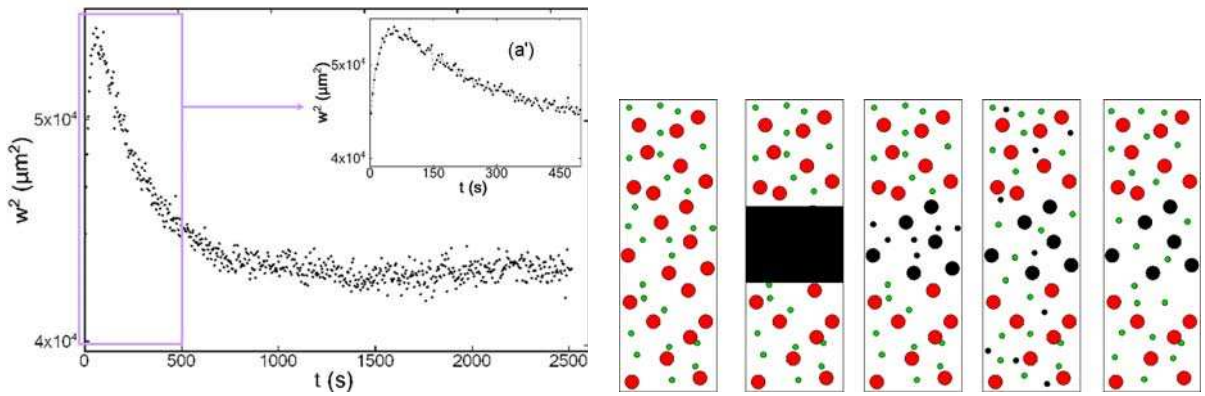


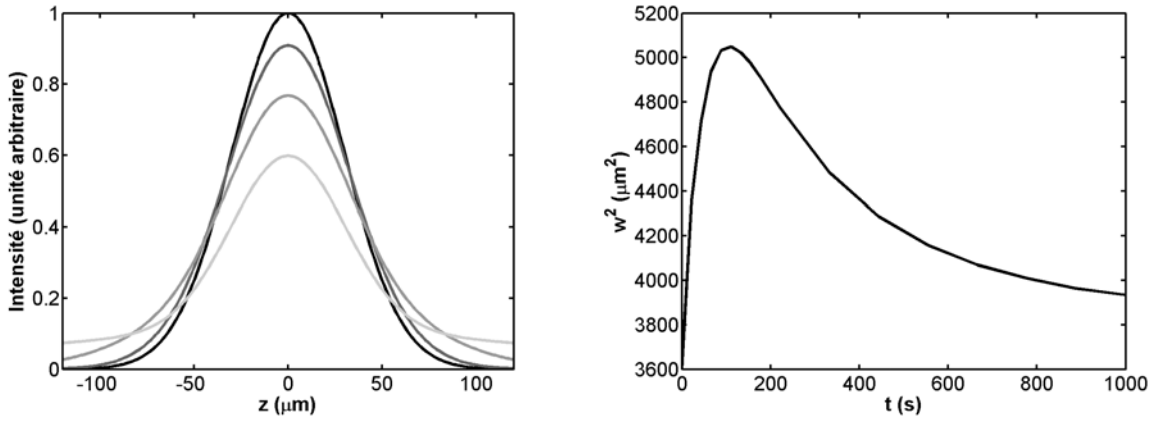
Fig. I.9: (a) Évolution non-monotone de la largeur de la nappe photoblanchie pour un échantillon de marqueurs bidisperses (26 nm et 65 nm) dans une suspension de Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}4$ %, l'insert (a') est un zoom sur les premiers temps ; (b) Représentation schématique des diffusions des deux tailles de marqueurs à différents instants : (b1), (b2) et (b3) : juste avant, pendant et juste après le photoblanchiment, (b4) temps intermédiaire et (b5) temps très grand

I.10(a) où l'on représente la diffusion de la somme de deux gaussiennes (de même amplitude initiale) dont les coefficients de diffusion sont 10 et 0,01 µm^2/s. Le choix de ces valeurs est fixé afin de refléter le comportement des marqueurs utilisés : 10 µm^2/s est une valeur approximative du coefficient de diffusion de billes de 26 nm de diamètre (d'après les résultats présentés sur la figure I.8) ; la valeur de 0,01 µm^2/s est une valeur en dessous de l'incertitude de mesure, étant donné que l'on n'oberve pas de diffusion avec les billes de 65 nm. On constate que l'allure des courbes obtenues est proche de celle d'une gaussienne, avec un niveau de base qui augmente avec le temps. Comme dans l'expérience, on ajuste ces courbes théoriques à l'aide d'une courbe gaussienne. On trace la largeur (fictive) w ainsi obtenue en fonction du temps t sur la figure I.10(b) et l'on observe bien le même comportement que celui de la figure I.9(a).

On précise à propos de ces marqueurs que les résultats sur la figure I.8 relatifs aux billes 65 nm proviennent justement de l'ajustement de $w^2(t)$ aux temps longs avec ce lot bidisperse, puisque seule la diffusion de ces billes s'observe encore à ces temps-là.

I.4.3 Interprétation en terme de diffusion confinée et de viscosité effective

Les résultats annoncés précédemment, basés sur l'interprétation de la courbe de la figure I.8, amènent à conclure qu'il existe une structure à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres dans la Laponite. Bien que la structure exacte de ce milieu vitreux soit incertaine, cette longueur caractéristique doit être reliée d'une manière ou d'une autre à la distance moyenne d entre les plaquettes de Laponite. L'évolution du coefficient D^*_∞ avec le diamètre des marqueurs σ peut être interprétée par un mécanisme simple de diffusion



(a) (b)

Fig. I.10: Simulation de l'évolution du profil d'intensité après photoblanchiment dans une solution contenant deux tailles de marqueurs de coefficient de diffusion 10 et 0,01 µm^2/s à des temps (de haut en bas) de 0, 22, 111 et 1000 s ; (a) évolution du profil d'intensité initialement gaussien et (b) évolution non-monotone de la largeur fictive de la nappe photoblanchie

confinée par la structure de la Laponite. Les plus petits marqueurs se déplacent dans le solvant, entre les disques, sans les sentir et leur coefficient de diffusion n'est donc pas affecté par la présence de la structure solide. Lorsque les marqueurs deviennent plus gros, ils commencent à être gênés par les plaquettes de Laponite et diffusent moins facilement ; cet effet est de plus en plus marqué quand les marqueurs deviennent de plus en plus gros. Enfin, lorsque les marqueurs atteignent une valeur du même ordre de grandeur que la distance interplaquettes, le confinement est tel que les marqueurs sont bloqués dans le réseau de plaquettes comme dans un milieu extrêmement visqueux et ne diffusent plus (c'est-à-dire pas assez pour que l'on détecte un mouvement). Lorsque la concentration en Laponite c_{lap} croît, la distance caractéristique disque à disque d décroît. On s'attend alors à ce que la décroissance du coefficient de diffusion D^*_∞ lorsque la concentration en Laponite c_{lap} croît soit directement reliée à cette décroissance de d.
On peut exprimer cette distance d en fonction de la concentration c_{lap}. La concentration massique c_{lap} est reliée à la fraction volumique de plaquettes de Laponite $\phi_{\text{v lap}}$ dans le système selon :

$$c_{\text{lap}} = \frac{m_{\text{Laponite}}}{m_{\text{totale suspension}}} = \frac{\rho_{\text{lap}}}{\rho_{\text{verre}}}\phi_{\text{v lap}} \tag{I.10}$$

où ρ_{lap} et ρ_{verre} sont les masses volumiques respectives de la poudre de Laponite (2,53 g.cm^{-3}) et de la suspension de Laponite. ρ_{verre} est d'ailleurs très proche de la masse volumique de l'eau ρ_{eau} et ne dépend que très légèrement de la concentration c_{lap} : pour des concentrations $c_{\text{lap}} \leq 3{,}4$ %, cette dépendance est négligeable car ρ_{verre} et ρ_{eau} diffèrent de moins de 2 %[14]. Par des considérations purement géométriques (c'est-à-dire ne faisant appel

14. La masse volumique de la suspension de Laponite peut se calculer par $\rho_{\text{verre}} = \rho_{\text{eau}} \dfrac{1}{1 + c_{\text{lap}}\left(\frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{lap}}} - 1\right)}$.

à aucune propriété physico-chimique de la Laponite) et en faisant l'hypothèse que les plaquettes de Laponite sont réparties dans le volume de façon homogène, chaque disque d'argile dispose d'un volume environnant V. La fraction volumique est alors le rapport entre le volume v d'un disque de Laponite et le volume V environnant dont dispose chaque plaquette. Ce volume V vaut donc :

$$V = \frac{\rho_{\text{lap}}}{\rho_{\text{verre}}} \frac{v}{c_{\text{lap}}} \tag{I.11}$$

Si l'on assimile ce volume à une sphère, dont le diamètre est justement la distance d interplaquettes (entre les centres de deux disques voisins de Laponite), la distance moyenne interplaquettes est alors estimée par :

$$d(c_{\text{lap}}) = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{\rho_{\text{lap}} v}{\rho_{\text{verre}}}\right)^{1/3} (c_{\text{lap}})^{-1/3} \tag{I.12}$$

Sur la figure I.11, tous les résultats expérimentaux de D^*_∞ (cf. figure I.8) sont représentés, en fonction maintenant du rapport entre le diamètre du traceur et la distance moyenne disque à disque (estimée par la formule (I.12)) $\sigma/d(c_{\text{lap}})$. Cette simple considé-

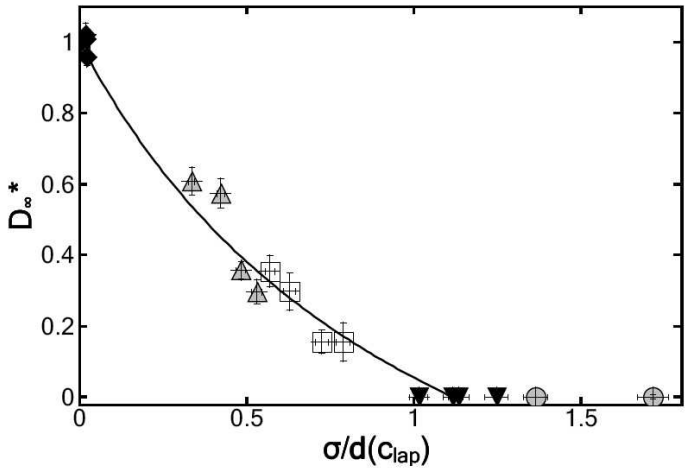


Fig. I.11: Évolution du coefficient de diffusion normalisé D^*_∞ avec le rapport entre le diamètre σ des marqueurs et la distance interdisques moyenne $d(c_{\text{lap}})$; (⧫) fluorescéine ; (▲) colloïdes de diamètre 25 nm ; (□) colloïdes de diamètre 37 nm ; (▼) colloïdes de diamètre 65 nm ; (•) colloïdes de diamètre 100 nm ; (—) prédiction théorique d'après l'équation (I.20)

ration géométrique de confinement est assez satisfaisante dans la mesure où toutes les courbes de la figure I.8 tracées en fonction de $\sigma/d(c_{\text{lap}})$ (figure I.11) se rassemblent en faisant apparaître une tendance commune. C'est assez remarquable dans la mesure où ce sont des résultats pour différents types de marqueurs (marqueur moléculaire ou bille, chimie différente) qui s'étendent sur deux décades en taille, et avec des coefficients de diffusion s'étalant sur quatre décades. En accord avec les observations et le raisonnement faits dans la partie I.4.2, la diffusion du traceur tombe à zéro lorsque sa taille atteint la

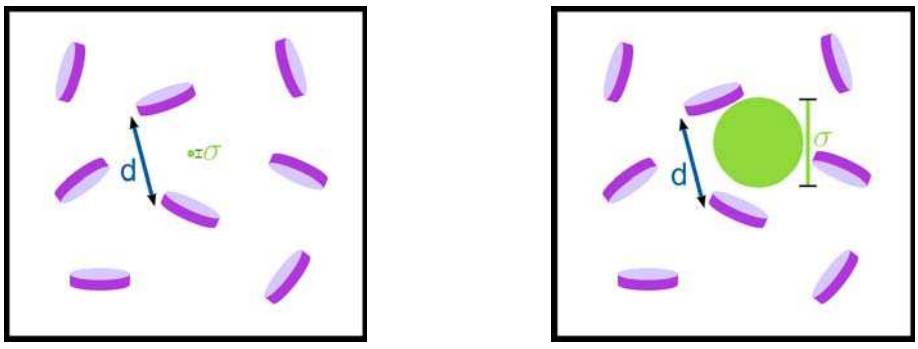
distance entre les plaquettes de Laponite, c'est-à-dire quand $\sigma \sim d(c_{\text{lap}})$.

Le rassemblement des courbes sur une unique courbe maîtresse permet également de conclure que la diffusion des marqueurs est principalement contrôlée par les interactions hydrodynamiques entre les marqueurs et les plaquettes, et non par leurs interactions physico-chimiques. De plus, cela montre que la relation simple $d(c_{\text{lap}}) \propto (c_{\text{lap}})^{-1/3}$ (équation (I.12)) donne une estimation correcte de la distance caractéristique (disque à disque) de la structure de ce matériau vitreux mou. Ces résultats vont dans le sens d'une distribution spatiale homogène des disques de Laponite. En utilisant la distinction faite entre gel colloïdal et verre colloïdal dans l'article [Tanaka et coll., 2004], ce résultat est (pour la Laponite) en faveur d'un verre dont l'échelle caractéristique est de l'ordre de la distance interplaquettes. L'échelle caractéristique d'un gel serait en effet bien plus grande que la taille des colloïdes le constituant, ici les plaquettes d'argile.

Ces résultats suggèrent que le mécanisme de diffusion d'un marqueur dans une supension de Laponite est similaire à un mécanisme de diffusion confinée dans un milieu poreux. Par analogie aux modèles de diffusion en milieux poreux, on peut développer, dans des situations de faible confinement ($\sigma \ll d$), le coefficient de diffusion D en puissances de σ/d, si l'on considère les interactions hydrodynamiques à longue portée entre le marqueur et le réseau (modèle couramment utilisé pour décrire des systèmes biophysiques [Pluen et coll., 1999], [Phillips, 2000]) :

$$D = D_0 \left(1 - \alpha \frac{\sigma}{d} + \dots\right) \tag{I.13}$$

Ce modèle permet de décrire une situation de faible confinement ($\sigma \ll d$) schématisée sur la figure I.12(a). Mais notre étude conduit à considérer des confinements beaucoup plus forts, puique l'on augmente la taille du marqueur σ jusqu'à $\sigma \sim d$, qui correspond à la situation schématisée sur la figure I.12(b). La géométrie des plaquettes de Laponite



(a) (b)

Fig. I.12: Schématisation des situations de diffusion confinée d'une particule sphérique de diamètre σ dans une suspension de Laponite dont les plaquettes sont à une distance d les unes des autres ; (a) faible confinement (ie $\sigma \ll d$) et (b) fort confinement (ie $\sigma \sim d$)

joue alors probablement un rôle dans la diffusion des marqueurs fluorescents et dans le cas d'un fort confinement, le déplacement des marqueurs se fait vraisemblablement

parallèlement aux plaquettes. Afin de décrire ce mouvement, on propose, pour fixer les idées, un modèle extrêmement simple de diffusion confinée entre deux plans qui prend en compte cette géométrie et qui ajuste fort bien les données expérimentales. On imagine ainsi que la diffusion d'un marqueur entre les plaquettes de Laponite est comparable à la diffusion d'une sphère confinée entre deux plans. Le coefficient de diffusion d'une particule est inversement proportionnel au coefficient de friction ξ (cf. équation (I.1)). La friction est le rapport entre la force de frottement F qui s'exerce sur cette particule et sa vitesse U. Pour une particule sphérique de diamètre σ diffusant librement (aucune paroi) dans un milieu simple de viscosité η, le coefficient de friction est (cf. équation (I.2)) :

$$\xi_0 = 3\pi\eta\sigma \tag{I.14}$$

et la force de frottement est :

$$F_0 = \xi_0 U \tag{I.15}$$

La force de frottement subie par une sphère de diamètre σ en présence d'une paroi à la distance l, dans le cas où $\sigma \ll l$, est, développée au premier ordre (cf. [Joly, 2005]) :

$$F_| = \frac{\xi_0}{1 - \frac{9}{16}\frac{\sigma}{l}} U \tag{I.16}$$

La force de frottement subie par une sphère en présence de deux parois situées chacune à une distance l de la particule peut alors se calculer en ajoutant deux fois cette force de frottement dans le cas d'un seul plan. Il faut alors retirer F_0, qui est pris en compte une fois dans chaque $F_|$. Cette force de frottement, qui est la loi de Faxen limitée au premier ordre [Happel et Brenner, 1983], vaut alors (cf. [Joly, 2005]) :

$$F_\parallel = 2F_| - F_0 = \xi_0 \left(\frac{2}{1 - \frac{9}{16}\frac{\sigma}{l}} - 1 \right) U \tag{I.17}$$

Le coefficient de friction correspondant est alors :

$$\xi_\parallel = \frac{F_\parallel}{U} = \xi_0 \left(\frac{2}{1 - \frac{9}{16}\frac{\sigma}{l}} - 1 \right) \tag{I.18}$$

L'expression de la diffusion d'une particule sphérique de diamètre σ entre deux plans (au milieu) distants de $2l$ dans une situation de faible confinement ($\sigma \ll l$) est donc [Joly, 2005], [Joly et coll., 2006], [Saugey et coll., 2005] :

$$D_\parallel = \frac{kT}{\xi_\parallel} = \frac{kT}{\xi_0}\frac{\xi_0}{\xi_\parallel} = D_0 \frac{1}{\frac{2}{1 - \frac{9}{16}\frac{\sigma}{l}} - 1} \tag{I.19}$$

[Joly, 2005], en comparant les forces de frottement obtenues grâce à un calcul par la méthode d'éléments finis et par la loi de Faxen (équation (I.17)), montre que cette loi reste valable même pour des confinements assez forts : pour $\sigma/l < 0{,}6$, (I.17) est exacte à moins de 1 % près, et pour $\sigma/l \simeq 0{,}85$, la différence n'est que de 10 %.

Dans notre cas, $D_{\parallel}$ correspondrait alors au coefficient de diffusion D_∞ et D_0 à celui dans l'eau D_{eau}. Il est certainement "osé" d'appliquer ce modèle à notre système beaucoup plus complexe et désordonné. Mais il est intéressant de présenter les résultats correspondants. On peut alors ajuster nos données selon la formule :

$$D^*_\infty = \frac{D_{\parallel}}{D_0} = \frac{1}{\frac{2}{1-C\frac{\sigma}{d}} - 1} \tag{I.20}$$

où C est une constante numérique qui permet de relier la distance interplaquettes à la distance l qui sépare les deux plans imaginés pour décrire la situation. Cette formule est à voir comme une formule d'ajustement des données expérimentales plus qu'une description profonde du mécanisme. L'expression (I.20) a été obtenue dans le cas où la taille du marqueur est petite devant la distance interdisques $\sigma \ll d$. On s'attend à ce que ce développement ne soit plus valide lorsque que la taille du marqueur atteint la taille entre les plaquettes $\sigma \sim d$. Dans ce cas limite, la particule est fortement confinée entre les disques de Laponite et son mouvement est sérieusement empêché.

On ne prétend pas avec cette expression décrire précisément la dynamique d'un marqueur sur toute la gamme de concentration de Laponite. Cependant, elle fournit un ajustement utile pour l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de σ/d : sur la figure I.11, on peut voir que les données expérimentales donnent un bon accord avec l'ajustement issu de la formule (I.20) avec $C = 0{,}9$. Il est intéressant de noter que D chute à 0 pour $\sigma \sim d$.

L'interprétation précédente est basée sur la diffusion entre deux plans fixes ; elle considère donc la structure de la Laponite comme figée. Cependant, les mouvements diffusifs des marqueurs à l'intérieur des suspensions rendent possibles une déformation locale de la structure. La Laponite étant un milieu vitreux mou, les plaquettes d'argile ont la possibilité de pivoter ou de se déplacer sur de petites distances. La diffusion des marqueurs en est ainsi facilitée.

Si l'on compare les temps de diffusion des marqueurs sur une taille typique de la structure et les temps de relaxation des plaquettes de Laponite en suspensions, on constate que les réarrangements de la structure ont le temps de se faire pour permettre aux marqueurs de diffuser. Un marqueur de 37 nm (taille intermédiaire dans l'étude) dans une suspension de Laponite à $c_{\text{lap}} \sim 2$ % diffuse environ à $0{,}2D_0 \sim 2$ µm^2/s. Le temps nécessaire pour qu'il diffuse sur une distance égale à un diamètre de plaquette d'argile (30 nm) est donc de l'ordre de $0{,}03^2/2 \sim 10^{-4}$ s. Les temps de relaxation dans les suspensions de Laponite ont été évalués par diffusion de lumière et sont de l'ordre de l'ordre de 10^{-4} s [Ruzicka et coll., 2004], [Nicolai et Cocard, 2001]. Ce temps correspond au temps caractéristique de relaxation du mouvement aléatoire d'une plaquette de Laponite dans la suspension. Ces deux temps étant du même ordre de grandeur, il peut donc y avoir localement une réorganisation du réseau pour permettre le passage des marqueurs et faciliter leur diffusion.

On peut également proposer une manière intéressante d'interpréter l'évolution $D(\sigma)$, en considérant une viscosité effective qui dépendrait de la taille du marqueur ; on considère pour cela que les marqueurs se déplacent dans un milieu inhomogène dont la viscosité

considérée dépend de l'échelle à laquelle on observe le système. Cette échelle est définie par la taille du marqueur considéré puisqu'il sonde à sa propre échelle les propriétés du système. Cette interprétation a été proposé dans un contexte différent concernant une viscosité dépendante de l'échelle pour les polymères fondus [Brochard-Wyart et de Gennes, 2000]. Dans le cas présent, cette viscosité effective peut être estimée en utilisant une relation du type Stokes-Einstein (équation (I.2)), qui définirait une viscosité effective η_{eff}, dépendant de la taille σ du marqueur :

$$\eta_{\text{eff}}(\sigma) = \frac{k_B T}{3\pi\sigma D_\infty(\sigma)} \tag{I.21}$$

On connaît les valeurs de cette viscosité effective $\eta_{\text{eff}}(\sigma)$, dans les deux cas extrêmes :

- les marqueurs assez petits ne sentent pas le réseau de Laponite autour d'eux et diffusent ainsi librement comme dans l'eau : $\lim_{\sigma\to 0}\eta_{\text{eff}}(\sigma) = \eta_{\text{eau}}$;
- les marqueurs très grands devant la structure de la Laponite sentent la viscosité macroscopique du verre, qui est très grande devant la viscosité de l'eau (cf. partie I.2.3) : $\lim_{\sigma\to\infty} \eta_{\text{eff}}(\sigma) = \eta_{\text{macro}} \gg \eta_{\text{eau}}$.

Pour les échelles intermédiaires, la viscosité effective varie entre ces deux valeurs extrêmes. Pour $\sigma/d \leq 1$, les formules (I.20) et (I.21) permettent d'obtenir un expression empirique pour la dépendance de la viscosité d'une suspension de Laponite :

$$\eta_{\text{eff}}(\sigma \leq d) = \eta_{\text{eau}} \left(\frac{2}{1 - C\dfrac{\sigma}{d}} - 1 \right) \tag{I.22}$$

L'allure de la viscosité effective en fonction de la taille du marqueur est représentée sur la figure I.13. Cette viscosité effective permet d'expliquer de manière simple et concrète

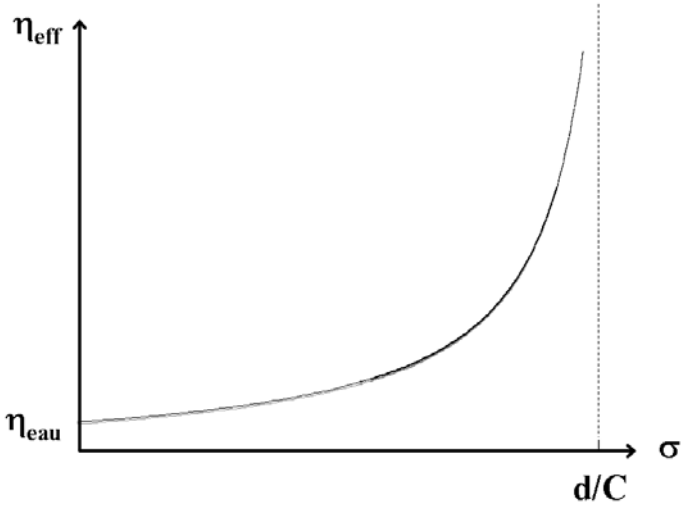


Fig. I.13: Représentation schématique de l'évolution de la viscosité effective η_{eff} en fonction de la taille du marqueur σ (cf. équation (I.22))

le fait que le marqueur, selon sa taille, ne "ressent" pas le même système.

I.5 Résumé des résultats marquants du chapitre

On a donc étudié la diffusion de marqueurs de 1 à 100 nm de diamètre dans des suspensions de Laponite de concentrations comprises entre 0,9 et 3,4 %. Ces suspensions se composent d'un réseau de plaquettes, qui forment le squelette de ce milieu.

On observe un changement de comportement lorsque la taille du marqueur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, qui correspond justement à la distance typique entre les plaquettes de Laponite. Pour des marqueurs dont la taille se situe bien en-dessous de cette distance, on ne constate quasiment pas d'interactions avec la Laponite, et les marqueurs diffusent alors comme dans l'eau. Pour des marqueurs dont la taille est bien supérieure à la distance caractéristique du réseau, les déplacements des marqueurs sont fortement empêchés par le réseau de plaquettes de Laponite et leurs coefficients de diffusion sont quasiment nuls. Entre ces deux comportements extrêmes, un marqueur de plus en plus gros sera de plus en plus gêné par la structure de la Laponite et son mouvement diffusif sera de plus en plus faible : en augmentant la taille des marqueurs, la diffusion varie donc entre la diffusion dans le solvant pur et plus de diffusion du tout.

L'évolution du coefficient de diffusion avec la concentration des suspensions de Laponite et la taille des marqueurs est bien décrite par un argument de diffusion confinée, c'est-à-dire en considérant uniquement une dépendance avec le rapport entre la taille du marqueur et la distance disque à disque de la suspension. Cette dépendance en $c_{\mathrm{lap}}^{-1/3}$ est en faveur d'une structure de verre, avec les plaquettes de Laponite réparties de manière uniforme dans le milieu, et non de gel. Ce milieu vitreux mou est alors caractérisé par une distance interparticulaire bien définie. Ce résultat indique en outre que la diminution de la diffusion trouve son origine uniquement dans les interactions hydrodynamiques (et non chimiques) entre marqueur et plaquettes de la structure du verre de Laponite. Dans un système simple, la relation de Stokes-Einstein fait le lien entre la diffusion et taille du marqueur. Dans un système comme la Laponite, les résultats montrent que la perte de validité de la relation de Stokes-Einstein provient de la structure hétérogène du matériau vitreux mou. La dépendance de la diffusion avec la taille du marqueur dans un tel système peut alors être interprétée par une viscosité dépendant de l'échelle spatiale.

Chapitre II

Température effective dans un milieu vitreux mou

II.1 Motivations et contexte de l'étude

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux milieux dits "vitreux mous" présentés dans le chapitre d'introduction. Ces systèmes ne sont pas à l'équilibre thermodynamique et les concepts de thermodynamique classique ne sont plus nécessairement pertinents. On s'intéresse ici à un concept central de la physique statistique, le théorème fluctuation-dissipation. On cherche à vérifier ou infirmer sa pertinence dans des systèmes comme la Laponite, qui sont intrinsèquement hors équilibre.

II.1.1 Les matériaux vitreux mous : des systèmes vieillissants que l'on souhaite décrire

Au sein de milieux vitreux, dont les milieux vitreux mous, se produisent des dynamiques de relaxation lente par rapport au temps d'observation, ce qui rend le système non-ergodique. L'invariance par translation dans le temps, caractéristique d'un système à l'équilibre, est alors brisée. Lorsque l'on soumet le système vitreux à une perturbation à l'instant t_w (qui représente l'âge du système à ce moment, le "*waiting time*"), et que l'on regarde son état après un temps τ, sa réponse au temps $t = t_w + \tau$ dépend de l'âge du verre : plus il est vieux et plus la relaxation est lente. L'âge du verre t_w devient donc une échelle pertinente du problème et est nécessaire dans toute description d'une quantité mesurée. On s'interroge dans ce chapitre sur la façon dont le système vitreux relaxe vers l'équilibre.

On souhaite quantifier *expérimentalement* l'état hors équilibre d'un système vieillissant conduisant à ces relaxations lentes. Dans ce but, on souhaite étudier l'importance de la violation d'un théorème établi pour les systèmes à l'équilibre : le théorème fluctuation-dissipation. Dans cette étude, nous allons étudier un matériau vitreux mou en particulier, la Laponite, qui est un verre colloïdal. Son processus de mise en œuvre est simple, il est facilement déformable et se prête bien à des méthodes de diffusion de lumière. On se réfèrera à la partie I.2 pour la description détaillée de ce matériau. Il existe expérimen-

talement peu de résultats à propos de la violation du théorème fluctuation-dissipation dans la Laponite — notamment parce que les expériences sont assez délicates — et ils mettent en évidence quelques désaccords, et quelques points intéressants à étudier [Bellon et Ciliberto, 2002], [Abou et coll., 2008], [Strachan et coll., 2006], [Maggi et coll., 2008], [Jabbari-Farouji et coll., 2007a], [Jop et coll., 2009].

II.1.2 Système à l'équilibre : théorème fluctuation-dissipation

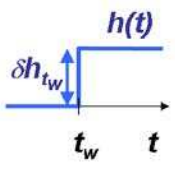
Dans un système à l'équilibre thermodynamique, les propriétés macroscopiques ne changent pas avec le temps d'observation. C'est le cas par exemple d'un fluide simple (comme l'eau) au repos. Il existe cependant des mouvements permanents à l'échelle moléculaire qui gouvernent les dynamiques du système, mais également la réponse du système à une perturbation extérieure [Barrat et Hansen, 2003]. Les mouvements permanents sont des fluctuations thermiques spontanées du système. Ces mouvements ne sont pas affectés par les forces appliquées au système (à l'équilibre). Elles peuvent se quantifier à l'aide d'une fonction de corrélation de deux observables (ou d'autocorrélation s'il s'agit de la même observable). Ces observables sont des grandeurs microscopiques du système, qui dépendent du temps. Elles permettent, comme leur nom l'indique, de "jauger" le système. La fonction de corrélation établit le lien entre deux états du système à deux instants différents. La réponse d'un système s'étudie quant à elle en regardant comment l'observable est modifiée par une perturbation extérieure, ou comment le système "dissipe" cet apport d'énergie. Ces deux aspects — fluctuations spontanées et réponse à une sollicitation — sont liés pour un système à l'équilibre par la température T, car c'est elle qui contrôle la relaxation vers l'état d'équilibre du système, que ce soit spontanément ou en réponse à une perturbation. Ce lien entre *fluctuation* et *dissipation* dans un système à l'équilibre est énoncé par ce fameux théorème fluctuation-dissipation, abrégé TFD.

On peut énoncer le TFD de façon formelle : soit O une observable d'un système physique et h son champ conjugué dans l'Hamiltonien. L'Hamiltonien H représente l'énergie du système ; ce dernier va subir une perturbation $\Delta H = -h \cdot O$. On s'intéresse à l'état du système au temps t, après une perturbation (ie $h \neq 0$) au temps t_w. La fonction d'autocorrélation des fluctuations spontanées de O, notée $C(t,t_w)$, est :

$$C(t,t_w) = < O(t)O(t_w) > - < O(t) >< O(t_w) > \tag{II.1}$$

(où <...> représente une moyenne d'ensemble). Cette fonction mesure donc l'importance du lien entre l'observable à l'instant présent t et son état à l'instant de la perturbation t_w.

La réponse du système à un échelon est la réponse linéaire du système (c'est-à-dire la relaxation $\delta < O(t) >$ de l'observable), après un petit échelon de h au temps t_w : $h(t) = 0$ pour $t \leq t_w$ et $h(t) = \delta h_{t_w}$ pour $t > t_w$). La fonction de réponse du système à l'échelon est :



$$\chi(t,t_w) = \frac{\delta < O(t) >}{\delta h_{t_w}} \tag{II.2}$$

La forme intégrée de cette réponse est :

$$R(t,t_w) = \int_0^{t-t_w} \chi(t_w+\tau,t_w)d\tau \tag{II.3}$$

Lorsque le système est stationnaire, il y a invariance par translation dans le temps. Les fonctions $C(t,t_w)$, $\chi(t,t_w)$ et $R(t,t_w)$ ne sont alors en fait des fonctions que du temps τ écoulé entre la perturbation et l'instant présent : $\tau = t - t_w$. Si de plus le système est à l'équilibre thermodynamique, alors ces deux quantités sont liées par le *théorème fluctuation-dissipation* (TFD) :

$$\chi(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tau < 0 \\ -\dfrac{1}{k_B T}\dfrac{\partial C(\tau)}{\partial \tau} & \text{si } \tau > 0 \end{cases} \tag{II.4}$$

où T est la température thermodynamique et k_B la constante de Boltzman. Ce théorème peut aussi se réécrire sous forme intégrale :

$$R(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tau < 0 \\ -\dfrac{1}{k_B T}(C(\tau) - C(0)) & \text{si } \tau > 0 \end{cases} \tag{II.5}$$

Ce théorème est souvent exprimé dans l'espace fréquentiel. Lors des études en fréquence f (ou pulsation $\omega = 2\pi f$) on passe en effet le TFD dans l'espace de Fourier, en utilisant la transformée de Fourier $\tilde{\chi}(\omega)$ de la réponse $\chi(\tau)$. Le TFD s'exprime alors :

$$S_O(\omega) = \frac{4k_B T}{\omega}\mathrm{Im}(\tilde{\chi}(\omega)) \tag{II.6}$$

où S_O est la densité spectrale de puissance de $O(t)$, et Im représente la partie imaginaire. On pourra se référer à [Bellon, 2001] pour le calcul permettant de lier les expressions temporelle et fréquentielle du TFD.

Une des applications du TFD est la formule de Nyquist. Aux bornes d'une résistance R, il existe des fluctuations thermiques de tension. La formule de Nyquist relie ces fluctuations de tension S_v à R (partie dissipative) : $S_v = 4k_B T R$. Cette relation fluctuation-dissipation a été testée expérimentalement, entre autres, dans la Laponite [Bellon, 2001], [Buisson, 2003] (résultats présentés ultérieurement).

Une autre application du TFD est la formule d'Einstein. C'est cette relation qui est testée dans notre étude. Elle relie le coefficient de diffusion D d'une particule à sa mobilité μ :

$$D = \mu k_B T \tag{II.7}$$

L'observable est alors la vitesse v de la particule. Le coefficient de diffusion D est la partie *fluctuation* du théorème fluctuation-dissipation (correspondant à l'équation (II.1)), puisqu'il quantifie les fluctuations spontanées de vitesse v d'une particule :

$$D = \int_0^{\infty} dt < v(t)v(0) > \tag{II.8}$$

La mobilité μ est définie comme le rapport inverse entre une force F appliquée à une particule et la vitesse v en résultant. Elle reflète ainsi la partie *dissipation* du théorème fluctuation-dissipation (relation (II.2)), car elle quantifie comment la particule "utilise" ou "dissipe" l'énergie qui lui est fournie. Elle s'exprime par :

$$\mu = \frac{v}{F} \tag{II.9}$$

II.1.3 Système hors équilibre : température effective

Lorsque le système est hors équilibre, on perd à la fois la propriété d'invariance par translation dans le temps et la validité du TFD. Le fait d'étendre ce formalisme aux systèmes hors équilibre fait émerger le concept de température effective. On peut en effet reformuler le TFD (équation (II.4)) pour un système hors équilibre (pour lequel le TFD n'est *a priori* plus valable), en reprenant les fonctions d'autocorrélations et de réponse à deux temps (t et t_w) et en remplaçant la température T par une grandeur de même dimension ; on l'appelle *température effective*, notée T_{eff}, et elle répond par définition dans un système hors équilibre à l'équation, pour $t > t_w$:

$$\chi(t,t_w) = \frac{1}{k_B T_{\text{eff}}} \frac{\partial C(t,t_w)}{\partial t_w} \tag{II.10}$$

Dans la forme du TFD qui nous intéresse par la suite, la loi d'Einstein, cette équation s'écrit (équation (II.7) étendue à un système hors équilibre) :

$$D_{\text{hors équilibre}} = \mu_{\text{hors équilibre}} k_B T_{\text{eff}} \tag{II.11}$$

La température effective (cas général, équation (II.10)) dépend de l'échelle de temps observée τ. L'idée d'une température "fictive" (c'est-à-dire une température différente de celle du bain qui contrôle les dynamiques du système) dans les verres remonte aux années 40 [Tool, 1946] et a été considérablement developpée depuis, notamment par [Cugliandolo et coll., 1997]. La notion de température effective dans les verres et son étude sont assez récentes (années 90). La notion de température effective émerge naturellement dans la littérature des verres de spins. Toute la question est d'appréhender la pertinence de ce concept pour les systèmes vitreux en général, et notamment pour les verres structuraux. Ces idées se sont beaucoup développées théoriquement et numériquement dans les dernières années, mais peu d'expériences permettent de tester les prédictions.

Il a été établi que cette température effective méritait le nom de température, pas seulement par un argument dimensionnel [Cugliandolo et coll., 1997]. Ces études théoriques et numériques ont montré que la température effective ainsi définie jouait un rôle similaire à celui de la température thermodynamique : c'est elle qui contrôle la direction des échanges de chaleur (rethermalisation du système). La température effective prolonge donc aux systèmes faiblement hors équilibre la notion thermodynamique de température.

L'extension de ce théorème aux situations hors équilibre est une volonté de décrire et de comprendre ces systèmes. Le TFD n'est d'ailleurs pas un théorème dont l'étude est restreinte au domaine de la physique pure : il permet par exemple d'étudier des systèmes biologiques [Schnurr et coll., 1997], [Wilhelm, 2008].

II.1.4 Quelques résultats de simulation démontrant la violation du TFD dans des systèmes vieillissants

Avant de se tourner vers les expériences de mesure de température effective dans la Laponite, on va présenter les résultats de simulations numériques de violation du TFD dans des modèles de systèmes vitreux. Ces résultats permettent d'avoir une idée de la façon dont s'opèrent les relaxations dans ces systèmes vieillissants.

Un modèle de système vitreux mou couramment utilisé est le verre de Lennard-Jones. C'est un liquide où les interactions entre les particules sont décrites par un potentiel de Lennard-Jones. Celui-ci décrit les interactions attractives et répulsives entre deux particules sphériques i et j, de rayons respectifs r_i et r_j, distantes de r, par : $V_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^{6}\right)$, où ε_{ij} est la profondeur du potentiel d'interaction et $\sigma_{ij} = r_i + r_j$ (diamètre moyen des particules). Ce potentiel permet d'avoir des comportements tout à fait réalistes. Un mélange binaire de Lennard-Jones contient deux tailles de particules, qui interagissent selon le potentiel précédemment énoncé. En abaissant la température sous une température critique, le système se fige mais dans un état contraint, à cause de la présence de deux tailles distinctes de particules : le matériau est vitrifié. Il n'atteint jamais l'état d'équilibre cristallisé. On pourra se référer à [Galliéro, 2003] pour plus d'explications. Des simulations ont été effectuées dans un verre de Lennard-Jones [Barrat et Kob, 1999], [Di Leonardo et coll., 2000]. Les résultats montrent une violation du TFD associée à une température effective $T_{\text{eff}} > T$ pour les échelles de temps τ grandes, cf. figure II.1. Les modes rapides, c'est-à-dire où la corrélation est forte, vérifient le TFD, alors que les modes lents (corrélations faibles) sont associés à une température effective T_{eff} supérieure à la température T. Il y a donc une transition entre deux températures, qui contrôlent chacune la relaxation du système, mais à une échelle de temps différente de l'autre. Dans les systèmes vieillissants, les modèles et simulations prévoient donc que le théorème fluctuation-dissipation est violé, et ainsi $T_{\text{eff}} > T$, lorsque le temps caractéristique d'observation est du même ordre de grandeur ou plus grand que le temps de vieillissement t_w. Pour des essais en oscillations de pulsation ω, ce temps caractéristique serait $1/\omega$.

On peut également citer les simulations numériques dans un système vitreux sous cisaillement. Dans l'article [Berthier et Barrat, 2002], les auteurs ont en effet étudié l'effet d'un cisaillement sur le rapport fluctuation-dissipation dans un fluide de Lennard-Jones. Les résultats montrent que plus le cisaillement est important, plus la température effective est élevée. Lorsqu'il est cisaillé, le système a plus d'énergie qu'au repos et donc plus de chemin énergétique à parcourir pour revenir à une situation d'équilibre.

Une question intriguante est la dépendance ou non de la température effective avec l'observable considérée, c'est-à-dire le paramètre physique qui sonde le système (vitesse, tension...). Cette question a été abordée dans le cadre du modèle des pièges de Bouchaud [Fielding et Sollich, 2002]. Il consiste à considérer des particules évoluant individuellement par l'agitation thermique dans un paysage d'énergie comportant des pièges, c'est-à-dire des puits d'énergie. Cette approche suggère que la température effective dé-

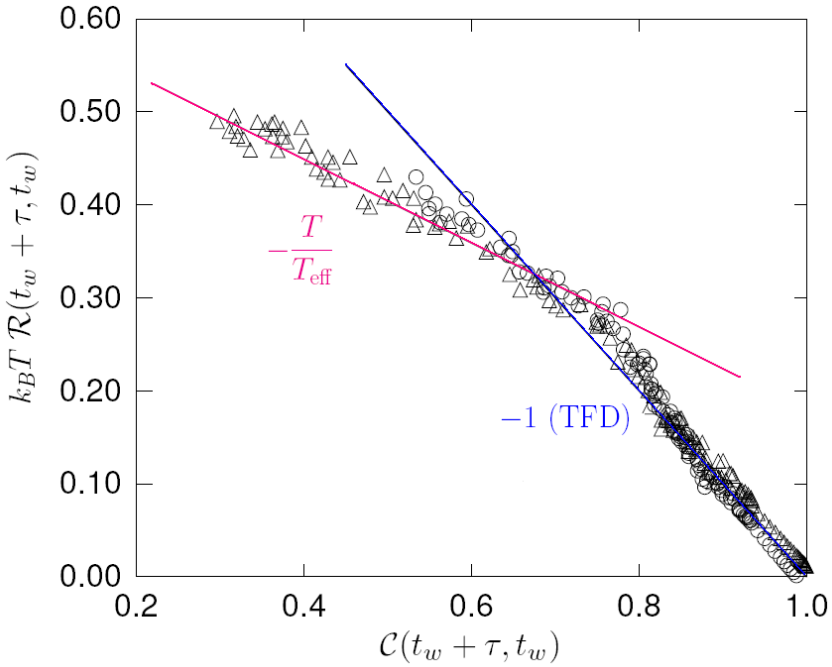


Fig. II.1: Courbe $k_BTR(C)$ d'un verre de Lennard-Jones, paramétrée par le temps t (à un certain âge t_w), d'après [Barrat et Kob, 1999] ; pour les fortes valeurs de corrélations, le TFD est vérifié (comportement linéaire avec une pente -1), ce qui n'est pas le cas aux faibles valeurs de corrélations

pend de l'observable. En revanche, d'autres simulations dans un verre de Lennard-Jones cisaillé donnent le résultat inverse [Berthier et Barrat, 2002]. Il est donc difficile de prévoir la dépendance ou non de la température effective avec l'observable, et en particulier concernant les mesures qui nous intéressent (température effective dans la Laponite).

II.1.5 État de l'art de mesures de température effective dans la Laponite

Après avoir présenté les résultats de simulations numériques de mesures de températures effectives dans des modèles de verre, on se tourne maintenant vers les résultats expérimentaux de mesure de température effective dans la Laponite. Les résultats expérimentaux de violation du TFD, et donc de mesure de température effective, dans la Laponite sont peu nombreux car elles sont délicates et nécessitent à la fois la mesure des fluctuations (par exemple D) et indépendamment de la dissipation (par exemple μ) ; les fluctuations deviennent de plus en plus faibles lorsque la Laponite vieillit (car la viscosité augmente), ce qui rend les mesures sensibles. On précise qu'extrêmement peu de mesures de température effective ont été réalisées dans des systèmes vitreux cisaillés. On peut citer [Wang et coll., 2008] dans un système granulaire et [Majumdar et Sood, 2008] dans un gel de micelles. Ces deux articles mesurent une température effective qui croît avec le cisaillement. Les valeurs obtenues dans [Majumdar et Sood, 2008] sont très élevées ($\sim 10^{11}$ K), ce qui est assez surprenant et difficile à interpréter physiquement.

Nous rappelons et confrontons ici les résultats expérimentaux de mesure de température effective dans la Laponite, avant de passer à nos propres mesures. Les résultats restent très dispersés, voire contradictoires. Certaines études mettent en évidence une violation du TFD, alors que d'autres, avec les incertitudes expérimentales, concluent que la température effective ne diffère en fait pas de la température du bain. Dans les études qui mettent en évidence une violation du TFD, on observe cependant des comportements variés. Des explications différentes sont alors proposées.

On présente tout d'abord les expériences qui mettent en évidence une violation du TFD dans la Laponite. Parmi elle, on trouve tout d'abord des résultats de température effective très élevée, obtenus par des mesures électriques en utilisant une généralisation de la formule de Nyquist [Bellon et Ciliberto, 2002], [Buisson et coll., 2003]. La suspension de Laponite se trouve dans une cellule soumise à une tension et l'expérience consiste à mesurer l'impédance Z de la Laponite ainsi que la densité spectrale de puissance S_v du bruit thermique de Z en fonction de la fréquence imposée (1–40 Hz) et à différents âges de la suspension (0,3–50 h). Dans une Laponite à 2,5% en masse, les auteurs trouvent que le théorème fluctuation-dissipation est violé à basse fréquence, de façon d'autant plus importante que la fréquence ou l'âge sont faibles. Les valeurs montent jusqu'à $T_{\text{eff}} \sim 10^5$ K à 1 Hz pour $t_w = 0{,}3$ h. Par ailleurs, T_{eff} décroit lorsque la fréquence augmente, et à haute fréquence, on retrouve $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}$ quel que soit l'âge de la suspension. Des résultats similaires ont été obtenus avec des concentrations de 1 %, 2 % et 3 % [Buisson, 2003]. On note que la violation existe à des fréquences bien supérieurs à $1/t_w$, ce qui ne correspond pas aux résultats de simulations numériques. Cette étude est la seule à mesurer des températures effectives aussi élevées dans la Laponite (plusieurs dizaines de fois la température du bain).

Plusieurs groupes ont mesuré la température effective dans la Laponite par des méthodes de microrhéologie. Ces expériences consistent à mesurer les mouvements de billes micrométriques (libre et en réponse à une force). L'un de ces groupes [Abou et Gallet, 2004], [Abou et coll., 2008] constate aussi une violation du TFD ; les résultats montrent que la température effective pour une Laponite (2,3% en masse) vaut la température du bain T_{bain} dans les premiers âges. Quand la suspension vieillit, T_{eff} augmente jusqu'à entre 1,2 et $3T_{\text{bain}}$ (à $t_w \sim 3$ h) puis rediminue pour revenir à T_{bain}.

D'autres travaux mettent en évidence une violation du TFD : ils concernent des mesures rhéologiques (macroscopiques) couplées à des mesures de diffusion de lumière (DLS) [Strachan et coll., 2006]. Ces expériences (dans une Laponite à 3 % en masse) montrent une température effective qui augmente avec le temps de vieillissement et la fréquence, et qui est proche de T_{bain} pour l'âge le plus jeune testé (82 min).

Un autre groupe a très récemment également mis en évidence une violation du TFD en mesurant la température effective par des expériences de diffusion de lumière (DLS) et de biréfringence [Maggi et coll., 2008]. Les résultats dans une suspension de Laponite environ à 1 % en masse montrent une violation du TFD dans les premiers temps ($T_{\text{eff}} = 6T_{\text{bain}}$ à $t = 0$) . La température effective décroit lorsque l'échantillon vieillit, et arrive à T_{bain} vers

20 h.

On présente maintenant les études qui n'ont pas mis en évidence une violation du théorème fluctuation-dissipation dans la Laponite. Le groupe de Bellon *et coll.*, outre les mesures électriques, a déterminé la température effective dans la Laponite (3 %) par des mesures rhéologiques macroscopiques dans une cellule de type Couette [Bellon et Ciliberto, 2002] (mesure des fluctuations thermiques et du couple imposé par le rotor). Les résultats ne montrent aucune violation du TFD quelle que soit la fréquence (1–10 Hz). Cette énorme différence entre les résultats des deux méthodes [Bellon et Ciliberto, 2002] peut surprendre. Comme il été mentionné dans la partie II.1.4, différents modèles de verre donnent des résultats antagonistes quant à la dépendance de l'observable sur la température effective dans un système hors équilibre. En fait, dans la Laponite, on peut imaginer que, selon la propriété que sonde la technique, les dynamiques de relaxation ne se font pas aux même échelles de temps, et donnent ainsi des températures effectives différentes. Mais ces résultats surprenants ne sont pas encore bien compris. On sait tout de même que la Laponite est un système assez complexe, assez mal maîtrisé, qui peut présenter des problèmes de reproductibilité [1].

Outre les résultats [Bellon et Ciliberto, 2002], il existe deux autres groupes qui assez récemment, par des méthodes de microrhéologie, n'ont pas mis en évidence de violation du TFD dans la Laponite [Jabbari-Farouji et coll., 2007a], [Jop et coll., 2009] (même méthode que celle utilisée par Abou *et coll.* présentée auparavant). L'un de ces groupes [Jabbari-Farouji et coll., 2007a], [Jabbari-Farouji et coll., 2008] obtient, avec les incertitudes expérimentales, $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}$ dans une Laponite à 2,8 % en masse. Ces expériences ne mettent donc pas en évidence de violation du théorème fluctuation-dissipation sur plusieurs décades en fréquence (1 Hz–10^4 Hz), quel que soit l'âge de la suspension (de 0 à 8 h). L'autre groupe [Jop et coll., 2009] n'a pas relevé non plus de violation du TFD dans la Laponite (1,2 % en masse), avec des barres d'erreur qui deviennent cependant assez importantes avec l'âge.

On peut récapituler avec une vision très simplifiée ces différents résultats (voir table II.1). Ce résumé ne fait pas apparaître toutes les subtilités de chacune des expériences et des résultats associés, mais il permet de bien mettre en évidence la disparité observée des résultats de mesures de température effective dans la Laponite, et ainsi la complexité des interprétations.

On peut également citer d'autres résultats expérimentaux [Greinert et coll., 2006] : ils concernent l'étude des fluctuations de position d'une particule dans un piège optique. La relation physique où intervient la température, à laquelle se substitue une température effective pour un cas hors équilibre, est le principe d'équipartition de l'énergie [2]. Ce n'est pas une relation fluctuation-dissipation, mais il peut être utile d'étudier par ce biais la signature de l'état hors équilibre du matériau. Les résultats montrent que la température effective dans une suspension de Laponite à 2,4 % est celle du bain T_{bain} dans les pre-

1. Ce problème sera par exemple mis en évidence dans le chapitre III.

2. Il s'agit d'étudier la distribution des fluctuations de position de la bille qui se comporte comme un oscillateur.

Références	Techniques expérimentales	Résultats
Violation du théorème fluctuation-dissipation		
[Bellon et Ciliberto, 2002] [Buisson et coll., 2003]	Mesures électriques	TFD violé pour les t_w ou ω faibles $T_{\text{eff}}(t_w) \searrow$; $T_{\text{eff}}(\omega) \searrow$
[Abou et Gallet, 2004] [Abou et coll., 2008]	Microrhéologie	TFD violé pour des t_w intermédiaires $T_{\text{eff}}(t_w) \nearrow\searrow$; $T_{\text{eff}}(\omega) \nearrow$
[Strachan et coll., 2006]	Rhéologie + DLS	TFD violé $T_{\text{eff}}(t_w) \nearrow$; $T_{\text{eff}}(\omega) \nearrow$
[Maggi et coll., 2008]	DLS + biréfringence	TFD violé pour les t_w faibles $T_{\text{eff}}(t_w) \searrow$
Pas de violation du théorème fluctuation-dissipation		
[Bellon et Ciliberto, 2002]	Rhéologie	Pas de violation du TFD $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}\ \forall\omega$
[Jabbari-Farouji et coll., 2007a] [Jabbari-Farouji et coll., 2008]	Microrhéologie	Pas de violation du TFD $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}\ \forall t_w,\omega$
[Jop et coll., 2009]	Microrhéologie	Pas de violation du TFD $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}\ \forall t_w,\omega$

Tab. II.1: Récapitulatif des résultats existants de mesures expérimentales de température effective dans la Laponite

miers temps, puis augmente et atteint environ $2T_{\text{bain}}$ à 3,5 h. Ce résultat est cependant à considérer avec précaution ; Jop *et coll.* ont effectué les mêmes mesures [Jop et coll., 2009], mais n'ont trouvé aucune déviation de T_{eff} avec le temps, seulement des barres d'erreur qui deviennent très grandes, de telle façon que la seule conclusion raisonnable est la constance de T_{eff} avec le temps. Dans [Jop et coll., 2007], les auteurs expliquent que le point faible des mesures de Greinert *et coll.* est la durée d'acquisition insuffisante : les barres d'erreurs des résultats sont alors violemment sous-estimées pour les temps avancés, car les erreurs de mesure deviendraient du même ordre de grandeur que l'effet observé. Ce résultat suggère qu'étudier les dynamiques de relaxation dans la Laponite nécessite beaucoup de précautions, tant dans les expériences que dans les interprétations.

Pour tenter d'expliquer les différences entre tous les résultats, plusieurs hypothèses sont avancées, sans que l'on sache vraiment la(les)quelle(s) est(sont) pertinente(s) ; tout d'abord, plusieurs observables différentes ont été testées dans ces études. Ensuite, on remarque que différentes techniques de mesure ont été adoptées. Enfin, certaines températures effectives sont obtenues en combinant des mesures réalisées sur des échantillons différents. Toutes ces remarques suivent l'idée générale que les mesures effectuées ne sondent peut-être pas les mêmes caractéristiques de la Laponite, donc pas les mêmes relaxations du matériau, et peuvent ainsi donner des résultats différents. La question de savoir si ces résultats sont contradictoires reste donc ouverte [Cipelletti et Ramos, 2005].

Il faut cependant être conscient que la notion de température effective dans les verres

liée à la violation du TFD n'est pas étudiée depuis très longtemps. Les mesures de température effective dans la Laponite sont très récentes. La littérature étant incohérente à ce sujet, les expériences, très délicates, sont encore trop peu nombreuses. Il est nécessaire d'aborder le problème par des voies différentes et d'utiliser de nouvelles techniques. Dans ce but, ou souhaite mesurer la température effective dans la Laponite sous cisaillement, afin de voir comment elle dépend d'un apport extérieur d'énergie. Les difficultés expérimentales n'ont pas permis de finaliser cet aspect. Un dispositif de cisaillement par champ électrique a été créé (cf. chapitre III), mais n'a pu être validé en vue d'une mesure de la température effective dans la Laponite. Un dispositif de cisaillement mécanique a également été fabriqué. Les difficultées liées à la mesure de température effective dans la Laponite a conduit à réduire les ambitions de ce projet ; l'outil est désormais en place. Afin d'apporter de nouveaux résultats de mesures de température effective dans la Laponite, on propose une nouvelle technique de mesure, qui présente des avantages supplémentaires. On va tester une des formes du théorème fluctuation-dissipation : la relation d'Einstein (équation (II.7) pour un système à l'équilibre, ou sa généralisation (équation (II.11) aux cas hors équilibre).

II.2 Dispositif expérimental : expérience de FRAP modifiée

On a besoin pour cela de mesurer la diffusion d'un marqueur (partie fluctuation) et sa vitesse en réponse à une force extérieure (partie dissipation). Les parties dissipation et fluctuation peuvent être mesurées de façon indépendante, comme c'est le cas parfois dans les mesures de la littérature. La technique utilisée ici présente l'avantage de mesurer les deux grandeurs (diffusion et vitesse) simultanément, ce qui permet de s'affranchir des problème de différences d'échantillon. On utilise à nouveau l'expérience de FRAP décrite dans la partie I.3.1 mais cette fois-ci en utilisant des marqueurs plus denses que le fluide porteur. On rappelle brièvement que cette technique consiste à photoblanchir une nappe horizontale (profil gaussien) de l'échantillon contenant des marqueurs fluorescents. Le profil d'intensité gaussien s'élargit par la diffusion des marqueurs. L'évolution du carré de la largeur de la gaussienne permet d'avoir ainsi accès au coefficient de diffusion des marqueurs. La vitesse des marqueurs fluorescents (selon l'axe vertical) peut être extraite, quant à elle, en suivant la position de cette même gaussienne. L'équation (I.5) donne l'évolution dans l'expérience de FRAP du profil d'intensité photoblanchi avec le temps t et selon l'axe vertical z. Si en plus la position de la gaussienne évolue le long de l'axe vertical à cause des marqueurs dont la vitesse est non nulle, cette expression du profil devient alors :

$$I(z,t) = I_0 \frac{w_0}{w(t)} \exp\left(\frac{-2(z - z_m(t))^2}{w^2(t)}\right) \tag{II.12}$$

où I_0 et w_0 sont l'amplitude et la largeur du profil gaussien à $t = 0$ et $w(t)$ la largeur à l'instant t qui obéit toujours à la loi

$$w^2(t)/2 = w_0^2/2 + 4Dt \tag{II.13}$$

et z_m la position (verticale) du sommet de la gaussienne. Cette position varie avec le temps. Lorsque les marqueurs ont une vitesse constante v_s, on a l'évolution temporelle de z_m suivante :

$$z_m(t) = z_m(0) + v_s t \tag{II.14}$$

On a choisi comme force extérieure le poids des marqueurs. C'est en effet une force facile à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite aucun dispositif supplémentaire. Elle requiert une masse volumique ρ du marqueur différente de celle du solvant (l'eau) ρ_{eau}. On note $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{eau}}$ cette différence. Les marqueurs que l'on peut trouver sont tous plus denses que l'eau, $\Delta\rho$ est alors positif. La vitesse du marqueur due au poids est alors une vitesse de sédimentation, dirigée vers l'axe z descendant (d'où la notation v_s). Le poids différentiel du marqueur est $P = \Delta\rho g\pi\sigma^3/6$, où g est l'accélération de la pesanteur, et σ le diamètre du marqueur. La relation d'Einstein (II.7) peut alors se reformuler en faisant apparaître les deux paramètres D et v_s que l'on mesure grâce à la méthode de FRAP :

$$k_B T = \frac{D}{v_s/P} = \frac{D}{v_s}\frac{\Delta\rho \cdot g\pi\sigma^3}{6} \tag{II.15}$$

où $\Delta\rho \cdot g\pi\sigma^3/6$ est une constante et D et v_s sont obtenus expérimentalement par ajustement linéaire (respectivement) de $w^2(t)$ et $z_m(t)$ (voir équations (II.13) et (II.14)).

Pour cette étude, il faut des marqueurs qui rendent compte de l'état du système, et notamment de son âge. D'après les résultats de diffusion de marqueurs dans la Laponite (chapitre I), il est donc nécessaire de prendre des marqueurs plus gros que 65 nm. Des marqueurs plus petits diffusent dans la porosité de la suspension prise et ne rendent ainsi pas compte de la divergence de viscosité de ce verre. Leur densité doit être suffisamment différente de celle de l'eau, afin que les phénomènes de sédimentation soient assez importants (déplacement significatif pendant des temps d'expériences raisonnables) ; en fait, c'est un compromis entre taille et densité qu'il faut trouver : aucun des paramètres — coefficient de diffusion et vitesse de sédimentation (plus exactement leur temps caractéristique) — ne doit être prépondérant par rapport à l'autre. Cette importance relative peut être quantifiée par le nombre de Peclet Pe (voir [Padding et Louis, 2008]), qui est le rapport entre les temps caractéristiques de diffusion τ_D et de sédimentation τ_s d'une particule, sur une longueur caractéristique L_c :

$$Pe = \frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{L_c^2/D}{L_c/v_s} = \frac{v_s L_c}{D} \tag{II.16}$$

Cette longueur caractéristique dans notre cas peut être la taille de la zone photoblanchie lors de l'expérience de FRAP, soit ~ 110 µm. C'est en effet sur cette taille que les marqueurs doivent diffuser pour résorber la nappe. Les marqueurs que l'on utilise sont des billes fluorescentes de silice de diamètre $\sigma = 200$ nm et de densité $\rho/\rho_{\text{eau}} = 1{,}95$. On peut calculer en théorie leur coefficient de diffusion et leur vitesse de sédimentation dans l'eau à 20°C ; le coefficient de friction (inverse de la mobilité μ) vaut, pour une particule sphérique, $\xi = 3\pi\eta\sigma$. Le coefficient de diffusion et la vitesse de sédimentation calculés

théoriquement sont donc :

$$D_{\text{théo}} = \frac{k_B T}{\xi} = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma} \simeq 2{,}2\ \mu\text{m}^2/\text{s} \tag{II.17}$$

$$v_{s\,\text{théo}} = \frac{P}{\xi} = \frac{\Delta\rho \cdot g\sigma^2}{18\eta} \simeq 0{,}021\ \mu\text{m/s} \tag{II.18}$$

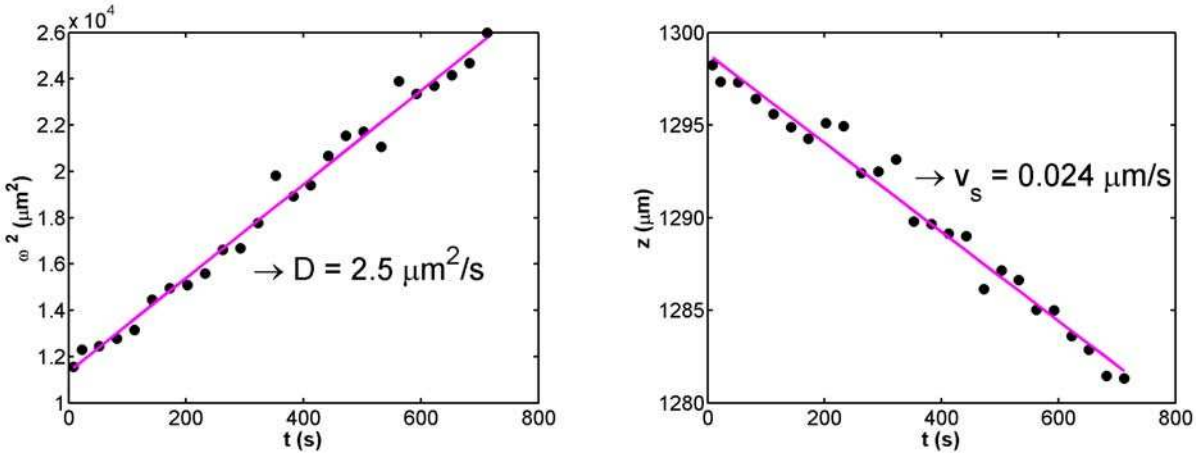
Le nombre de Peclet correspondant est alors environ de 1 si on regarde les phénomènes sur la taille de la zone photoblanchie, soit ~ 110 µm. Les phénomènes diffusifs et convectifs se déroulent alors dans des temps comparables.

On n'a trouvé en pratique que ce fournisseur (FluoProbes), qui propose des billes de silice fluorescentes dans la gamme de tailles qui nous intéresse. Avec ces marqueurs, les mesures de FRAP sont plus délicates qu'au chapitre I. Les problèmes de convection (cf. partie I.3.1) liés à l'emmagasinement d'une partie de l'énergie du photoblanchiment sont ici plus importants car les marqueurs sont plus gros et difficiles à photoblanchir. On n'a pas réussi à trouver dans le commerce des marqueurs similaires plus fluorescents et/ou plus faciles à photoblanchir, avec lesquels on aurait pu diminuer le photoblanchiment et ainsi éviter plus facilement la convection, tout en gardant un signal de fluorescence suffisant. Une autre difficulté réside dans les valeurs de D et v_s mesurées en FRAP : elles sont assez faibles (cf. équation (II.17) et (II.18)) par rapport à la précision de la mesure, c'est-à-dire que l'incertitude relative sur ces deux paramètres est assez élevée. Pour pallier à ce problème, nous avons fait appel à un laboratoire privé dans le but d'obtenir des marqueurs fluorescents plus denses, tout en ayant des valeurs de Pe aux alentours de 1. Ces synthèses étant assez difficiles, les nombreux marqueurs réalisés par ce laboratoire, que l'on a testées en FRAP, n'ont rien donné d'acceptable, pour des raisons de densité trop faible, de perte de fluorescence en solution ou encore de détérioration des gels de Laponite. Toutes les investigations poussées pour trouver d'autres marqueurs n'ont donc malheureusement pas permis de mieux répondre à nos critères. Ces difficultés (manque de fluorescence, convection, paramètres mesurés faibles) réduisent alors beaucoup le rapport signal / bruit, et rendent donc les expériences très délicates et assez rapidement bruitées.

II.3 Mesures de température dans l'eau et validation expérimentale

Avant de mesurer une température effective dans la Laponite, on doit tester la robustesse du dispositif expérimental utilisé, présenté dans la partie précédente et des colloïdes. On doit en effet s'assurer que ce dispositif permet déjà bien de mesurer la température du bain lorsque le TFD n'est pas violé. On a pour cela mené une étude de validation de cette expérience, qui consiste en la mesure de température dans l'eau au repos (= système à l'équilibre) grâce à la loi d'Einstein, cf. équation (II.15). On présente sur la figure II.2 un

exemple de courbes $w^2(t)$ et $z_m(t)$, ainsi que les ajustements linéaires associés, permettant d'obtenir respectivement D et v_s grâce à la méthode de FRAP. Les mesures durent entre 2 et 20 minutes.



(a) (b)

Fig. II.2: Exemple de courbes (a) $w^2(t)$ et (b) $z_m(t)$ obtenues par FRAP dans une solution aqueuse de billes de diamètre $\sigma = 200$ nm et de densité 1,95 ; les courbes en traits pleins correspondent aux ajustements linéaires selon les équations (II.17) et (II.18)

La température T est alors calculée, pour chaque mesure, en utilisant l'équation (cf. (II.15)) :

$$T = \frac{D}{v_s}\frac{\Delta\rho g \pi \sigma^3}{6k_B} \tag{II.19}$$

où $\Delta\rho$ et σ sont connues (données du fabricant). Pour avoir une idée de l'incertitude sur T, on peut estimer celles sur D et sur v_s à partir des écarts des N points expérimentaux à l'ajustement linéaire et de la durée t_{exp} de l'expérience :

$$\Delta D = \frac{1}{t_{\text{exp}}}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{\text{N points}}(w^2 - w^2_{\text{ajustement}})^2} \tag{II.20a}$$

$$\Delta v_s = \frac{1}{t_{\text{exp}}}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{\text{N points}}(z - z_{\text{ajustement}})^2} \tag{II.20b}$$

Dans l'eau, on trouve expérimentalement $\Delta D/D \simeq 15$ % et $\Delta v_s/v_s \simeq 15$ %, soit une erreur relative d'environ 30 % sur le calcul de T.

À cause des problèmes de convection, énormément d'expériences s'avèrent a posteriori mauvaises (non-linéarité des courbes $w^2(t)$ et $z_m(t)$). Les mesures valables obtenues

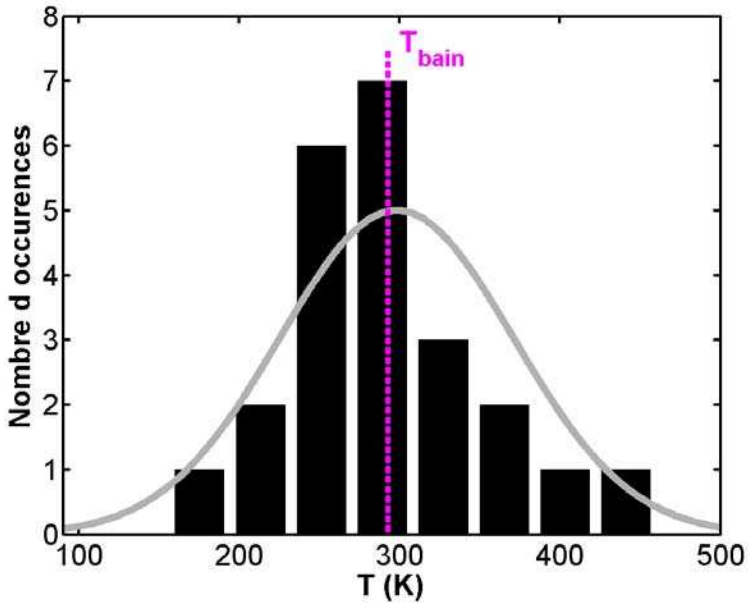


Fig. II.3: Histogramme des températures calculées dans l'eau à 293 K grâce à la relation (II.19) ; la courbe en trait plein est l'ajustement gaussien de cette distribution

apparaissent sur l'histogramme de distribution des températures présenté sur la figure II.3.

On constate que la distribution présente bien un "pic", qui se situe à 294 K, qui est quasiment la température de la pièce(293 K, mesurée par un vrai thermomètre) ; l'écart-type vaut 71 K, ce qui donne une incertitude (calculée à l'aide du nombre d'expériences) sur la mesure de température de 15 K. L'incertitude relative est alors de $15/300 = 5$ %. Retrouver la valeur de T_{bain} est très satisfaisant dans la mesure où il existe une incertitude sur les valeurs de taille et de densité des marqueurs fluorescents, qui interviennent dans le calcul de T (par opposition au chapitre I où les tailles étaient vérifiées expérimentalement à l'aide de nos mesures). Étant donné les grosses difficultés expérimentales (valeurs mesurées faibles, problème de convection), il est également rassurant de trouver une jolie distribution des valeurs de T obtenues expérimentalement, avec une incertitude seulement de 5 %.

En mesurant expérimentalement la température par la méthode de FRAP en utilisant la relation d'Einstein, on retrouve celle du bain. Le dispositif expérimental est donc robuste et peut donc nous permettre de mesurer des températures effectives dans la Laponite, ce qui est présenté dans la partie suivante.

II.4 Température effective dans la Laponite en vieillissement

II.4.1 Résultats des mesures

Le but ultime de ce chapitre est de mesurer une température effective dans la Laponite, et surtout de voir si l'on met en évidence une violation du TFD dans ce milieu vitreux mou. On effectue donc les mêmes mesures que dans l'eau (partie précédente II.3), mais dans des suspensions de Laponite, assez jeunes, en cours de vieillissement. La Laponite étant un système complexe, on peut se demander si l'on reste bien dans le cadre d'un transport purement diffusif et convectif. Pour répondre à cette interrogation, on trace sur la figure II.4 les profils d'intensité obtenus lors d'une mesure à l'instant initial (juste après le photoblanchiment) et 150 s plus tard. Les ajustements gaussiens apparaissent également sur la figure. On constate que le profil initialement gaussien reste gaussien. On peut donc effectuer, à juste titre, les mêmes mesures dans la Laponite que dans l'eau.

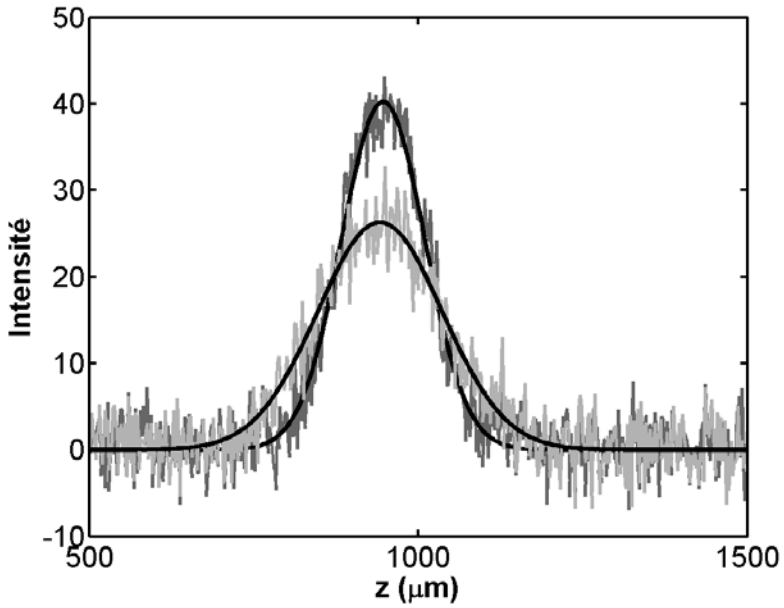


Fig. II.4: Profils d'intensité obtenus à $t = 0$ (en haut) et $t = 150$ s dans une suspension de Laponite. Les lignes brisées correspondent aux points expérimentaux et les courbes lisses sont les ajustements gaussiens.

La température effective est alors calculée à l'aide d'une relation similaire à la relation (II.19), mais en situation hors équilibre, avec T_{eff} à la place de T :

$$T_{\text{eff}} = \left(\frac{D}{v_s}\right)_{\text{hors équilibre}} \frac{\Delta\rho g\pi\sigma^3}{6k_B} \tag{II.21}$$

En mesurant la température effective dans le Laponite, on se rend compte que les courbes $w^2(t)$ et $z_m(t)$ sont beaucoup plus bruitées que celles obtenues lors des mesures

dans l'eau. Cela s'explique par le fait que les profils d'intensité gaussiens sont très bruités, avec un rapport signal / bruit très faible (proche de 1 parfois en fin d'expérience). Sur la figure II.4, l'amplitude de la gaussienne est d'environ 30, et celle du bruit d'environ 8. Les mesures de température effective sont donc beaucoup plus délicates que celles de température dans l'eau, déjà difficiles. Pour estimer l'incertitude sur chaque mesure de température, on se base, comme dans l'eau, sur les écarts des points expérimentaux aux ajustements (équations (II.20)). On trouve en moyenne des incertitudes relatives $\Delta D/D \simeq 50$ % et $\Delta v_s/v_s \simeq 50$ %, soit une erreur relative de l'ordre de 100 % sur le calcul de T_{eff}.

On a effectué des mesures de température effective dans des suspensions de Laponite de différentes concentrations (de 1,8 à 2,3 %), à différents âges. On présente sur la figure II.5 l'évolution de T_{eff} avec l'âge de chacune des supensions [3]. Les abscisses des différentes courbes ne peuvent pas être comparées entre elles car les temps de prise sont différents d'une suspension à l'autre. Néanmoins, quelle que soit la suspension considérée, aucune tendance ne se dégage sur l'évolution temporelle de la température effective. Les mesures, bien que très dispersées, vont dans le sens d'une température effective constante. L'ensemble de toutes les mesures donnent une température effective moyenne de 292 K, c'est-à-dire presque la température du bain. L'écart-type de cette distribution est de 251 K, soit une incertitude de 56 K (incertitude relative de 20 %). Il est évident qu'il faut relativiser la valeur de température effective obtenue si proche de celle du bain, dans la mesure où l'incertitude sur la mesure de température effective est immense. Cependant, cela permet de converger vers le fait que la température effective mesurée dans la Laponite en cours de vieillissement est la température du bain, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de violation de théorème fluctuation-dissipation.

On trace sur la figure II.6 l'histogramme des températures effectives mesurées dans la Laponite en vieillissement (toutes concentrations et tous âges confondus, dans la mesure où on a constaté que ces deux paramètres n'influent pas sur la température effective). Cette distribution montre clairement la non-violation du théorème fluctuation-dissipation, bien qu'il soit très intéressant d'effectuer d'autres mesures pour avoir un histogramme plus pertinent. On peut comparer ces résultats à ceux obtenus dans l'eau. On présente pour cela les deux histogrammes superposés sur la figure II.7. On constate évidemment que les mesures de température effective réalisées dans la Laponite en vieillissement sont bien plus dispersées que les mesures de température réalisées dans l'eau ; les écarts-types de ces deux distributions diffèrent d'un rapport 3,5. Pour compenser cette extrême dispersion des résultats de mesures de température effective dans la Laponite en vieillissement, il faut donc accumuler les mesures, ou bien envisager des améliorations (présentées dans la partie II.5).

II.4.2 Comparaison avec les autres résultats

Nos résultats, bien qu'assez peu nombreux pour l'instant, permettent donc de conclure que l'on ne met pas en évidence de violation du TFD, en prenant en compte les barres

3. Seules certaines barres d'erreur figurent sur le graphe, mais toutes sont du même ordre de grandeur.

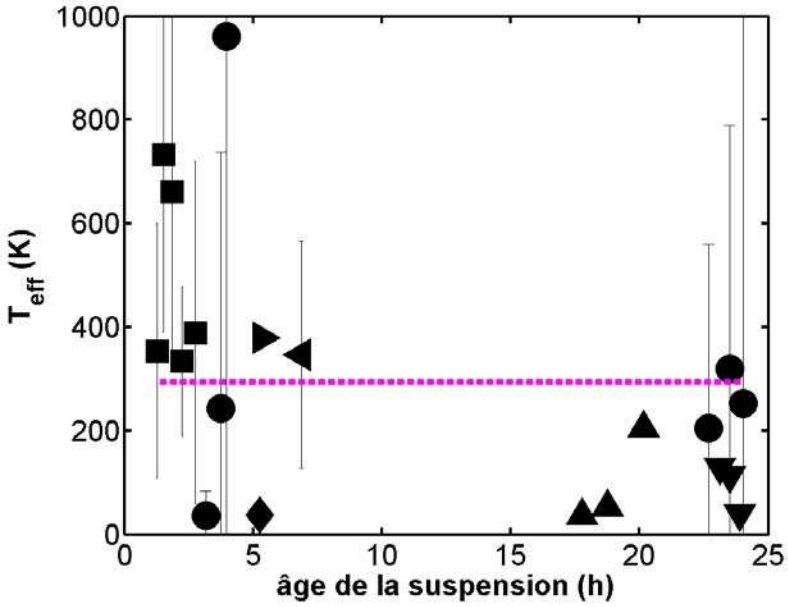


Fig. II.5: Évolution de la température effective avec l'âge des différentes suspensions utilisées. On utilise un symbole différent par suspension (■1,8 %; ♦▲▼2,0 %; ►◄ 2,1 %; •2,3 %) ; le trait en pointillés représente la température du bain (293 K)

d'erreur. Cette conclusion va à l'encontre des résultats numériques dans certains modèles de verres, comme les liquides de Lennard-Jones, qui prédisent une violation du TFD aux temps longs. On peut se demander si l'on explore des âges t_w suffisamment élevés. Nos conclusions sont également en désaccord avec plusieurs résultats expérimentaux de mesures de température effective dans la Laponite [Buisson et coll., 2003], [Abou et coll., 2008], [Strachan et coll., 2006], [Maggi et coll., 2008]. En revanche, cette conclusion est la même que pour plusieurs études [Bellon et Ciliberto, 2002], [Jabbari-Farouji et coll., 2008], [Jop et coll., 2009].

II.5 Conclusions et perspectives sur les températures effectives

On a mesuré expérimentalement la température effective dans la Laponite en cours de vieillissement, un matériau vitreux mou. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une méthode de FRAP permettant d'étudier ce que devient la relation d'Einstein dans ce système vieillissant. La technique utilisée ici présente un énorme avantage : on mesure simultanément les parties fluctuation et dissipation (D et v_s). Cette méthode est de plus non intrusive pendant la mesure car une fois les marqueurs photoblanchis, on laisse le système évoluer. Nos résultats n'ont pas montré de violation du théorème fluctuation-dissipation, dans la mesure où la température effective ne diffère pas de celle du bain. Il existe des résultats de mesures de température effective dans la Laponite, utilisant des techniques différentes, arrivant à cette même conclusion. À l'inverse, d'autres mettent en évidence

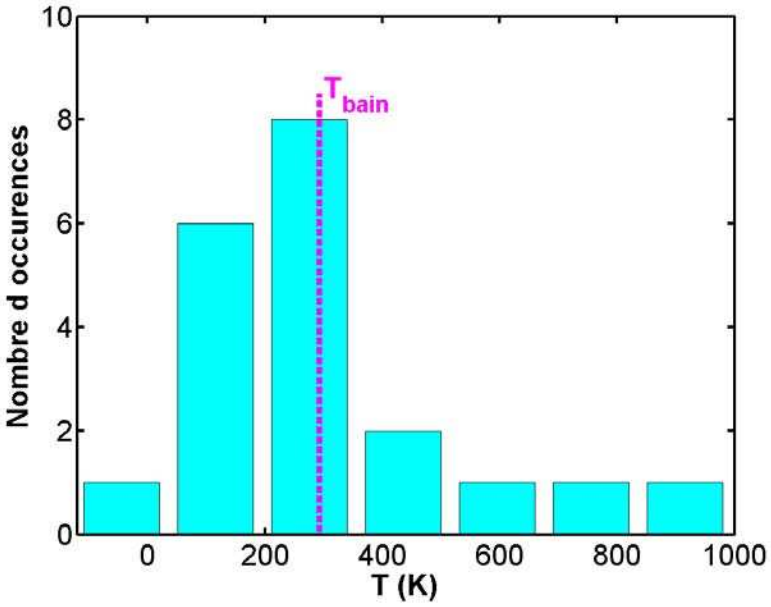


Fig. II.6: Histogramme des températures effectives dans la Laponite

une violation du TFD. L'étude de la violation du théorème fluctuation-dissipation dans les verres est assez récente. Les mesures de température effective dans le Laponite sont encore peu nombreuses, car elles encore plus récentes et très délicates. La dynamique de vieillissement et les mécanismes de relaxations au sein de ce matériau sont encore mal compris, étant donné les désaccords entre les différents résultats expérimentaux. On manque à l'heure actuelle de recul et d'expériences pour mieux comprendre cela. Ces grandes différences peuvent probablement s'expliquer par la différence des méthodes d'investigation sur la Laponite. La Laponite étant un système assez mal maîtrisé chimiquement, elle peut elle aussi être la source de divergences de comportement entre les études. Il est de toute façon nécessaire d'être prudent lors des interprétations des phénomènes observés et réalistes sur les barres d'erreur, notamment lorsque la Laponite a atteint un certain âge.

Concernant la suite de ce projet, les mesures de température effective dans la Laponite vont être poursuivies, afin d'obtenir plus de valeurs, et ainsi un histogramme plus pertinent.

Il serait également judicieux d'effectuer cette étude sur un système similaire à la Laponite, mais plus fiable, comme par exemple la nontronite, une argile naturelle [Michot et coll., 2006].

Pour améliorer l'expérience actuelle, il faudrait trouver des marqueurs plus fluorescents et/ou plus faciles à photoblanchir, ce qui permettrait d'augmenter le contraste en diminuant le photoblanchiment, source de convection. L'utilisation de marqueurs plus denses et plus petits permettrait également d'améliorer la précision des mesures. Comme on l'a indiqué, on n'a à ce jour pas trouvé d'autres marqueurs fluorescents répondant à ces critères. On peut également envisager, à la place de marqueurs plus denses, d'utiliser une force extérieure (s'exerçant sur les marqueurs) autre que la gravité, par exemple

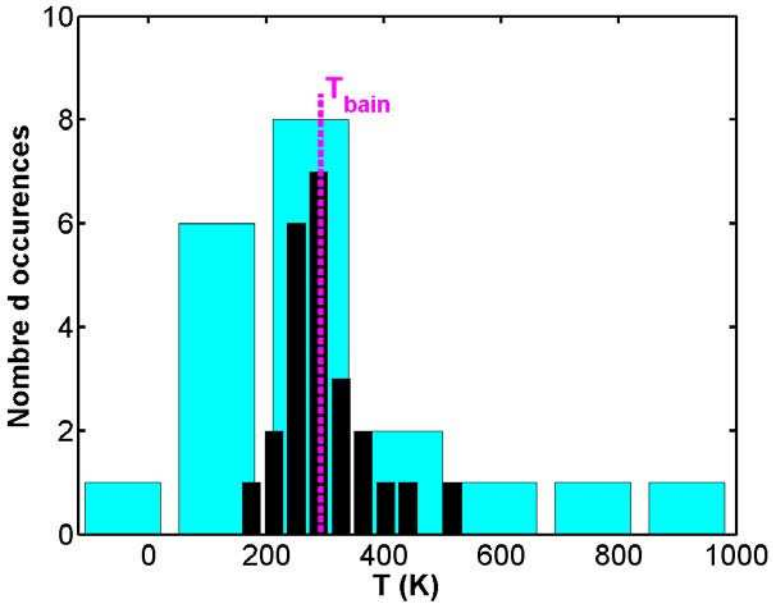


Fig. II.7: Histogrammes des températures dans l'eau (au premier plan, en noir) et des températures effectives dans la Laponite (au second plan)

une force magnétique. À l'aide d'aimants en neodymium, on pourrait obtenir des forces plusieurs dizaines de fois plus élevées que le poids des billes actuellement utilisées. Les marqueurs fluorescents *et* magnétiques que l'on a trouvés jusqu'à présent dans le commerce sont cependant trop gros (1 µm) : les mouvements diffusifs sont trop faibles par rapport aux mouvements provoquées par le champ magnétique. Une autre piste possible est la fabrication de vésicules magnétiques fluorescentes, dont le laboratoire "Matière et Systèmes Complexes", avec lequel nous sommes en contact, possède le savoir-faire. Cette piste pourrait aboutir mais demande beaucoup de temps et de mise en place.

Enfin, on peut envisager à plus long terme de mesurer la température effective dans des suspensions de Laponite cisaillées, pour voir si l'apport d'énergie se traduit par une augmentation de la température effective du système, comme le prédisent certains articles théoriques [Berthier et Barrat, 2002], et comme l'ont déjà mesuré quelques groupes dans d'autres systèmes vitreux [Majumdar et Sood, 2008], [Wang et coll., 2008]. Ces mesures pourront être réalisées dans une cellule de type Couette avec des parois transparentes, qui est à présent disponible.

Chapitre III

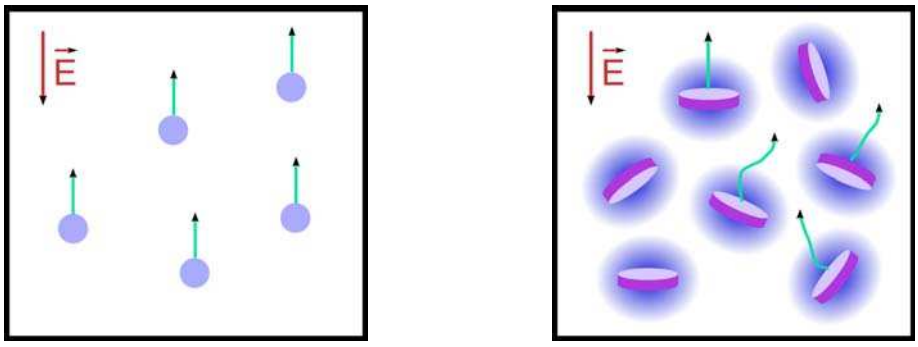
Mise hors équilibre et modification du vieillissement de la Laponite par application d'un champ électrique

III.1 Motivations et but

Le chapitre précédent est consacré à la mesure de la température effective dans la Laponite en vieillissement. Dans le continuité de cette étude, il est intéressant de mesurer cette température dans des systèmes mis hors équilibre par un apport extérieur d'énergie. C'est le but de ce chapitre dans lequel on compare le vieillissement de la Laponite sous contrainte et au repos. Il faut pour cela imaginer une force extérieure qui désorganiserait le milieu, tout en permettant de faire des mesures quantifiant le vieillissement en parallèle (typiquement des mesures optiques de FRAP). Une première possibilité est de mélanger mécaniquement la Laponite pour injecter de l'énergie au système. On a mis en place un dispositif de type Couette avec des parois transparentes (pour permettre des mesures optiques). La création de ce dispositif fut relativement longue et tardive et sa mise au point assez minutieuse : il est en effet très délicat d'effectuer des mesures optiques à petites échelles qui peuvent être perturbées par des mouvements macroscopiques du dispositif mécanique : on a besoin de cisaillements assez élevés pour déformer la Laponite ($\dot{\gamma} \sim$ 100–1000 s^{-1}). Il est alors difficile avec les vitesses de rotations importantes, qui sont nécessaires, d'avoir une excellente coaxialité. Le tangage qui en résulte perturbe les mesures à petites échelles réalisées sur les suspensions.

C'est pourquoi on a opté pour un mélange électrique qui permet de déformer le matériau sans être gêné par le dispositif. Les plaquettes de Laponite étant chargées électriquement en surface, une manière d'agiter localement les suspensions est en effet d'appliquer un champ électrique. On peut ainsi imaginer que l'application d'un tel champ aura pour effet une excitation locale des particules. L'effet est *a priori* global car les particules sont toutes identiques et répondent de la même façon au champ électrique. C'est ce qui se passerait dans une solution diluée comme schématisé sur la figure III.1(a). On rappelle (cf. partie I.2 sur la Laponite) que les particules d'argile sont en forme de disques, avec des charges différentes sur les faces et sur les bords : les faces sont chargées négative-

ment (environ 10^3 charges élémentaires par face) et les bords sont quant à eux chargés positivement ou négativement selon le pH. [Mongondry et coll., 2005]. Le désordre et l'hétérogénéité de l'orientation des plaquettes ainsi que la charge assez importante des plaquettes de Laponite favoriseraient une déformation locale par un mélange électrique, comme schématisé sur la figure III.1(b). Des cisaillement locaux sont induits du fait de déplacements différentiels entre plaquettes.



(a) (b)

Fig. III.1: Schématisation du déplacement de particules chargées négativement sous l'effet d'un champ électrique ; (a) dans un milieu où les interactions électrostatiques entre particules sont faibles et (b) dans une suspension de Laponite où les plaquettes sont orientées aléatoirement avec interactions électrostatiques entre plaquettes fortes (les halos autour des plaquettes représentent les zones plus denses en charges)

Dans ces suspensions que l'on désire déformer par un champ électrique, il faut pouvoir quantifier l'effet du champ en comparant des mesures faites sous champ électrique et en son absence. Avec tous les résultats obtenus de mesure de coefficients de diffusion dans des suspensions de Laponite (cf. partie I.4), on a entrepris pour cela de réaliser à nouveau des mesures de FRAP ; le coefficient de diffusion est ainsi le paramètre de jauge de l'état du système (de son âge).

On caractérise tout d'abord le comportement électrique de la Laponite, ce qui sert ensuite pour calculer les déplacements des plaquettes d'argile. On présente enfin les résultats de mesures de coefficients de diffusion dans la Laponite. Les calculs présentés dans la partie III.3 permettent d'estimer le déplacement attendu des plaquettes de Laponite sous champ électrique à ~ 300 nm, soit plusieurs diamètres $\sigma_{\text{lap}} \simeq 30$ nm de disques de Laponite. Il paraît donc pertinent de faire des expériences de vieillissement de Laponite sous champ électrique, en espérant déformer le système et retarder la prise par mise en mouvement significative des plaquettes d'argile.

Dans cette étude, le régime transitoire de mise en mouvement des plaquettes d'argile est largement dépassé, les calculs sont donc faits dans le régime permanent. Pour en être certain, on peut estimer un ordre de grandeur de la durée du régime transitoire en faisant

le calcul très simple pour une particule sphérique de diamètre σ_{lap} [1] :

$$\tau_{\text{transitoire}} = \frac{\rho_{\text{lap}} \frac{4}{3}\pi(\frac{\sigma}{2})^3}{3\pi\eta\sigma} = \frac{\rho_{\text{lap}}\sigma^2}{18\eta} \tag{III.1}$$

où ρ_{lap} est la masse volumique de la Laponite, et η la viscosité du fluide (simple) considéré. Cette estimation ($\eta = 10^{-3}\ Pa.s$) donne un ordre de grandeur de 10^{-10} s, soit un temps très inférieur aux périodes d'oscillations des champs électriques que l'on applique.

III.2 Caractérisation électrique de la Laponite

III.2.1 Dispositif expérimental

La volonté d'appliquer un champ électrique aux suspensions de Laponite, tout en effectuant des mesures optiques de FRAP, nous a amené à imaginer un dispositif dans lequel le fluide étudié est placé entre deux plaques transparentes conductrices, qui nous servent d'électrodes, chacune mise à un potentiel différent.

Ces électrodes sont des plaques de verre, (lames de microscope de dimensions 75 mm × 25 mm × 1,1 mm), recouvertes sur l'une des deux faces d'une fine couche (quelques dizaines de nanomètres) d'un oxyde conducteur : l'oxyde d'indium-étain [2], nommé ITO (pour l'appellation anglaise *Indium Tin Oxide*). Ce matériau présente l'immense avantage de combiner conductivité électrique et transparence optique, à condition de rester en dépôt de suffisamment fine épaisseur (matériau utilisé par exemple pour des écrans tactiles) [Granqvist et Hultaker, 2002] [Daoudi, 2003]. On se procure ces plaques auprès du fournisseur Sigma-Aldrich®. Il existe plusieurs épaisseurs de dépôts, qui donnent plusieurs résistivités de couche mince. Le paramètre permettant de quantifier la résistivité électrique (inverse de la conductivité) de la couche d'ITO est la résistance carrée, notée $R_\square$. C'est la résistance d'une surface carrée dotée d'électrodes aux deux côtés opposés. Elle s'exprime donc en ohms, mais on peut utiliser l'unité ohms par carré ou ohms carré (noté Ω/sq ou $\Omega_\square$) pour signaler que l'on parle de la résistance d'une surface. Les plaques que l'on utilise sont trois fois plus longues ($L_{\text{ito}} = 75$ mm) que larges ($l_{\text{ito}} = 25$ mm), la résistance d'une plaque d'ITO mesurée en faisant contact sur les deux largeurs sera donc $(L_{\text{ito}}/l_{\text{ito}})R_\square = 3R_\square$ (voir figure III.2). C'est bien ce que l'on vérifie en mesurant avec un simple ohmmètre. Les plaques que l'on a utilisées ont une épaisseur de dépôt d'ITO de 150 jusqu'à environ 1600 Å, ce qui leur confère une transmittance d'au moins 78% (rapport entre intensité transmise et intensité incidente). Les résistances carrées résultantes vont de 5 à 100 $\Omega_\square$. Le récapitulatif des caractéristiques des plaques d'ITO utilisées est consigné dans la table III.1. Les valeurs de $R_\square$ sont fournies par un intervalle assez large. Expérimentalement, on trouve en fait des valeurs très proches des valeurs moyennes fournies.

1. sous les hypothèses d'un écoulement stationnaire à bas nombre de Reynolds, sans glissement du fluide à la surface de la sphère, avec des parois situées "à l'infini"

2. L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain) est un mélange d'oxyde d'indium III (In_2O_3) et d'oxyde d'étain IV (SnO_2) (quelques % en masse typiquement)

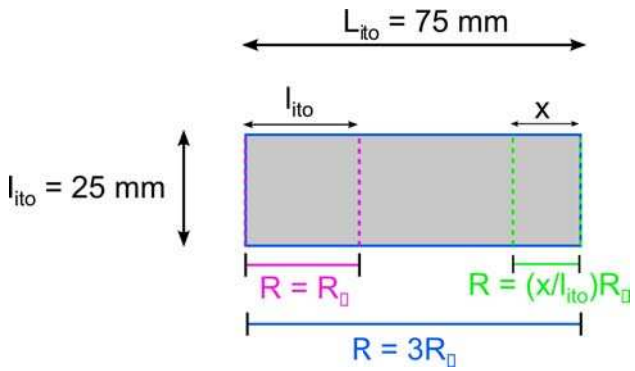


Fig. III.2: Dimensions et résistance d'une plaque d'ITO

Épaisseur de la couche d'ITO (Å)	≃ 1200 – 1600	600–1000	300–600	150–300
Résistance carrée ($\Omega_\square$)	5–15	15–25	30–60	70–100

Tab. III.1: Caractéristiques des plaques d'ITO utilisées

Entre ces deux plaques d'ITO se trouve le fluide, en contact avec le dépôt d'ITO, auquel on veut appliquer un champ électrique : la Laponite. Avant d'étudier la Laponite, on utilisera une solution ionique simple afin de tester son comportement électrique pour valider le dispositif.

Afin de canaliser le liquide entre les deux plaques d'ITO et d'assurer l'étanchéité, on a utilisé des joints plats de formes rectangulaires, évidés selon un rectangle plus petit (voir schéma sur la figure III.3(b)). Ce joint est écrasé entre les deux plaques d'ITO et la zone de présence du liquide se trouve délimitée par les bords intérieurs de ce joint rectangulaire (voir figure III.3(c)). Il faut utiliser un matériau de joint inerte vis-à-vis des suspensions que l'on veut mettre à l'intérieur. On a opté pour un élastomère (polymère élastique) qui présente une très grande inertie chimique et des propriétés mécaniques répondant à nos critères (étanchéité et rigidité) : le Viton®. On a choisi une épaisseur de joint de 500 µm. Une épaisseur trop faible aurait rendu les phénomènes de surface prépondérants, et un dispositif trop épais aurait posé des problèmes d'observation du volume avec les objectifs de microscope à notre disposition.

Les dimensions du dispositif sont en partie imposées par celles des plaques d'ITO, 75 mm de longueur et 25 mm de largeur. Afin de pouvoir appliquer une différence de potentiel au système, on a décidé de laisser 20 mm d'un côté des plaques d'ITO afin de pouvoir y fixer une pince crocodile par exemple. Les dimensions externes du joint en Viton® sont donc 55 mm × 25 mm. La largeur de la couronne rectangulaire a été choisie de 5 mm. Ses dimensions intérieures sont donc $55-2\times5 = 45$ mm et $25-2\times5 = 15$ mm (voir le schéma de la figure III.3(b)). La section (utile) de chaque électrode vaut $S = l \times L = 15 \times 45 = 675$ mm^2. L'ordre de grandeur du volume de fluide est $V = S \times h = 675 \times 0{,}5 \simeq 338$ µl.

Afin de maintenir ce système en place et d'assurer le contact et donc l'étanchéité entre les plaques et le joint en Viton®, un dispositif vient pincer ces élements mis en sandwich

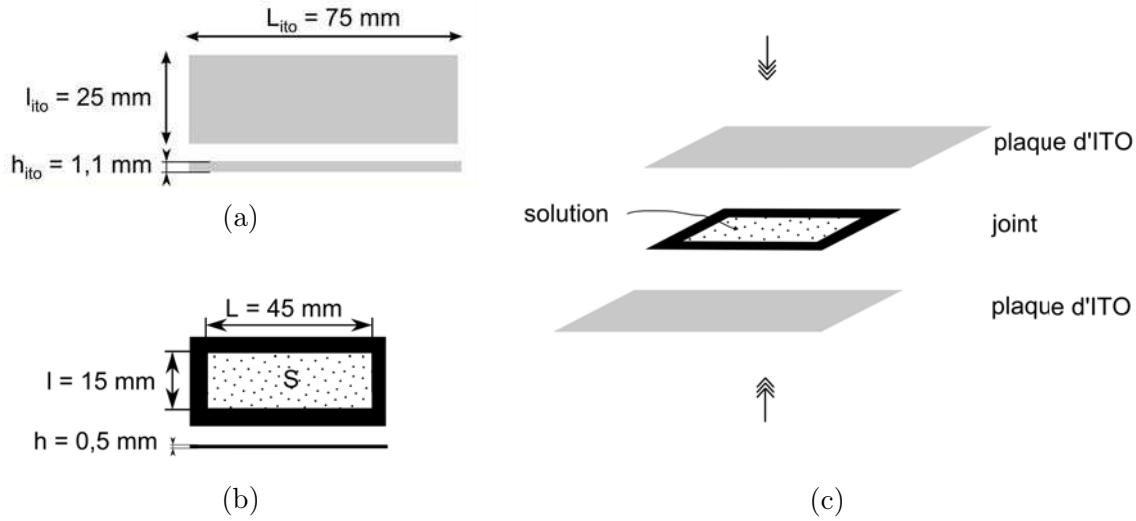


Fig. III.3: Éléments composant la cellule électrique : (a) plaque d'ITO ; (b) joint en Viton® ; (c) Assemblage

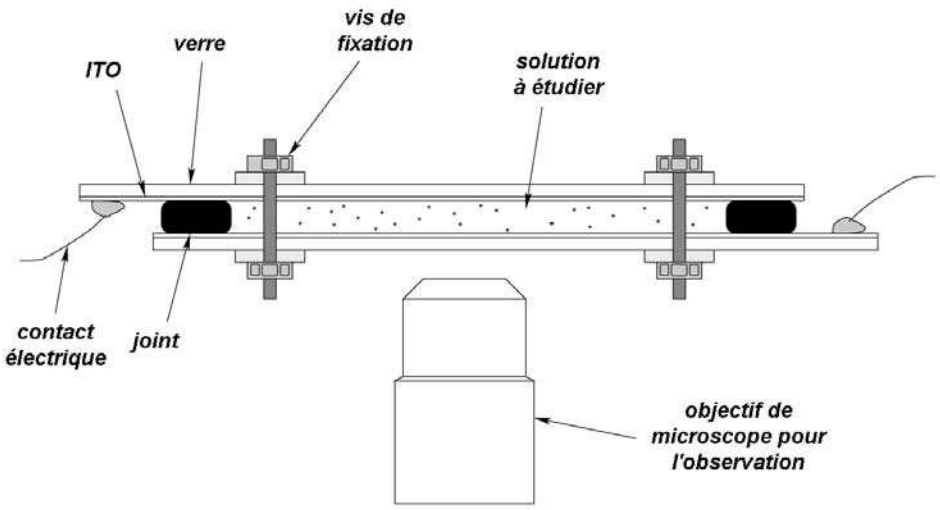


Fig. III.4: Schéma de la cellule électrique complète et fermée

(plaque d'ITO - joint - plaque d'ITO). Il se compose de deux plaques en aluminium qui viennent épouser la forme des plaques et qui sont serrées l'une avec l'autre grâce à huit petites vis. Le dispositif complet et fermé est présenté sur la figure III.4.Pour appliquer un champ électrique à la Laponite, on impose une différence de potentiel entre les deux électrodes (les deux plaques d'ITO) en intercalant le dispositif dans un circuit électrique, chacune des plaques étant reliée à une borne d'un générateur électrique. Ce contact électrique a d'abord été réalisé directement avec des pinces crocodiles mordant les plaques d'ITO, mais cette solution pose quelques soucis : les dents du crocodile abîment le dépôt, le contact est parfois mal assuré à cause de l'extrême petitesse de la surface de contact entre pince et plaque, et selon où la pince mord sur l'espace de 20 mm de large prévu à cet effet, la résistance utile de la plaque d'ITO n'est pas la même (cf. figure III.2). Par la suite, on a donc utilisé un système fixe, qui assure une contribution résistive des plaques d'ITO toujours identique : un fil métallique a été fixé autour de chaque extrémité de plaque, maintenu par une colle conductrice (laque d'argent) de résistance négligeable par rapport à celles des plaques d'ITO.

Pour sonder l'état du système, on effectue des mesures de FRAP et on doit utiliser de marqueurs fluorescents. On souhaite observer un retard dans la prise de la Laponite, on a besoin pour cela de marqueurs qui soient le reflet de l'état macroscopique du système : ils doivent être immobiles lorsque le gel est pris. D'après les résultats de FRAP du chapitre I, il faut des colloïdes d'au moins 65 nm de diamètre. Des marqueurs plus petits continuent à diffuser quel que soit l'âge du système. Pour cette étude, on a donc gardé, dans un premier temps, les colloïdes de 100 nm qui ont été utilisés dans le chapitre I.

III.2.2 Étude d'un électrolyte : validation du montage

On caractérise dans cette partie un électrolyte simple. C'est utile pour trouver par la suite les bons paramètres pour l'étude sur la Laponite comme la fréquence et la tension maximale applicable.

III.2.2.1 Méthode de caractérisation du comportement électrique d'un électrolyte

Un électrolyte est une solution dans laquelle sont présentes des particules chargées (ions). Ces ions en solution sont sensibles à l'application d'un champ électrique, comme les électrons dans un circuit électrique. Ce comportement électrique de la solution est étudié ici. Une étude préliminaire va être faite dans le cas particulier, mais significatif, d'un électrolyte monovalent : il s'agit d'une solution ne contenant que deux types de charges : des cations et des anions de charges respectives $+e$ et $-e$, où e est la charge électrique élémentaire $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C. On a choisi le cholure de potassium KCl. Cette solution est utilisé dans des des expériences permettant la validation de la technique. Le comportement électrique des suspensions de Laponite est ensuite étudié.

On utilise le dispositif présenté dans la partie III.2.1 (sur la figure III.4), rempli d'un électrolyte (solution de KCl ou Laponite). La présence de particules chargées dans la so-

lution permet la conduction d'un courant électrique, d'autant mieux qu'il y a une grande quantité de charges en solution. Un électrolyte se comporte donc comme une résistance électrique. On note R_s la résistance de la solution. Au contact d'une électrode chargée, il y a accumulation de charges (de signe opposé à celui de l'électrode) à l'interface solution–électrode, dans une couche nommée couche de Debye, dont la capacité est notée C_D, apparaissant sur la figure III.5 où l'on a schématisé la répartition des charges dans la solution. L'épaisseur de cette couche est la longueur de Debye, notée λ_D. Cette longueur caractéristique d'une solution ionique définit la longueur sur laquelle les ions présents en solution écrantent un champ électrique, généré par exemple par un colloïde ou une paroi chargée (comme une électrode). Elle caractérise donc l'épaisseur de la double couche électrique autour des ions en présence. Cette épaisseur sera d'autant plus faible que la solution est concentrée en particules chargées. Dans une solution de permittivité diélectrique relative ε_r ($= \varepsilon_{r\mathrm{H_2O}} = 80$), à la température T, contenant i espèces différentes à la concentration c_i en mol/l, porteuses d'une charge électrique q_i, la longueur de Debye se calcule par :

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{\sum\limits_i q_i^2 (10^3 \mathcal{N}_a c_i)} \right)^{1/2} \tag{III.2}$$

où $\varepsilon_0 \simeq 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité diélectrique du vide, $k_B \simeq 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann et $\mathcal{N}_a \simeq 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} le nombre d'Avogadro.

L'accumulation de charges est d'autant plus importante que la densité de charges de la surface est élevée. L'interface peut-être représenté par une capacité. Il y a également adsorption de d'ions dans une très fine couche (épaisseur notée λ_c, équivalent à quelques rayons d'ions) à la surface des électrodes. Cette couche beaucoup plus compacte que celle de Debye est nommée couche de Stern. Elle induit également une capacité, notée C_c [Bonnefont et coll., 2001]. On note C_{is} la capacité globale à l'interface solution–électrode. Elle est équivalente à l'association en série des deux capacités C_D et C_c, et s'exprime donc par $C_{is} = C_D/(1 + C_D/C_c)$. On a schématisé la présence de charges dans la solution sur la figure III.5.

On schématise sur la figure III.6(a) la cellule représentée sur la figure III.4. Les échelles géométriques ne sont pas respectées, et les deux couches de Stern ("collées" à chaque électrode) ne sont pas représentées. Le schéma électrique équivalent de cette cellule est représenté sur la figure III.6(b). Les deux capacités C_{is} (en série) à chaque interface électrode–solution sont équivalentes à une seule capacité de valeur $C_{is}/2$.

Dans le circuit électrique équivalent interviennent, en plus de R_s et C_{is}, les résistances des deux plaques d'ITO, chacune d'elles valant $R_{\mathrm{ito}}/2$. La méthode de détermination de R_{ito} (résistance totale des deux plaques d'ITO en série) sera détaillée un peu plus loin dans cette partie (calcul par l'équation (III.9)) [3].

L'impédance de la cellule électrique remplie avec une solution quelconque dans un circuit alimenté par une tension sinusoïdale de fréquence f s'exprime alors (cf. schéma

3. Si les deux plaques d'ITO ne sont pas identiques, on a en réalité une plaque de résistance αR_{ito} et l'autre $(1-\alpha)R_{\mathrm{ito}}$ avec $\alpha \in [0,1]$, mais la résistance globale des deux plaques est de toute façon R_{ito} (car les deux plaques sont en série), ce que l'on mesure, quelle que soit la répartition entre les deux plaques.

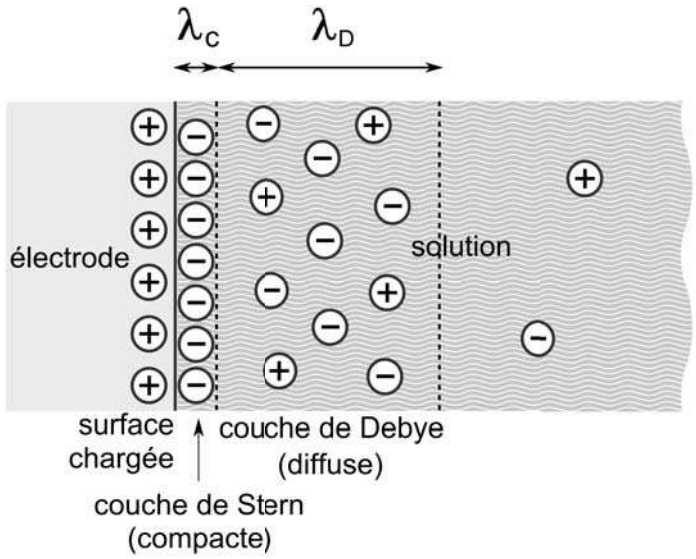


Fig. III.5: Schématisation de la répartition de particules chargées au contact d'une électrode

électrique équivalent figure III.6(b)) [4] :

$$Z_{cs} = R_s + R_{\text{ito}} + \frac{1}{j\pi f C_{is}} \tag{III.3}$$

Pour que l'électrolyte soit plongé dans un champ électrique, on applique à la cellule électrique (cf. figure III.6(a)) une tension à l'aide d'un générateur basse fréquence (GBF). L'amplitude de la tension est notée U_0 et la résistance interne du générateur est $R_g = 50\,\Omega$. On a donc le schéma électrique équivalent représenté sur la figure III.7, où Z_{cs} est détaillé sur la figure III.6(b). Sur ce schéma, la résistance R_m est une résistance de mesure, rajoutée volontairement afin que la détermination de l'impédance de la cellule électrique soit précise (la justification sera fournie ultérieurement, au niveau de l'équation (III.7)).

On veut vérifier expérimentalement le comportement électrique de solutions de KCl, puis des suspensions de Laponite, c'est-à-dire que le système soit équivalent à un circuit "RC". On mesure les paramètres de ce circuit : résistance R_s et capacité C_{is} pour déterminer le champ électrique appliqué au volume de Laponite, car le déplacement des plaquettes d'argile en dépend. On relève les tensions aux bornes de la cellule électrique (U_z) et du générateur (U_g). Leurs valeurs permettent de remonter à l'impédance de la cellule électrique, donc aux caractéristiques (R_s et C_{is}) de la solution caractérisée. On note $\tilde{U}$ la tension complexe correspondant à une tension U (régime sinusoïdal). On note A l'amplitude du rapport $\frac{\tilde{U}_z}{\tilde{U}_g}$ et θ le déphasage entre ces deux tensions. On a donc :

$$\frac{\tilde{U}_z}{\tilde{U}_g} = Ae^{j\theta} \tag{III.4}$$

4. En pratique, il faut en fait tenir compte également des résistances parasites induites par les fils, les contacts (de l'ordre de 1 Ω)

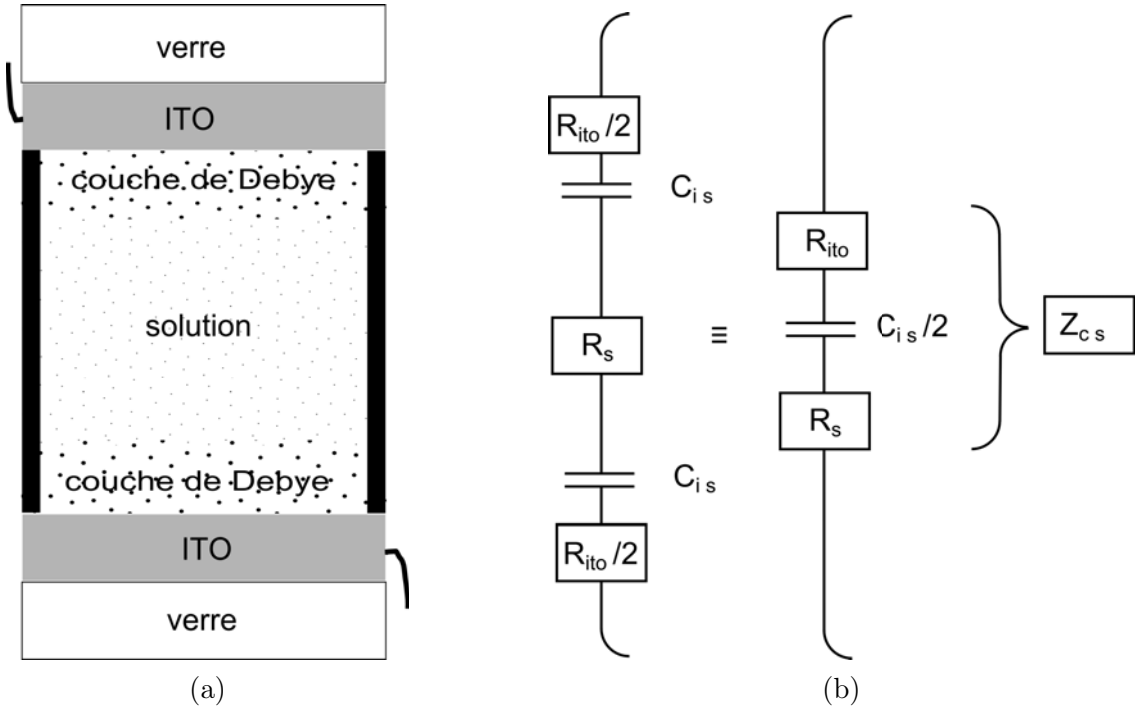


Fig. III.6: (a) Schéma de la cellule remplie avec un électrolyte et (b) impédance électrique équivalente de chaque élément

Ce rapport peut être exprimé à l'aide des impédances du circuit :

$$\frac{\tilde{U_z}}{\tilde{U_g}} = \frac{\dfrac{Z_{cs}}{Z_{cs}+R_m+R_g}\tilde{U_0}}{\dfrac{Z_{cs}+R_m}{Z_{cs}+R_m+R_g}\tilde{U_0}} = \frac{Z_{cs}}{Z_{cs}+R_m} \tag{III.5}$$

L'impédance de la cellule Z_{cs} peut alors être calculée en combinant les expressions des équations (III.4) et (III.5), ce qui donne

$$Z_{cs} = \frac{R_m A e^{j\theta}}{1 - A e^{j\theta}} \tag{III.6}$$

La norme de cette impédance déterminée expérimentalement vaut alors

$$|Z_{cs}| = \frac{R_m A}{\sqrt{1 + A^2 - 2A\cos(\theta)}} \tag{III.7}$$

L'équation (III.3) permet de préciser les comportements de l'impédance de la cellule $|Z_{cs}|$ aux fréquences extrêmes. En notant $f_0 = 1/(\pi C_{is}(R_s + R_{\text{ito}}))$, on a $Z_{cs} = (R_s + R_{\text{ito}})(1 + f_0/(jf))$, et ainsi :

- à haute fréquence ($f \gg f_0$), Z_{cs} se réduit en la partie résistive, $Z_{cs} \sim R_s + R_{\text{ito}}$, la courbe $|Z_{cs}|(f)$ présentera donc un plateau à partir d'une certaine fréquence ;
- à basse fréquence ($f \ll f_0$), Z_{cs} va se réduire en la contribution capacitive, $Z_{cs} \sim 1/(j\pi f C_{is})$, la courbe $|Z_{cs}|(f)$ tracée en échelle log-log présentera donc une pente -1.

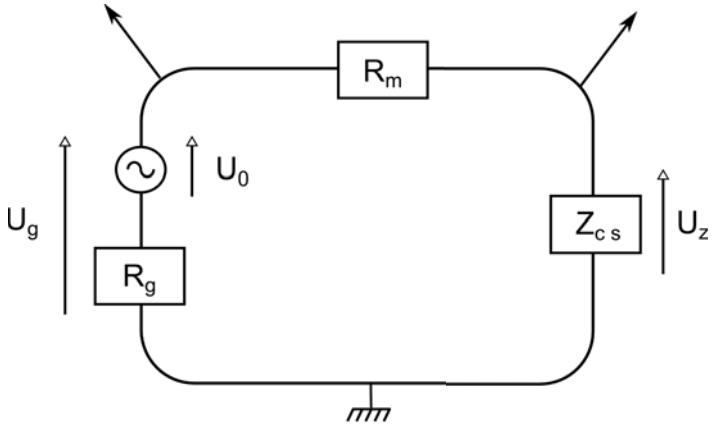


Fig. III.7: Schéma du circuit électrique permettant d'appliquer un champ électrique à la solution présente dans la cellule électrique. Z_{cs} est donnée par la formule (III.3)

On voit grâce à la formule (III.7) l'intérêt pour la précision de la détermination de $|Z_{cs}|$ d'utiliser une résistance de mesure R_m de valeur adaptée. Si $R_m \ll Z_{cs}$, on aurait alors $A \sim 1$ et $\theta \sim 0$, et donc la détermination de $|Z_{cs}|$ se ferait en calculant un rapport dont le dénominateur tend vers zéro, ce qui induit évidemment d'énormes incertitudes. On choisit donc des résistances de mesures du même ordre de grandeur que l'impédance de la cellule, c'est-à-dire de plus en plus grandes au fur et à mesure que l'on descend en fréquence. Ainsi, le relevé expérimental des amplitudes des tensions U_z et U_g et du déphasage entre elles à plusieurs fréquences nous permet de calculer $|Z_{cs}|$ et de la tracer en fonction de la fréquence f. Ensuite, on ajuste les courbes $|Z_{cs}(f)|$ pour obtenir R_s et C_{is}. D'après l'expression de l'impédance de la cellule électrique remplie avec une solution ionique (cf. équation (III.3)), la formule de la norme qui va servir pour l'ajustement des points expérimentaux est :

$$|Z_{cs\,aj}| = \sqrt{(R_{\text{ito}} + R_s)^2 + (\frac{1}{\pi f C_{is}})^2} \tag{III.8}$$

On ajuste la courbe (obtenue expérimentalement) $|Z_{cs}|(f)$ avec l'équation (III.8), à l'aide de deux paramètres R_s et C_{is}. Cet ajustement se fait par la méthode des moindres carrés [5]. Pour cet ajustement, on a besoin de connaître la valeur de R_{ito} qui n'est pas un paramètre variable mais une valeur mesurable indépendemment. Cette résistance se calcule en utilisant la cellule électrique remplie d'un électrolyte monovalent très concentré : en prenant un électrolyte très concentré (KCl à une concentration $c_0 > 10^{-1}$ mol/l), la résistance de la solution R_s est négligeable devant la résistance de l'ITO [6]. En se plaçant

5. On minimise le paramètre $\sum_f \left(\left(\log(|Z_{cs}|) - \log(|Z_{cs\,aj}|) \right)^2 \right)$ qui est la somme des carrés des différences des logarithmes de l'impédance déterminée expérimentalement, calculée par (III.7) et de celle estimée par la formule d'ajustement (III.8)

6. On verra dans la partie III.2.2.2 que pour $c_0 > 10^{-1}$ mol/l, on a $R_s < 1\,\Omega \lesssim 30\,\Omega$, qui est la résistance minimale des plaques d'ITO

en outre à haute fréquence ($f \gg f_0$), la partie capacitive est négligeable devant la partie résistive. L'impédance de la cellule (cf. équation (III.3)) se réduit alors à R_{ito}. Le rapport $Z_{cs}/(Z_{cs} + R_m)$ est alors réel, ce que l'on vérifie bien expérimentalement en obtenant $\theta \approx 0$. On peut calculer R_{ito} facilement à l'aide de l'équation (III.7) simplifiée, qui donne dans ces conditions :

$$R_{\text{ito}} \approx \frac{R_m A}{1 - A} \text{ pour } f \gg f_0 \text{ et } R_{\text{s}} \ll R_{\text{ito}} \tag{III.9}$$

On peut déterminer expérimentalement, par la méthode décrite dans la partie précédente, les caractéristiques R_s et C_{is} de l'impédance de la cellule remplie d'un électrolyte.

III.2.2.2 Validation expérimentale : réponse électrique d'un électrolyte simple

Les grandeurs mesurées — résistance de la solution et capacité à l'interface avec une électrode — dépendent de la longueur de Debye. Cette partie sert à valider le dispositif et la méthode de détermination de ces deux paramètres. On effectue pour cela des mesures dans une solution ionique de (KCl).Dans une solution de KCl de concentration c_0 (en mol/l), la concentration en chacune des deux espèces chargées (anions et cations) est c_0, l'expression de la longueur de Debye (cf. équation (III.2)) est donc :

$$\lambda_{D\,\text{ém}} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^2 10^3 \mathcal{N}_a c_0} \right)^{1/2} \tag{III.10}$$

On calcule quelques valeurs de longueurs de Debye pour la gamme de concentrations étudiées de solutions de KCl, pour $T \sim 20°\text{C}$: de 1 nm, pour $c_0 = 10^{-1}$ mol/l, à 30 nm, pour $c_0 = 10^{-4}$ mol/l.

L'expression de la résistance d'une telle solution fait intervenir le coefficient de diffusion mutuel D des deux espèces (cations et anions). Pour KCl, on a $D \simeq 2 \cdot 10^{-9}$ m^2/s, sachant que cette valeur dépend en réalité légèrement de c_0 [Dufreche et coll., 2002]. Pour les paramètres géométriques S et h de la cellule (définis sur la figure III.3), l'expression de la résistance d'un électrolyte monovalent, noté $R_{\text{ém}}$, est la suivante (cf. [Nadal, 2002]) :

$$R_{\text{ém}} = \frac{h}{S} \frac{\lambda_{D\,\text{ém}}^2}{D \varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{III.11a}$$

ou encore en explicitant la longueur de Debye $\lambda_{D\,\text{ém}}$

$$R_{\text{ém}} = \frac{h}{S} \frac{k_B T}{2De^2 10^3 \mathcal{N}_a} \frac{1}{c_0} \tag{III.11b}$$

La valeur de la capacité induite par la couche de Debye s'exprime par :

$$C_{D\,\text{ém}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{\lambda_{D\,\text{ém}}} \tag{III.12a}$$

soit en explicitant $\lambda_{D\,\text{ém}}$:

$$C_{D\,\text{ém}} = S\left(\frac{2e^2 10^3 \mathcal{N}_a \varepsilon_0 \varepsilon_r}{k_B T}\right)^{1/2} c_0^{1/2} \tag{III.12b}$$

Comme il a été mentionnée précédemment, la couche de Stern, d'épaisseur λ_c et de permittivité diélectrique relative ε_{rc}, induit elle aussi une capacité C_c, en série avec $C_{D\,\text{ém}}$:

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{rc} S}{\lambda_c} \tag{III.13}$$

La capacité totale présente vers l'interface électrode-solution s'exprime par :

$$C_{i\,\text{ém}} = C_{D\,\text{ém}} \frac{1}{1 + \frac{C_{D\,\text{ém}}}{C_c}} = C_{D\,\text{ém}} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_c/\varepsilon_{rc}}{\lambda_{D\,\text{ém}}/\varepsilon_r}} \leq C_{D\,\text{ém}} \tag{III.14}$$

où $C_{D\,\text{ém}}$ est la capacité due à la couche de Debye (III.12).

On ignore les valeurs de λ_c et ε_{rc}. Des résultats [Nadal, 2002] permettent cependant de fournir un ordre de grandeur du rapport $\lambda_c/\varepsilon_{rc}$. En s'intéressant à une solution de soude (NaOH), l'auteur a trouvé (selon l'ajustement de résultats expérimentaux) $\lambda_c/\varepsilon_{rc} =$ 0,9 Å ou 0,4 Å. Ces valeurs concernent un autre électrolyte monovalent que le nôtre (KCl), mais on peut raisonnablement penser que les couches de Stern existant avec ces deux types de sel sont proches. Ces valeurs donnent un rapport $\frac{\lambda_c/\varepsilon_{rc}}{\lambda_{D\,\text{ém}}/\varepsilon_r} \simeq 1$ pour des longueurs de Debye de quelques nanomètres, c'est-à-dire dans la gamme que l'on étudie (étant données les concentrations en sel). Il est donc probable que pour nos plus basses concentrations en sel c_0 (donc les longueurs de Debye $\lambda_{D\,\text{ém}}$ les plus élevées), la capacité se réduise à la capacité de la couche de Debye (cf équation (III.14)) $C_{i\,\text{ém}} \simeq C_{D\,\text{ém}}$, alors que pour les concentrations élevées en sel, l'équation (III.14) devient $C_{i\,\text{ém}} \simeq C_{D\,\text{ém}} \frac{\lambda_{D\,\text{ém}}/\varepsilon_r}{\lambda_c/\varepsilon_{rc}}$ qui ne dépendrait plus de c_0, en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la couche de Stern soit indépendante de c_0. La table III.2 récapitule les dépendances *théoriques* en c_0 et en $\lambda_{D\,\text{ém}}$ pour les différents paramètres, calculées à partir des formules (III.10), (III.11) et (III.12).

On effectue les mesures décrites dans la partie III.2.2.1 afin de vérifier le comportement des solutions de KCl. L'impédance de la cellule (équation (III.3)) s'exprime ici avec les notations relatives à l'électrolyte monovalent KCl :

$$Z_{c\,em} = R_{\text{ém}} + R_{\text{ito}} + \frac{1}{j\pi f C_{i\,\text{ém}}} \tag{III.15}$$

Sur la figure III.8, on présente un exemple de courbe expérimentale $|Z_{c\,em}|(f)$ (équation (III.7)) avec l'ajustement correspondant (équation (III.8)), pour une solution de KCl.

On constate que l'on retrouve bien le comportement prévu pour l'impédance de la cellule en fonction de la fréquence car l'ajustement des points expérimentaux est remarquable. Des expériences ont été faites sur plusieurs solutions de KCl de concentrations

	variation avec c_0		ordre de grandeur	
	c_0 faible	c_0 élevée	$c_0 = 10^{-4}$ mol/l	$c_0 = 10^{-1}$ mol/l
$\lambda_{D\,\text{ém}}$	$\propto \frac{1}{\sqrt{c_0}}$		$3 \cdot 10^1$ nm	1 nm
$R_{\text{ém}}$	$\propto \lambda^2_{D\,\text{ém}} \propto \frac{1}{c_0}$		$5 \cdot 10^2\ \Omega$	0,5 Ω *
$C_{i\,\text{ém}}$	$\propto \frac{1}{\lambda_{D\,\text{ém}}} \propto \sqrt{c_0}$	$\propto 1$	$2 \cdot 10^{-5}$ F	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$ F **

* cette valeur est du même ordre de grandeur que les résistances parasites (fils, contacts), on ne peut raisonnablement pas espérer une grande précision pour les mesures expérimentales correspondant à des concentrations aussi élevées

** la valeur donnée ici est un majorant de la valeur réelle, car elle est calculée en ne prenant en compte que la couche diffuse de Debye, et non la couche compacte (on ignore la valeur exacte de la capacité qu'elle induit)

Tab. III.2: Ordres de grandeurs et variations des paramètres caractéristiques du comportement électrique de solutions de KCl

variées, afin de voir si les variations des paramètres $R_{\text{ém}}$ et $C_{i\,\text{ém}}$ sont celles attendues. On présente sur la figure III.9 ces deux paramètres $R_{\text{ém}}$ et $C_{i\,\text{ém}}$ obtenus par ajustements de différentes courbes expérimentales (comme celles présentées sur la figure III.8).

Sur la figure III.9(a), on constate que les valeurs de $R_{\text{ém}}$ et sa variation avec c_0 sont proches des calculs théoriques. En revanche, on voit sur la figure III.9(b) que la capacité ainsi déterminée $C_{i\,\text{ém}}$ est quasiment constante avec c_0, alors que l'on s'attend à ce qu'elle croisse. En négligeant la couche de Stern, la variation attendue est en $\sqrt{c_0}$, ce que l'on a représenté par une ligne continue. Pour expliquer les variations de $C_{i\,\text{ém}}$ avec c_0, on a également tracé (en trait pointillé) une courbe théorique représentant la capacité totale prenant en compte les capacités dues à la couche de Debye $C_{D\,\text{ém}}$ (trait plein) et à la couche compacte de Stern C_c. Pour ces calculs, on a pris une valeur de capacité $C_c = 92$ µF (équation III.13 avec $\lambda_c/\varepsilon_{rc} = 0{,}65$ Å, valeur moyenne obtenue dans [Nadal, 2002]).La prise en compte de la couche de Stern permet d'expliquer en partie la variation de $C_{i\,\text{ém}}$ avec c_0, même si on explique difficilement le comportement obervé à basse concentration. Cette courbe en traint pointillé n'est de toute façon qu'indicative car on ignore les valeurs précises de C_c selon la concentration c_0.

Pour expliquer l'écart de $R_{\text{ém}}$ et $C_{i\,\text{ém}}$ avec les courbes théoriques, on peut également citer comme source d'incertitude des paramètres qui peuvent varier d'une expérience à l'autre : la température T et les paramètres géométriques de la cellule (h et S). La hauteur h dépend de la façon avec laquelle la cellule électrique a été fermée. Enfin, l'incertitude sur la détermination de R_{ito} se rétrouve directement sur $R_{\text{ém}}$.

On a quantifié la résistance $R_{\text{ém}}$ et $C_{i\,\text{ém}}$ pour un électrolyte monovalent. Qualitativement, le raisonnement reste le même pour n'importe quelle solution contenant des charges libres, donc pour la Laponite.

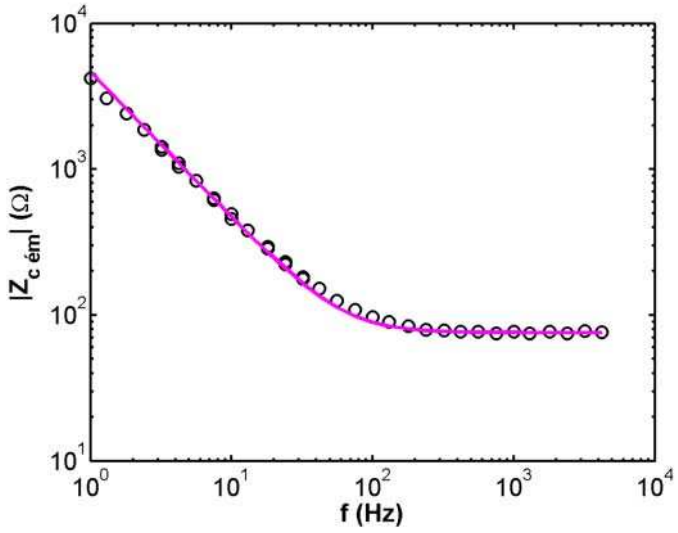


Fig. III.8: Impédance de la cellule électrique en fonction de la fréquence pour une solution de KCl de concentration $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($R_{\text{ito}} = 56\,\Omega$). Les symboles sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein l'ajustement.

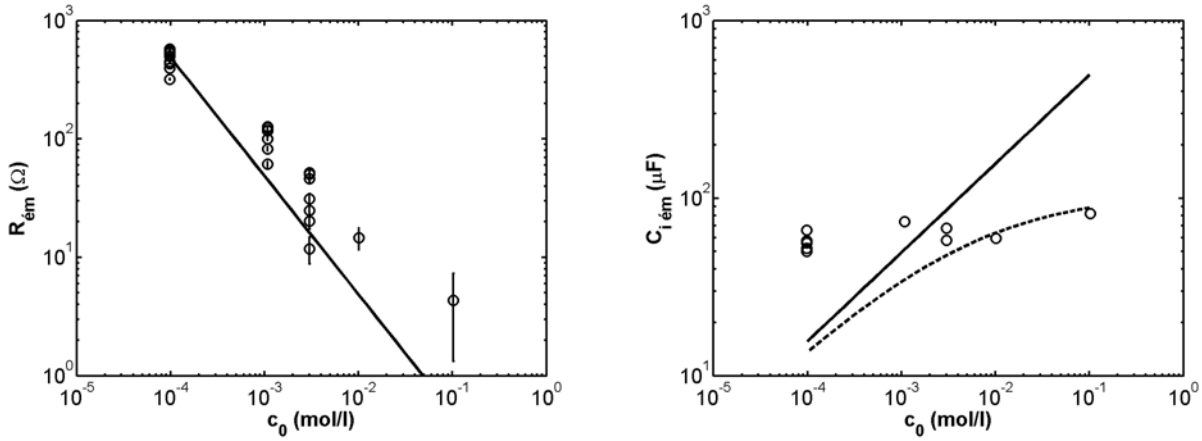
III.2.3 Caractérisation électrique des suspensions de Laponite

Une suspension de Laponite est, électriquement parlant, beaucoup plus complexe qu'un électrolyte monovalent et son comportement est donc difficilement prévisible quantitativement. En plus des ions OH^- (pH basique, aux alentours de 10) et des ions Na^+ relargués par les plaquettes, se trouvent également en solution les plaquettes d'argile. On sait que la force ionique dépend de la concentration c_{lap}. Comme avec KCl, tous ces ions en solution confèrent à la Laponite une certaine résistivité et donnent naissance à des phénomènes capacitifs au bord d'une électrode chargée. On note R_{lap} la résistance due au volume de Laponite dans notre cellule et $C_{i\,\text{lap}}$ la capacité à l'interface solution–électrode. Il est difficile de prédire quantitativement ces deux paramètres étant donné les différentes inconnues — concentration en chacune des espèces ioniques, comportement électrique des plaquettes d'argile — et la complexité du matériau. On peut tout de même raisonnablement penser qu'ils varieront avec la concentration en Laponite c_{lap} dans le même sens que $R_{\text{ém}}$ et $C_{i\,\text{ém}}$ avec c_0 : plus la Laponite est concentrée, plus il y a d'ions en solution et plus la longueur de Debye et R_{lap} sont faibles et $C_{i\,\text{lap}}$ élevée. L'impédance de la cellule électrique (cf. équation (III.3)) s'exprime ici avec les notations relatives à la Laponite :

$$Z_{c\,\text{lap}} = R_{\text{lap}} + R_{\text{ito}} + \frac{1}{j\pi f C_{i\,\text{lap}}} \tag{III.16}$$

De la même façon qu'avec le système test (KCl), on détermine les paramètres R_{lap} et $C_{i\,\text{lap}}$ pour différentes concentrations de Laponite par ajustement des courbes $|Z_{c\,\text{lap}}|(f)$. Un exemple d'une de ces courbes expérimentales avec l'ajustement correspondant pour une solution de Laponite est proposé sur la figure III.10.

Comme pour le cas simple de KCl, la norme de l'impédance est très bien ajustée par la formule (III.8). Le volume de Laponite est bien équivalent à une résistance et une capacité



(a) (b)

Fig. III.9: (a) Résistance de la solution et (b) capacité à l'interface avec l'électrode en fonction de la concentration c_0 de la solution de KCl. Les courbes en ligne continue et pointillées représentent les valeurs calculées théoriquement sans aucun paramètre ajustable : (a) calculé par l'équation (III.11) ; (b) calculé par l'équation (III.12) : trait plein sans prendre en compte la couche de Stern pour la capacité, trait pointillé en prenant en compte une capacité de la couche de Stern de 92 µF (valeur inspirée des résultats obtenus dans [Nadal, 2002]).

en série. Les résultats de R_{lap} et $C_{i\,\mathrm{lap}}$ en fonction de c_{lap} sont présentés sur la figure III.11 (symboles pleins). On y a également fait figurer des points (symboles creux) obtenus lors de mesures de diffusion, présentées ultérieurement (partie III.4). Lors de ces expériences, on n'utilise aucune résistance de mesure ($R_m = 0$ dans le circuit électrique sur la figure III.7), et on relève la tension U_z aux bornes de la cellule électrique. Connaissant U_0 et mesurant U_z, on peut calculer U_z/U_0, qui s'exprime par ailleurs à l'aide des paramètres R_{lap} et $C_{i\,\mathrm{lap}}$:

$$\frac{U_z}{U_0} = \left|\frac{\tilde{U_z}}{\tilde{U_0}}\right| = \left(\frac{(R_{\mathrm{lap}} + R_{\mathrm{ito}})^2 + \left(\frac{1}{\pi f C_{i\,\mathrm{lap}}}\right)^2}{(R_{\mathrm{lap}} + R_{\mathrm{ito}} + R_g)^2 + \left(\frac{1}{\pi f C_{i\,\mathrm{lap}}}\right)^2}\right)^{0.5} \qquad \text{(III.17)}$$

On ajuste U_z/U_0 à l'aide de la méthode des moindres carrés afin d'obtenir R_{lap} et $C_{i\,\mathrm{lap}}$. Cette méthode de détermination de ces deux paramètres est *a priori* moins précise car elle ne permet pas de visualiser la courbe complète $|Z_{c\,\mathrm{lap}}|(f)$, et notammement de vérifier si l'on obtient bien une pente -1 sur plusieurs décades en fréquence. Les points obtenus sont cohérents avec ceux obtenus de manière plus précise avec l'analyse complète de $|Z_{c\,\mathrm{lap}}|(f)$, cela prouve la bonne reproductibilité de ces mesures. Les solutions de Laponite ont été étudiées très jeunes ($\sim$ 1 h). Cependant, sur deux concentrations différents de Laponite (2,0% et 2,8%), une étude a été menée respectivement à des âges de 0 et 65 h et de 0 et 25 h afin d'appréhender l'effet du vieillissement sur les paramètres électriques R_{lap} et $C_{i\,\mathrm{lap}}$. On n'a pas constaté d'évolution significative de ces grandeurs avec le temps.

On constate là aussi des incertitudes expérimentales (points dispersés pour une même concentration). On peut invoquer les mêmes raisons que pour les solutions de KCl, tem-

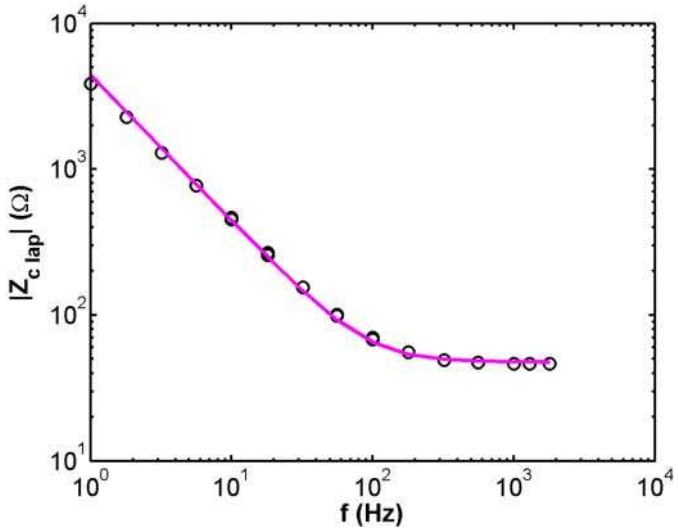
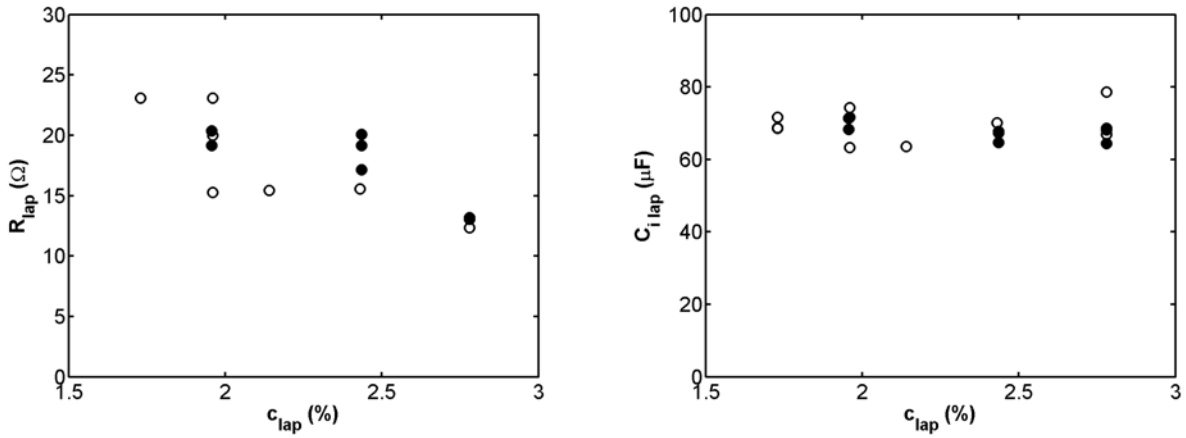


Fig. III.10: Impédance de la cellule électrique en fonction de la fréquence pour une solution de Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}0\%$ ($R_{\text{ito}} = 28\,\Omega$). Les symboles sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein l'ajustement.

pérature T et paramètre géométriques légèrement différents d'un essai à l'autre. De plus, ce matériau est plus complexe, moins reproductible qu'une solution simple comme KCl, d'où encore plus d'incertitudes. On constate que R_{lap} est globalement décroissant avec la concentration c_{lap}, qui est la même tendance qu'avec un électrolyte simple. On se rend compte que $C_{i\,\text{lap}}$ ne varie que très peu avec la concentration en Laponite, ce que l'on a également observé pour $C_{i\,em}$ avec la concentation en KCl c_0.

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus dans [Bellon, 2001] avec une suspensions de Laponite à 2,5%. La résistivité mesurée est $\rho_{\text{lap}} \sim 14\,\Omega$.m. Nos résultats donnent $\rho_{\text{lap}} = R_{\text{lap}} S/h \sim 20\,\Omega$.m. Pour la capacité, notre valeur mesurée $C_{i\,\text{lap}} \sim 0{,}7 \cdot 10^{-4}\,\text{F}$ est comparable à celle obtenue par [Bellon, 2001] $C_{i\,\text{lap}} \sim 10^{-4}\,\text{F}$. Les valeurs entre les deux études sont du même ordre de grandeur, mais avec des écarts relatifs d'environ 40%.

Il est très intéressant de comparer quantitativement le comportement électrique des solutions de KCl et de Laponite. On présente pour cela les courbes de la figure III.12 qui montrent les points expérimentaux obtenus avec les solutions de KCl (figure III.9). On y fait également figurer une aire grisée délimitée en ordonnée par les valeurs extrêmes obtenues avec les suspensions de Laponite. Les valeurs extrêmes en abscisses sont les forces ioniques extrêmes des solutions de Laponite utilisées (c_{lap} entre 1,7% et 2,8%), d'après la référence [Mongondry et coll., 2005] (voir partie I.2.1). Il y a un recouvrement remarquable des points correspondant aux solutions de KCl avec les aires corespondant aux suspensions de Laponite. Ces résultats expérimentaux permettent de vérifier qu'un électrolyte (KCl et Laponite) se comporte bien, comme prédit, comme un circuit RC et de quantifier la résistance due au volume de solution et la capacité à l'interface avec l'électrode. Les valeurs expérimentales obtenues avec la Laponite permettent d'établir une correspondance intéressante avec un électrolyte simple comme KCl de concentration de



(a) (b)

Fig. III.11: (a) Résistance de la solution et (b) capacité à l'interface avec l'électrode en fonction de la concentration c_{lap} de la solution de Laponite. Les symboles creux correspondent à la méthode "alternative".

l'ordre de $3{\cdot}10^{-3}$ mol/l. Ces valeurs sont également utiles pour quantifier et ainsi optimiser le déplacement des plaquettes de Laponite dans un champ électrique.

III.3 Calcul du déplacement des plaquettes de Laponite dans un champ électrique

On calcule maintenant le déplacement attendu des plaquettes de Laponite sous champ électrique.

On applique à la cellule électrique une tension sinusoïdale d'amplitude U_0 et de fréquence f. En notant v_{lap} la vitesse d'une plaquette de Laponite, le déplacement d d'une plaquette de Laponite pendant une demi-période de la tension électrique appliquée [7] s'exprime par :

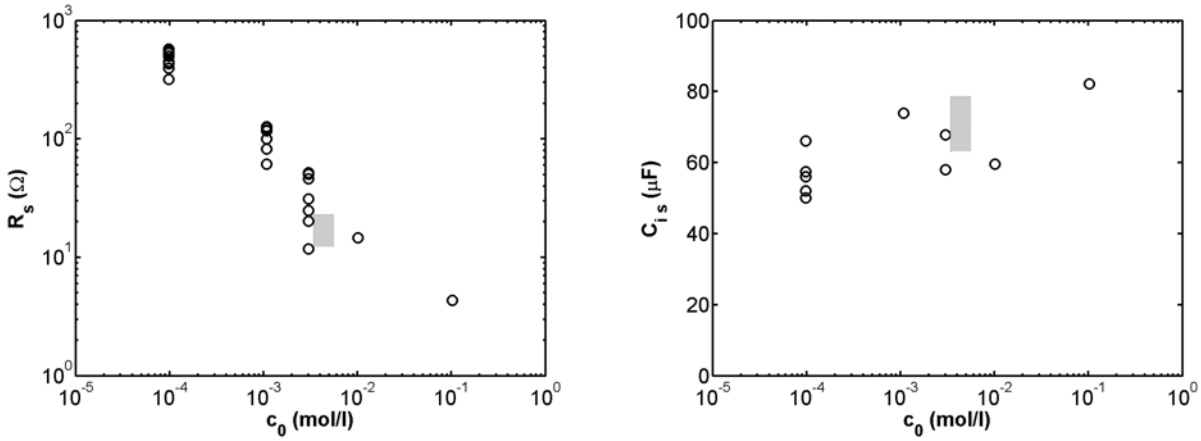
$$d = \frac{v_{\text{lap}}}{2f} \tag{III.18}$$

La vitesse d'une plaquette dépend de sa mobilité électrophorétique μ_{lap} qui quantifie l'aptitude d'une particule à "réagir" à l'application d'un champ électrique. C'est par définition le rapport entre la vitesse résultante v_{lap} de la particule mise dans un champ électrique extérieur appliqué à la Laponite et l'amplitude de ce champ électrique E_{lap} :

$$v_{\text{lap}} = \mu_{\text{lap}} E_{\text{lap}} \tag{III.19}$$

La mobilité électrophorétique dépend du potentiel de surface de la particule, ou plus exactement de son potentiel zeta ζ : une particule chargée dans un électrolyte a en effet

7. On fait le choix de se placer en régime sinusoïdal et la tension appliquée ne vaut donc pas U_0 sur toute la demi-période, cependant l'essentiel étant ici de calculer un ordre de grandeur, on considère pour le calcul que la tension va être maximale pendant toute la demi-période (correspondant à un créneau de tension))



(a) (b)

Fig. III.12: Comparaison (a) des résistances des solutions de KCl et de Laponite et (b) des capacités à l'interface avec les électrodes. Les symboles se réfèrent aux électrolytes et les aires grisées délimitent les valeurs extrêmes pour les suspensions de Laponite.

une fine couche de contre-ions autour d'elle, comme une électrode (cf. figure III.5) ; le potentiel à la périphérie de couche est le potentiel ζ, plus faible que le potentiel de surface de la particule (charges de la plaquette écrantées). Le potentiel ζ intervient dans le calcul de la mobilité électrophorétique, car c'est le potentiel au point de non-glissement de la particule par rapport au fluide. On a dans une solution de viscosité η et de permittivité diélectrique $\varepsilon_0\varepsilon_r$ la mobilité électrophorétique :

$$\mu_{\text{lap}} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{\eta} \tag{III.20}$$

On va considérer une valeur commune pour le potentiel ζ de particules chargées en solution $\zeta = 100$ mV. Ce potentiel correspond à $4kT/e$. On va estimer la mobilité des plaquettes dans une solution de viscosité $\eta = 10^{-3}$ Pa.s (eau à 20°C). C'est la viscosité de nos suspensions avant qu'elle n'augmente (matériau encore jeune). C'est le cas le plus favorable pour le déplacement des plaquettes, car la viscosité croît avec le temps et peut atteindre des valeurs très élevées (cf. partie I.2.3). La mobilité calculée à partir des valeurs de $\zeta \sim 100$ mV et $\eta = 10^{-3}$ Pa.s est :

$$\mu_{\text{lap}} \sim 7 \cdot 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s}/\text{V} \tag{III.21}$$

Le champ électrique E_{lap} créé par l'application de la tension est le rapport entre la tension qui se retrouve aux bornes de cette Laponite (aux bornes de R_s sur le schéma III.6(b)) sur la hauteur h de notre cellule (cf. figure III.3) :

$$E_{\text{lap}} = \frac{U_{\text{lap}}}{h} \tag{III.22}$$

L'expression de la tension aux bornes de la laponite U_{lap} en fonction de la tension appliquée U_0 se calcule, à partir de l'impédance $Z_{c\,\text{lap}}$ de la cellule (voir équation (III.16))

et des autres résistances du circuit, ici uniquement la résistance interne du générateur R_g :

$$\begin{aligned}\frac{U_{\text{lap}}}{U_0} &= \left|\frac{R_{\text{lap}}}{Z_{c\,\text{lap}} + R_g}\right| \\ &= \left|\frac{R_{\text{lap}}}{R_{\text{lap}} + R_{\text{ito}} + R_g + \dfrac{1}{j\pi f C_{i\,\text{lap}}}}\right| \\ &= \frac{R_{\text{lap}}}{R_{\text{totale}}}\frac{1}{\left(1 + \left(\dfrac{f_c}{f}\right)^2\right)^{1/2}}\end{aligned} \tag{III.23}$$

avec la somme de toutes les parties résistives dans le circuit :

$$R_{\text{totale}} = R_{\text{lap}} + R_{\text{ito}} + R_g \tag{III.24}$$

et la fréquence de coupure du circuit électrique :

$$f_c = \frac{1}{\pi C_{i\,\text{lap}} R_{\text{totale}}} \tag{III.25}$$

Cette fréquence de coupure est une fréquence caractéristique du circuit au-dessous de laquelle les effets capacitifs sont prépondérants et au-dessus de laquelle ce sont les effets résistifs qui le sont. Les résultats obtenus précédemment donnent $R_{\text{lap}} \sim 20\ \Omega$ et $C_{i\,\text{lap}} \sim 70$ µF. Les plaques d'ITO les moins résistives ont une résistance $R_{\text{ito}} = 30\,\Omega$ ($= 3R_\square$, cf. table III.1). On trouve alors une fréquence de coupure $f_c \simeq 45$ Hz. Pour les expériences, on se placera à $f = 10$ Hz. Ce choix est justifié par le fait que pour $f \ll f_c$, $\frac{U_{\text{lap}}}{U_0}$ est proportionnel à f, et le déplacement d ne dépend plus de f alors que pour $f \gg f_c$, le déplacement diminue lorsque f augmente. Pour maximiser le déplacement des plaquettes, il faut se mettre au-dessous de la fréquence de coupure f_c. On a évité de travailler à une fréquence trop basse, il est ainsi possible d'éviter l'électrolyse qui aurait en théorie lieu à certaines tensions, mais qui n'a pas le temps de se produire si la fréquence n'est pas trop basse. Pour $f \ll f_c$, l'équation (III.23) se simplifie alors en :

$$\begin{aligned}\frac{U_{\text{lap}}}{U_0} &\simeq \frac{R_{\text{lap}}}{R_{\text{totale}}}\frac{f}{f_c} \\ &= \pi f R_{\text{lap}} C_{i\,\text{lap}}\end{aligned} \tag{III.26}$$

Et ainsi, en utilisant les expressions de v_{lap}, E_{lap} et U_{lap} fournies par les équations (III.19), (III.22) et (III.26), l'expression du déplacement (équation (III.18)) devient :

$$d = v_{\text{lap}}\frac{1}{2f} = \mu_{\text{lap}} E_{\text{lap}}\frac{1}{2f} = \mu_{\text{lap}}\frac{U_{\text{lap}}}{h}\frac{1}{2f} \simeq \mu_{\text{lap}}\frac{\pi f R_{\text{lap}} C_{i\,\text{lap}} U_0}{h}\frac{1}{2f}$$

Soit

$$d \simeq \mu_{\text{lap}}\frac{U_0}{h}\frac{\pi}{2} R_{\text{lap}} C_{i\,\text{lap}} \tag{III.27}$$

Évidemment, plus on applique une tension élevée, plus le déplacement des plaquettes est important. Cependant, on ne peut pas l'augmenter indéfiniment. En effet, une tension trop importante peut endommager l'ITO ou provoquer l'électrolyse de la solution. L'électrolyse de l'eau est une réaction d'oxydo-réduction sous l'effet d'une tension appliquée amenant à la formation de dihydrogène et dioxygène gazeux : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$, elle ne se produit qu'au-dessus d'une certaine tension appliquée ($\sim 1{,}23$ V).

Dans la partie III.4.2.2, on verra que la tension que l'on peut appliquer (sans risquer d'endommager le système sans couche d'isolant sur les électrodes) est de l'ordre de $U_0 = 1$ V.

Avec $\mu_{\text{lap}} = 7 \cdot 10^{-8}$ m^2/s/V (équation (III.21)), $U_0 = 1$ V et les valeurs obtenues expérimentalement $R_{\text{lap}} \sim 20\ \Omega$ et $C_{i\,\text{lap}} \sim 70$ µF , on trouve un déplacement de l'ordre de :

$$d \sim 0{,}3\,\mu\text{m} \tag{III.28}$$

ce qui équivaut à plusieurs diamètres $\sigma_{\text{lap}} \simeq 30$ nm de plaquette d'argile. Au vu de ces résultats, il est donc pertinent de faire des expériences de vieillissement de Laponite sous champ électrique, en retardant la prise grâce à une mise en mouvement significative des plaquettes d'argile.

Il est *a priori* judicieux d'appliquer une fine couche d'isolant transparent (polymère, silice) sur les plaques d'ITO afin d'éviter l'électrolyse. Un isolant entre l'électrode et la solution évite ainsi toute réaction chimique de la solution au contact de cette électrode, et notamment l'électrolyse. Cependant, le champ de claquage de l'isolant (champ électrique maximum que supporte le matériau) limite fortement le déplacement des plaquettes.

En effet, dans (III.18), on peut exprimer U_{lap} à partir de U_{iso} la tension aux bornes d'une des deux couches d'isolant d'épaisseur e_{iso}, qui crée une capacité $C_{\text{iso}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r\,\text{iso}} S / e_{\text{iso}}$ avec $\varepsilon_{r\,\text{iso}}$ (typiquement $= 2$) :

$$\left|\frac{U_{\text{lap}}}{U_{\text{iso}}}\right| = \left|\frac{R_{\text{lap}}}{\frac{1}{jC_{\text{iso}}\omega}}\right| = R_{\text{lap}} C_{\text{iso}} 2\pi f \tag{III.29}$$

En remplaçant U_{iso} par $E_{\text{iso}} e_{\text{iso}}$ (E_{iso} champ électrique aux bornes d'une des couches d'isolant) et C_{iso} par son expression, on obtient

$$d_{\text{avec isolant}} = \mu_{\text{lap}} \pi \rho_{\text{lap}} \varepsilon_0 \varepsilon_{r\,\text{iso}} E_{\text{iso}} \tag{III.30}$$

Le champ électrique maximum aux bornes de l'isolant est son champ de claquage. Pour un isolant, c'est typiquement $E_{\text{claquage}} \sim 10^6 - 10^7$ V/m. Pour les calculs, on se place dans le cas le plus favorable $E_{\text{iso}} = E_{\text{claquage max}} = 10^7$ V/m.

On estime alors le déplacement maximum (c'est-à-dire dans le cas le plus favorable) des plaquettes :

$$\begin{aligned} d_{\text{avec isolant,max}} &= \mu_{\text{lap}} \pi \rho_{\text{lap}} \varepsilon_0 \varepsilon_{r\,\text{iso}} E_{\text{claquage max}} \\ &\sim 0{,}4 \text{ nm} \end{aligned} \tag{III.31}$$

ce qui est extrêmement faible (très inférieur au diamètre d'une plaquette de Laponite). On ne peut malheureusement espérer faire mieux, car le déplacement est limité par la permittivité diélectrique de l'isolant $\varepsilon_{r\,\mathrm{iso}}$ qu'on ne trouve pas en pratique supérieure à 2, et par le champ de claquage de l'isolant qui est au maximum de cet ordre de grandeur 10^7 V/m . On n'a donc pas utilisé d'isolant.

III.4 Mesures de coefficients de diffusion

Les expériences consistent ici à mettre la cellule électrique sous tension et une cellule témoin, identique à la cellule électrique, mais sans aucune tension appliquée à ses bornes. Ces deux cellules sont remplies en même temps avec la même solution de Laponite, préparée selon le protocole détaillé dans la partie I.2.2. Les mesures de coefficient de diffusion D (paramètre jauge de l'état du système) sont faites en parallèle sur la cellule électrique et la cellule témoin.

III.4.1 Mesures en FRAP

Les mesures de coefficients de diffusion réalisées sont les mêmes que celles du chapitre I, à l'aide du montage de FRAP. L'expérience de FRAP est décrite en détails dans la partie I.3.1. Dans les suspensions de Laponite trop jeunes, on a des problèmes de convection (cf. explications dans la partie I.3.1) qui empêchent de faire des mesures de coefficient de diffusion. Au bout d'un certain temps (quelques heures à quelques jours selon la concentration), les mesures deviennent possibles. On présente sur la figure III.13 un exemple de courbes $(\omega^2(t) - \omega_0^2)$ dont les ajustements linéaires associés fournissent le coefficient de diffusion D (cf. équation (I.6)). Cette courbe concerne une solution de Laponite de concentration $c_{\mathrm{lap}} = 2{,}4\%$ âgée de 22 h. On applique à l'une des deux cellules une tension sinusoïdale d'amplitude $U_0 = 1$ V de fréquence $f = 1$ Hz. L'autre cellule est laissée au repos. Les coefficients de diffusion obtenus sont respectivement pour la cellule sous tension et la cellule au repos 0,04 et 0,07 $\mu\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$; ces valeurs sont en-dessous de la précision de mesure du dispositif de FRAP (0,1 $\mu\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$), on conclut ainsi que l'on n'observe aucune différence entre les deux cellules. Tous les résultats obtenus à différents âges, à partir du moment où les mesures sont possibles, donnent des résultats similaires : des valeurs de D assez basses et pas de différence notable entre les deux courbes avec et sans champ électrique, en prenant en compte la précision de l'expérience de FRAP. Les valeurs de D obtenues ne donnent d'ailleurs pas toujours le coefficient de diffusion le plus élevé à la même cellule.

Cette étude est fortement limitée par les problèmes de convection car on est obligé d'attendre un certain temps avant de pouvoir faire les premières mesures pertinentes (c'est-à-dire pour éviter les phénomènes de convection), la diffusion est alors déjà très faible (même dans la cellule sous champ), et on n'est plus en mesure de distinguer l'éventuelle différence de diffusion entre les deux cellules. Afin de poursuivre cette étude et de pouvoir quantifier l'état des deux cellules même à des âges jeunes, il est nécessaire de changer de méthode de mesure du coefficient de diffusion, tout en gardant le montage électrique.

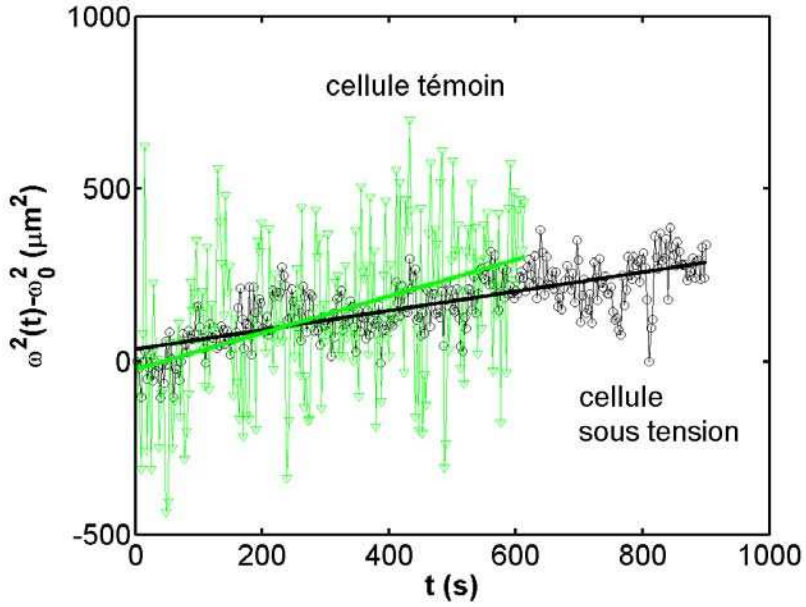


Fig. III.13: Exemple de courbes $\omega^2(t)-\omega_0^2$ obtenues avec la méthode de FRAP, pour une Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}4\%$ âgée de 22 h ; la tension sinusoïdale appliquée à l'une des cellules est d'amplitude $U_0 = 1$ V et de fréquence $f = 1$ Hz. Les symboles $\circ$ et $\triangledown$ sont les points expérimentaux respectivement pour la cellule sous champ et la cellule témoin. Les droites en traits pleins sont les ajustements linéaires qui donnent respectivement $D = 0{,}04$ et $0{,}07$ µm^2/s.

On s'est alors penché vers un dispositif expérimental, plus sensible : le suivi individuel de particules en microscopie.

III.4.2 Expériences de suivi de particules en microscopie

III.4.2.1 Dispositif expérimental du suivi de particules

On garde le dispositif de cellule électrique et on change seulement la méthode de mesure du coefficient de diffusion. Le principe est ici de suivre chaque particule individuellement par observation au microscope et de déduire de son mouvement son coefficient de diffusion. Cette méthode permet de faire des mesures dans les premières heures suivant la fabrication des deux cellules même lorsque la Laponite est très jeune. Le schéma du montage utilisé ici est présenté sur la figure III.14 ; le suivi des particules est réalisable, comme en FRAP, grâce au fait que les particules sont fluorescentes lorsqu'elles sont excitées : sur le microscope, on utilise une lampe à fluorescence dont les longueurs d'onde excitent les billes en question. Une caméra permet d'observer l'image formée grâce à un objectif, une fois les faisceaux lumineux passés au travers d'un filtre ne gardant que les longueurs d'onde d'émission des particules fluorescentes. On enregistre des images successives des particules fluorescentes, ce qui permet d'avoir l'évolution de leur position en fonction du temps et ainsi de mesurer leurs déplacements.

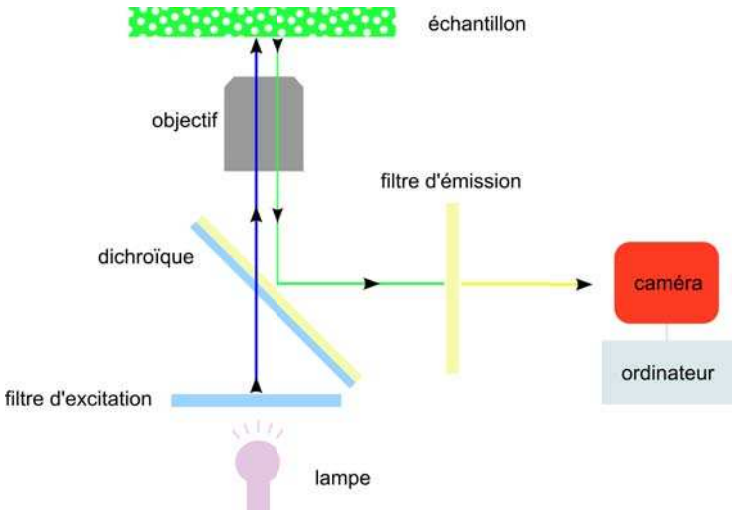


Fig. III.14: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le suivi de particules en microscopie de fluorescence

Les cellules étant assez épaisses (500 µm), on doit travailler avec un objectif à grande distance de travail. Le grossissement de celui qu'on a choisi est de 40×. Pour s'adapter à ce grossissement d'objectif, il est nécessaire d'utiliser des marqueurs fluorescents plus gros que ceux utilisées dans l'expérience de FRAP. On suit ici les particules individuellement, il faut donc avoir une résolution supérieure à leur taille, ce qui n'est justement pas le cas en FRAP où on observe une fluorescence globale créée par une multitude de particules fluorescentes. Il est en outre nécessaire pour ces expériences d'utiliser les particules fluorescentes en concentration beaucoup plus faible. Pour répondre à ces critères, on a choisi des marqueurs fluorescents, toujours de densité proche de celle de l'eau $\sim 1{,}05$, et de diamètre $\sigma = 500$ nm, à une fraction volumique $\phi_v = 10^{-6}$. La distance moyenne entre deux colloïdes voisins est ainsi de l'ordre de $\sim 80\sigma$, et le diamètre d'un colloïde représente quelques pixels sur les images, ce qui permet aisément de suivre les colloïdes un par un.

On montre sur la figure III.15 une image de ces colloïdes.

Le traitement de ces images par suivi de particules (méthode de *tracking*) permet de calculer les coefficients de diffusion D des marqueurs fluorescents. Leur mouvement étant brownien, leur déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps t, avec un facteur de proportionnalité valant $4D$ (car le mouvement que l'on observe a lieu dans un plan) :

$$< r^2(t) >= 4Dt \tag{III.32}$$

En effectuant un ajustement linéaire sur des points expérimentaux $< r^2(t) >$, on peut obtenir le coefficient de diffusion D. En pratique, pour plus de précision, ce déplacement se calcule de façon plus riche : on suit donc chaque particule p à chaque instant $t = t_i$ (un instant = une image). On a ainsi le déplacement carré moyen pour chaque particule $r_p^2(t)$. On calcule pour chaque temps (t_i) une moyenne glissante[8] $\overline{r}_p^2(t_i)$, chaque point obtenu

8. Pour calculer la valeur du paramètre pour un temps t_t en utilisant une moyenne glissante, on ne se

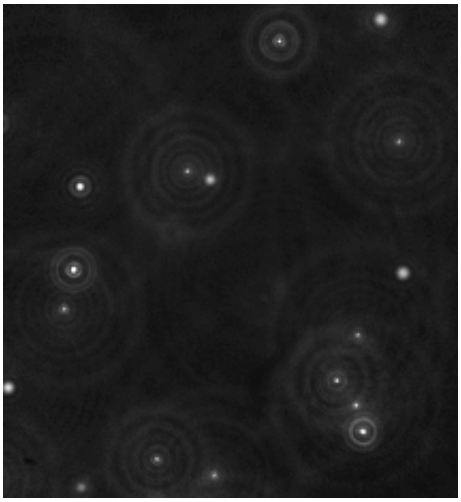


Fig. III.15: Image de colloïdes fluorescents de diamètre $\sigma = 500$ nm, à une fraction volumique $\phi_v = 10^{-6}$, observés au microscope avec un objectif 40×.

contiendra plus d'informations (tout au long du mouvement) que le point initial $r_p^2(t_i)$. On calcule ensuite la moyenne d'ensemble (sur toutes les particules p) de ces moyennes glissantes :

$$r^2_{\text{moy}}(t) =< \overline{r}^2_p >_p (t) \tag{III.33}$$

Ce déplacement carré moyen r^2_{moy} (moyenne d'ensemble de moyennes glissantes) est lui aussi proportionnel au temps et vérifie :

$$r^2_{\text{moy}}(t) = 4Dt \tag{III.34}$$

On trace r^2_{moy} en fonction du temps t. Les points obtenus doivent être alignés. On ajuste cette courbe par une fonction linéaire grâce à la méthode des moindres carrés pour obtenir le coefficient D des particules (équation (III.34)). La figure III.16 présente un exemple de courbe $r^2_{\text{moy}}(t)$, avec l'ajustement linéaire correspondant, pour une solution de Laponite au repos de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}0\%$ âgée de 0,4 h. Cette méthode va être utilisée pour quantifier l'effet du champ électrique sur le vieillissement de la Laponite.

III.4.2.2 Résultats du suivi de particules sous champ électrique

On mesure les coefficients de diffusion tout au long du vieillissement de la suspension de Laponite étudiée, dans les deux cellules (sous champ électrique et au repos), jusqu'à ce qu'ils soient trop faibles pour être mesurés (déplacements des particules trop faibles sur les images). On peut alors tracer l'évolution du coefficient de diffusion des marqueurs fluorescents dans une suspension de Laponite avec l'âge de cette solution, avec et sans champ électrique. Comme dans la partie I.4, on ramène le coefficient de diffusion à 20°C afin que la courbe soit plus correcte et la comparaison des expériences ait un sens. Sur

contente pas de prendre les valeurs à $t = 0$ et $t = t_i$, mais tous les couples possibles de valeurs $t_{\text{début}}$ et $t_{\text{début}} + t_i$

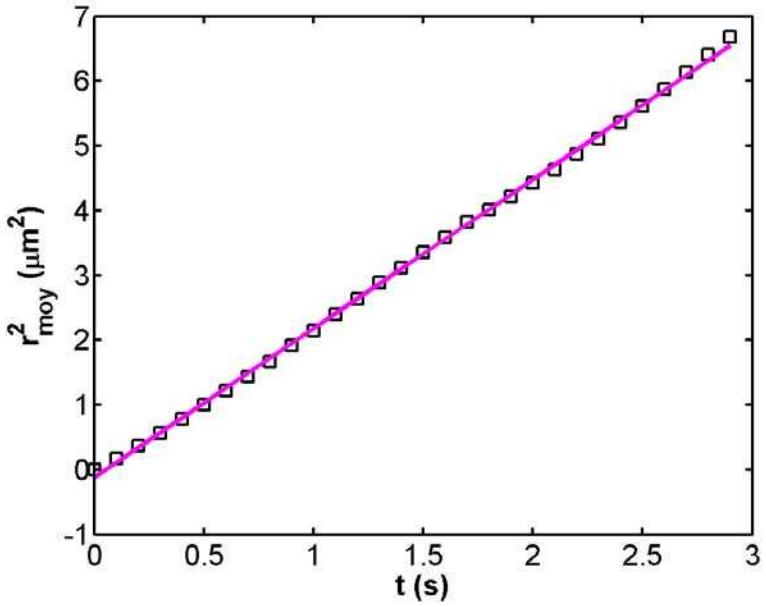


Fig. III.16: Exemple de courbe $r^2_{\text{moy}}(t)$ obtenues avec la méthode de *tracking* de 21 particules dans une solution de Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 2{,}0\%$ âgée de 0,4 h. Les symboles sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein l'ajustement linéaire, qui donne $D = 0{,}58\,\mu\text{m}^2/\text{s}$.

la figure III.17, on peut voir le résultat d'une expérience sur une solution de Laponite de concentration $c_{\text{lap}} = 1{,}7\%$ avec une tension d'amplitude $U_0 = 2$ V et de fréquence $f = 10$ Hz appliquée à l'une des deux cellules.

Étant donné l'évolution temporelle des coefficients de diffusion, et les résultats obtenus dans les références [Bonn et coll., 2002], [Willenbacher, 1996] où le vieillissement observé (viscosité) est exponentiel, on a naturellement ajusté nos points expérimentaux avec une fonction exponentielle décroissante selon l'équation :

$$D(t) = D_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{III.35}$$

Le paramètre D_0 est le coefficient de diffusion à l'instant initial $t = 0$, qui est l'instant où les cellules sont remplies avec la solution de Laponite. La connaissance de ce paramètre permet de comparer de façon pertinente les points expérimentaux d'une expérience à l'autre, même si le coefficient de diffusion à cet instant diffère entre les expériences. Le paramètre τ caractérise la cinétique de vieillissement de la suspension : c'est un temps caractéristique de prise, d'autant plus faible que la Laponite est concentrée. C'est donc ce paramètre qui sert pour quantifier l'effet du champ électrique sur le vieillissement des suspensions de Laponite.

On réalise une série d'expériences, en faisant varier la concentration des suspensions de Laponite c_{lap} de 1,7 à 2,8% et la tension appliquée U_0 de 0,5 à 3 V (toujours à $f = 10$ Hz). La table III.3 résume les couples (c_{lap} ; U_0) étudiés. Une expérience où le système a été endommagé par la surtension a fixé cette valeur maximale de $U_0 = 3$ V.

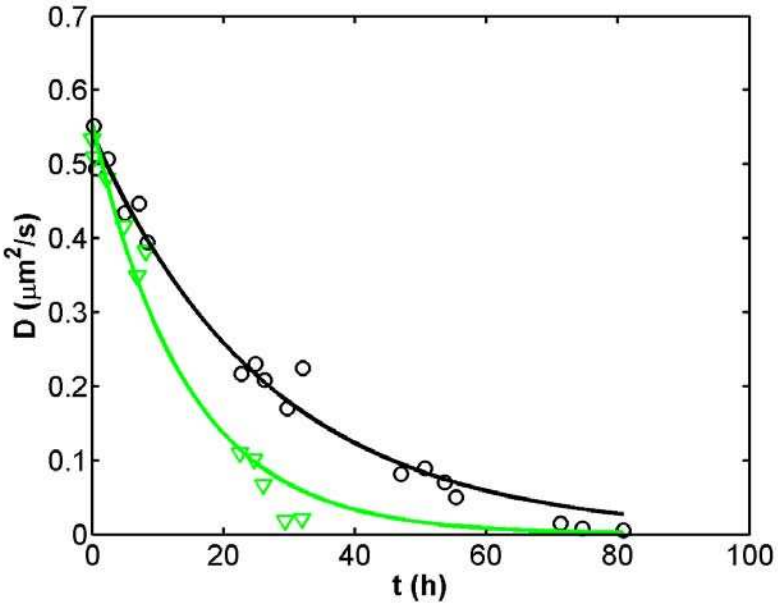


Fig. III.17: Exemple de résultats montrant l'évolution du coefficient de diffusion D avec le temps pour deux cellules remplies avec la même solution de Laponite de concentration 1,7%, l'une sous champ électrique (symboles $\circ$) ($U_0 = 2$ V et $f = 10$ Hz), l'autre témoin (symboles $\triangledown$). Les courbes en traits pleins sont les ajustements exponentiels selon la formule (III.35).

c_{lap}	1,7%		2,0%				2,1%	2,4%		2,8%		
$U_0(V)$	1	2	0,5	1	2	3	1	1	2	1	2	3

Tab. III.3: Liste des paramètres utilisés dans les expériences réalisées (concentration en Laponite c_{lap} et tension U_0 appliquée par le GBF)

La figure III.18 présente les résultats de toutes les expériences, dont les paramètres sont récapitulés dans la table III.3. Chacun des quatre graphiques présente les temps τ obtenus en fonction de la concentration c_{lap}, pour une certaine tension U_0, pour la cellule sous tension et au repos. On constate naturellement que $\tau(c_{\text{lap}})$ est une fonction décroissante. Mais il est surtout très important d'observer qu'une tendance se dégage : le temps caractéristique est quasiment pour toutes les expériences supérieur dans la cellule sous champ électrique. Pour quantifier cet effet, on calcule le rapport entre les temps caractéristiques sous champ électrique (noté τ_e) et au repos (noté τ_s). On présente ces valeurs de τ_e/τ_s sur la figure III.19. Le trait en pointillés représente la limite $\tau_e = \tau_s$. On obtient pour dix expériences, sur les douze réalisées, un rapport $\tau_e/\tau_s > 1$, pouvant aller jusqu'à 2,4. Les deux autres expériences donnent un rapport tout de même proche de 1 (0,95 et 0,87, sachant que cette dernière valeur, la plus basse, est obtenue pour la tension la plus faible $U_0 = 0{,}5$ V). Pour essayer de comprendre l'obtention des rapports τ_e/τ_s légèrement inférieurs à 1 et l'allure chaotique de l'évolution de ce paramètre avec c_{lap}, on quantifie l'incertitude sur les valeurs. On peut l'estimer avec les résultats déjà obtenus en traçant sur un même graphique les temps caractéristiques des cellules témoins (de la figure III.18),

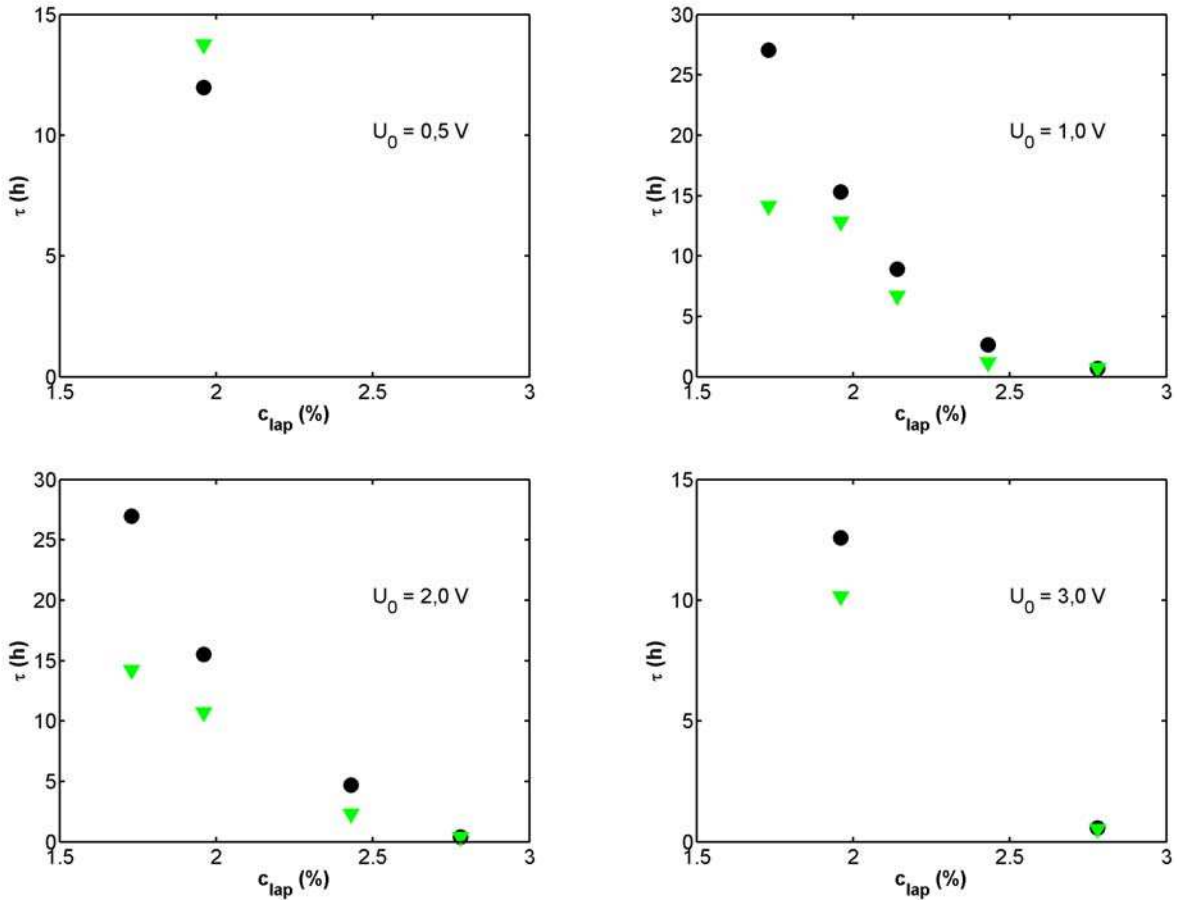


Fig. III.18: Temps caractéristiques obtenus en fonction de la concentration en Laponite pour quatre tensions U_0 différentes ; les symboles ● correspondent à la cellule sous tension et les symboles ▼ à la cellule témoin

qui correspondent tous à $U_0 = 0$. Ceci est représenté sur la figure III.20 (symboles ×). On constate que les temps de prise pour une même concentration sont assez dispersés. Pour $c_{\text{lap}} = 2{,}0$ %, les quatre temps de prise obtenus s'étalent avec une incertitude d'environ 20 %[9]. Cette valeur élevée témoigne d'un problème de reproductibilité des expériences. Elles sont indépendantes entre elles, c'est-à-dire que chaque point correspond à une suspension de Laponite différente. On doit donc relativiser le résultat obtenu de retardement de prise sous champ électrique.

Pour se rendre compte de la non-reproductibilité imputable à la Laponite elle-même, on a réalisé (deux fois indépendamment) un essai test en laissant cette fois-ci les deux cellules sans aucune tension appliquée, celles-ci ayant été remplies avec la même suspension en même temps et ayant vieilli dans les mêmes conditions (ce qui assure par exemple une même température). Les deux courbes obtenues $D(t)$ (sur la figure III.21(a) et (b)) ne sont pas superposées.

9. Sur les figures III.18, III.19 et III.20, on peut alors imaginer des barres d'erreurs assez importantes (de l'ordre de 10 à 30 %) sur les temps caractéristiques.

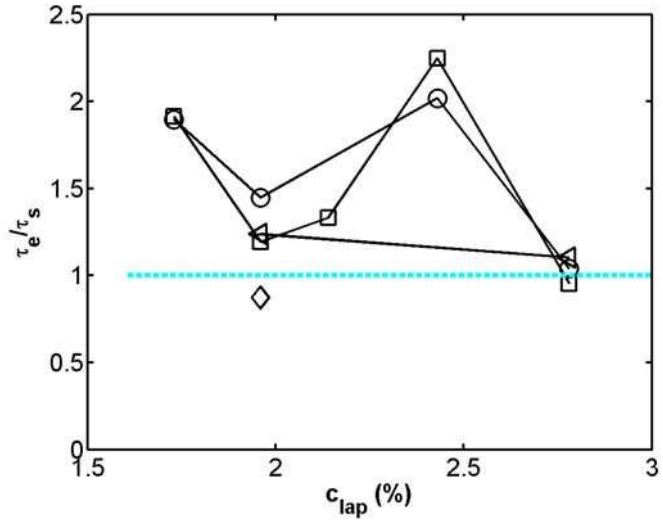


Fig. III.19: Rapport des temps caractéristiques de la cellule sous champ électrique et la cellule témoin τ_e/τ_s en fonction de la concentration en Laponite c_{lap}, pour les différentes tensions U_0 appliquées : ◊ 0,5 V ; □ 1 V ; ○ 2 V ; ▷ 3 V

Les temps caractéristiques tirés de ces deux expériences sont ajoutés sur la figure III.18 et apparaissent avec des symboles différents (□ pour l'essai de la figure III.21(a) et ◊ pour l'essai de la figure III.21(b)). Pour une unique suspension, on constate tout de même des τ différents entre les deux cellules. Cela signifie que la même suspension dans deux dispositifs identiques n'a pas vieilli de la même manière dans l'une et l'autre. En comparant les résultats de ces deux expériences tests aux autres résultats à la même concentration (symboles $\times$), on observe vraiment une dispersion violente dans les τ obtenus sans champ électrique.

Ces expériences fondamentales prouvent donc que plusieurs facteurs ont une influence assez importante sur la prise. On peut avancer l'incertitude sur la concentration (qui, on le sait, fait varier violemment le temps de prise), la façon de mélanger, la température, l'atmosphère si l'on envisage de très faibles fuites du dispositif permettant de petits échanges gazeux (qui jouent eux aussi sur la prise). À cela s'ajoute la non-reproductibilité de la prise de la Laponite.

L'effet du champ électrique observé sur la prise est donc malheureusement plus faible que l'influence de tous les paramètres sus-cités, qui ne sont pas maîtrisés. On ne peut donc pas conclure quantitativement quant à l'effet du champ électrique sur la modification du vieillissement de la Laponite.

III.5 Bilan sur les expériences de mise sous champ électrique de la Laponite

Le dispositif expérimental de mise sous champ électrique d'une solution est donc au point. Il a permis de caractériser le comportement électrique d'un électrolyte monovalent,

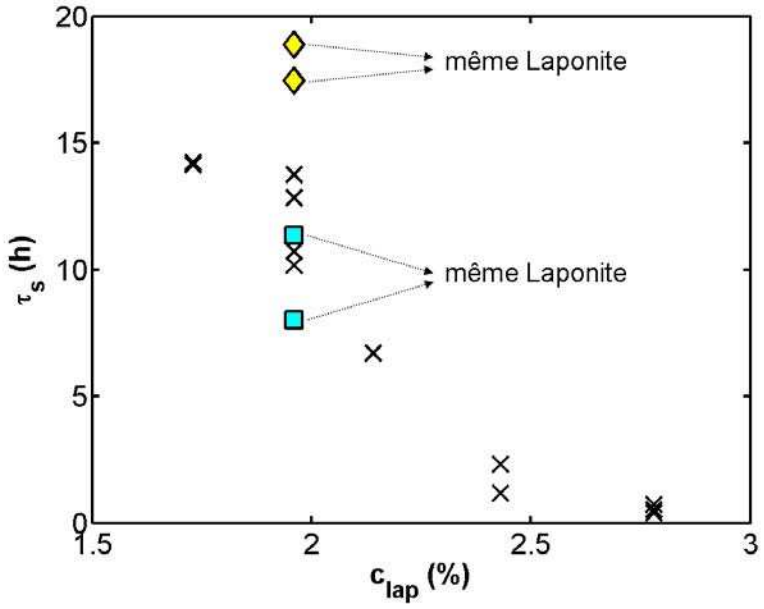


Fig. III.20: Temps caractéristiques τ_s pour toutes les cellules laissées au repos (aucune tension appliquée) en fonction de la concentration en Laponite. Les deux couples de points représentés avec les symboles pleins □ et ◊ correspondent à deux cellules testées en parallèle (cf. figure III.21(a) et (b))(unique suspension, vieillissement simultané).

en accord assez quantitatif avec les prédictions théoriques et celui de suspensions de Laponite de différentes concentrations. On a quantifié leurs résistances et les capacités créées aux interfaces avec une électrode. Ces résultats présentent une certaine dispersion.

Pour les mesures de coefficient de diffusion dans des solutions de Laponite et leur diminution avec le temps, le dispositif expérimental de mesure et d'exploitation (microscopie et *tracking*) est lui aussi robuste. On visualise bien les décroissances exponentielles des coefficients de diffusion, aussi bien sous champ électrique qu'au repos.

Cependant, concernant le ralentissement du vieillissement des suspensions de Laponite, le résultat est plus décevant. L'effet du champ électrique sur la prise de la Laponite est trop faible car il se retrouve noyé dans des barres d'erreurs assez importantes. Ce manque de précision provient de la non-reproductibilité du vieillissement de la Laponite, imputable en grande partie à la complexité de ce matériau.

Pour s'affranchir de ce problème, il faudrait envisager cette étude avec une argile plus reproductible. On peut proposer la nontronite, une argile naturelle étudiée dans [Michot et coll., 2006].

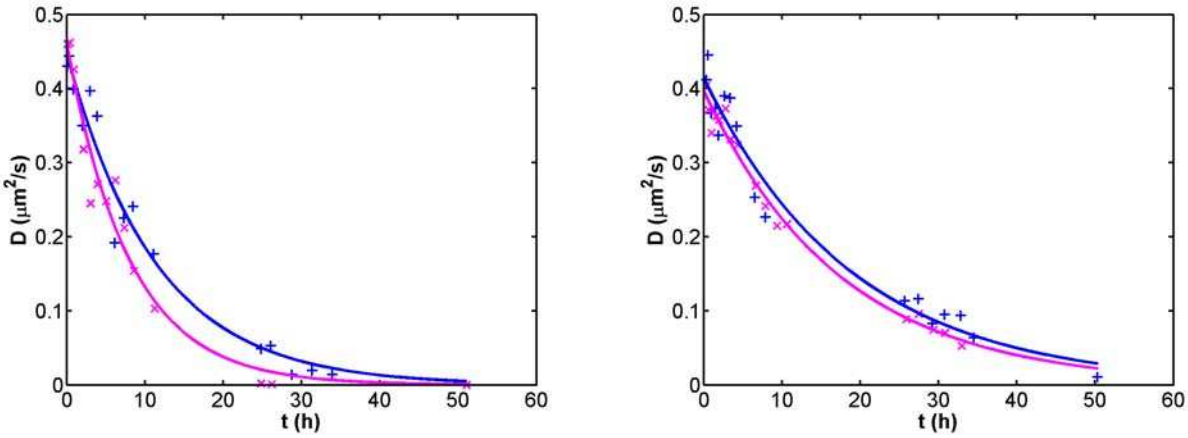


Fig. III.21: Évolution des coefficients de diffusion en fonction de l'âge de la suspension de Laponite de concentration 2,0% pour deux cellules identiques (aucune tension appliquée) (deux expériences indépendantes (a) et (b), réalisées dans les mêmes conditions)

Chapitre IV

Ascension capillaire de fluides à seuil

IV.1 Introduction et motivations

Ce chapitre porte sur l'étude des milieux vitreux mous par une approche expérimentale différente de celle des autres chapitres. Pour solliciter ces systèmes et les faire s'écouler, on utilise ici les forces capillaires. Les ascensions par capillarité, et plus généralement les phénomènes capillaires, interviennent dans de nombreuses situations naturelles ou industrielles : science des sols, biologie végétale, industries du verre, cosmétique, textile ... [de Gennes et coll., 2005]

Les propriétés d'écoulement d'un fluide se reflètent naturellement dans les caractéristiques de son ascension par capillarité. Cette approche est donc un moyen de caractériser le système. Les fluides qui nous intéressent particulièrement sont les fluides complexes. Pour des études préliminaires ou de validation, on a utilisé des fluides newtoniens comme l'eau et l'huile silicone. Mais le cœur du travail concerne un fluide complexe à seuil, le Carbopol.

IV.2 Théorie et calculs

IV.2.1 Fluide newtonien et fluide à seuil

Un fluide est newtonien si les contraintes de cisaillement sont proportionnelles au gradient de vitesse (ou taux de cisaillement). Le coefficient de proportionnalité entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est la viscosité, notée η. Pour un fluide newtonien, on a donc :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{IV.1}$$

avec η constante, c'est-à-dire indépendante de $\dot{\gamma}$. Le modèle de fluide newtonien décrit bien de nombreux fluides composés de molécules simples : l'eau, le glycérol ou certaines huiles. Mais il existe une multitude de fluides qui ont un comportement sous écoulement plus

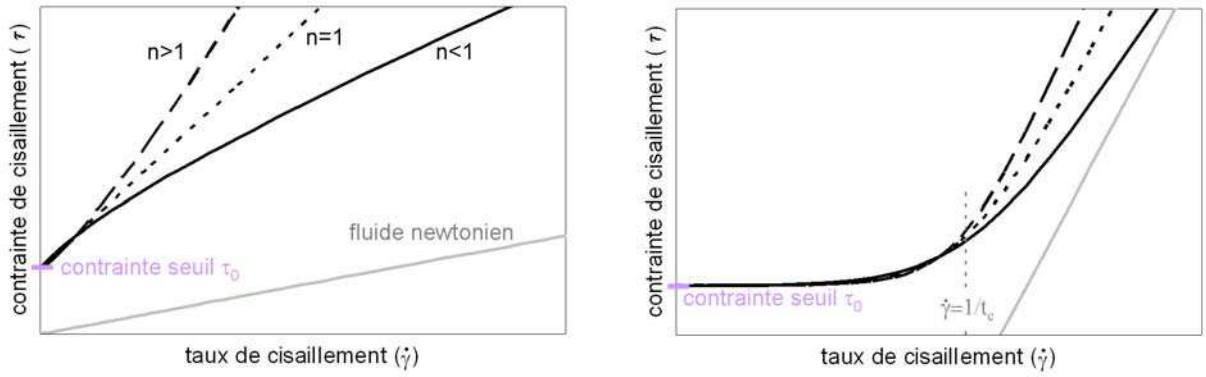
complexes, et où les contraintes ne sont alors pas proportionnelles au taux de cisaillement. C'est le cas des milieux vitreux mous qui présentent des caractéristiques d'écoulement plus diverses. Parmi ces fluides non-newtoniens, on trouve les fluides à seuil. Ce sont des fluides qui ne s'écoulent qu'au-delà d'une certaine contrainte. Le taux de cisaillement est donc nul tant que la contrainte appliquée n'excède pas la contrainte seuil. Lorsque ce seuil est dépassé, la contrainte augmente avec le taux de cisaillement. Ce comportement est en général très bien décrit par une loi d'Herschel-Bulkley [1]. Elle relie la contrainte τ au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au sein du fluide par :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \tag{IV.2}$$

où τ_0, K et n sont des constantes, caractéristiques du fluide : τ_0 est la contrainte seuil, K est appelée consistance, et n est l'exposant de la loi d'Herschel-Bulkley. On peut reformuler cette loi en faisant apparaître un temps caractéristique t_c du fluide :

$$\tau = \tau_0 \left(1 + (t_c\dot{\gamma})^n\right) \tag{IV.3}$$

Les courbes d'écoulement (théoriques) $\tau(\dot{\gamma})$ correspondant à la loi d'Herschel-Bulkley pour des exposants $n > 1$, $n = 1$ et $n < 1$ sont représentées sur la figure IV.1(a) (échelle linéaire). On a également tracé à titre de comparaison la courbe d'écoulement correspondant à un comportement newtonien. En traçant la courbe d'écoulement $\tau(\dot{\gamma})$ en échelle logarithmique (schématisée sur la figure IV.1(b)), on visualise un plateau de contrainte (= la contrainte seuil) à faible taux de cisaillement, c'est-à-dire pour $\dot{\gamma} \ll 1/t_c$.



(a) (b)

Fig. IV.1: Allure de la loi d'Herschel-Bulkley , représentant la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, pour des exposants $n > 1$, $n = 1$ et $n < 1$, (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique

Les propriétés d'écoulement — donc également les paramètres τ_0, K et n pour un fluide décrit par une loi d'Herschel-Bulkley — interviennent dans l'ascension par capillarité d'un fluide à seuil.

1. Ce modèle a été introduit par Winslow H. Herschel et Ronald Bulkley à propos de l'étude de solutions à base de caoutchouc [Herschel et Bulkley, 1926].

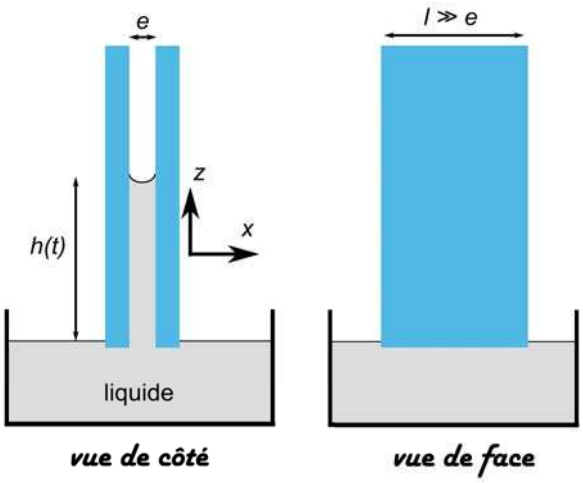


Fig. IV.2: Schéma d'une expérience d'ascension capillaire (verticale dans ce cas)

IV.2.2 Ascensions capillaires

L'expérience d'ascension capillaire consiste à induire l'écoulement d'un liquide à l'intérieur d'un conduit très fin, c'est-à-dire typiquement de l'ordre de 100 µm [2]. On schématise cette expérience sur la figure IV.2. Le conduit peut avoir une section de forme variable. On a représenté sur le schéma la géométrie que l'on va utiliser par la suite, c'est-à-dire une section rectangulaire, de largeur e et de longueur $l \gg e$.

On note θ l'angle de contact du fluide le long de la paroi, voir schéma sur la figure IV.3. Dans le cas d'un mouillage partiel ou total ($\theta < 90°$), la force motrice est la force capillaire,

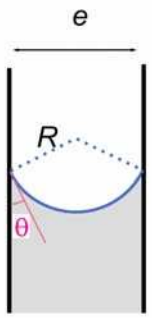


Fig. IV.3: Représentation du mouillage du liquide sur les surfaces du dispositif

qui résulte de la compétition des trois tensions de surface solide–liquide, liquide–vapeur et vapeur–solide. Dans le cas d'une ascension verticale, le poids s'oppose à ce mouvement. Comme cette force augmente avec la hauteur d'ascension, la vitesse du fluide sera de plus en plus faible au fur et à mesure qu'il monte. L'ascension s'arrêtera alors au bout d'un certain temps, à une certaine hauteur maximale, notée $h_{\max}$. Pour un fluide simple, $h_{\max}$ résulte de la compétition entre le poids et la force capillaire. Pour un fluide à seuil, on

2. Cette taille est le diamètre typique d'un cheveu, d'où le mot capillaire.

va montrer qu'elle résulte de la compétition entre ces deux forces, mais également du seuil.

La dynamique dépend quant à elle de la compétition entre le poids, la force capillaire mais également la force de frottement du fluide à la paroi. On va mettre en évidence dans ce chapitre que le seuil d'écoulement joue aussi un rôle prépondérant sur la dynamique d'ascension.

On s'intéresse à la hauteur h du ménisque à l'interface liquide–air en fonction du temps t. L'étude présentée ici s'intéresse longuement à $h_{\max}$ et à l'évolution temporelle de h pour un fluide à seuil.

IV.2.2.1 Ascension capillaire d'un fluide simple

On considère tout d'abord un fluide simple. Pour déterminer sa hauteur maximale d'ascension, on considère l'état d'équilibre du fluide. Le ménisque est à une altitude h au-dessus du niveau de réservoir, la différence de pression entre le liquide et l'air extérieur vaut alors :

$$\Delta P = \rho g h$$

où ρ est la masse volumique de fluide et g l'accélération de la pesanteur[3]. La loi de Laplace relie par ailleurs cette différence de pression entre l'air et le fluide à la courbure de l'interface. Dans notre cas où $l \gg e$, cette courbure vaut simplement $1/R = \cos(\theta)/(e/2)$ (R est le rayon de courbure représenté sur la figure IV.3), car la courbure dans l'autre direction est nulle. On a :

$$\Delta P = \gamma_{\text{LV}} \frac{1}{R} = \frac{2\gamma_{\text{LV}} \cos(\theta)}{e}$$

où γ_{LV} est la tension de surface entre le liquide étudié et l'air environnant.

On en déduit la hauteur maximale d'ascension d'un fluide simple, appelée hauteur de Jurin [de Gennes et coll., 2005] :

$$h_{\text{Jurin}} = \frac{2\gamma_{\text{LV}} \cos(\theta)}{\rho g e} \tag{IV.4}$$

Dans ce chapitre consacré à l'ascension capillaire de fluides complexes, on va montrer que la hauteur maximale d'ascension d'un fluide à seuil n'est plus du tout donnée par l'équation (IV.4), et ne dépend pas des mêmes paramètres.

Concernant la dynamique, lorsque le poids peut-être négligé, c'est-à-dire pour une ascension horizontale ou dans les premiers temps d'une acsension verticale, la hauteur h est donnée par la loi de Washburn [de Gennes et coll., 2005] :

$$h^2(t) = \frac{\gamma_{\text{LV}} e \cos(\theta)}{2\eta} t \tag{IV.5}$$

Cette équation décrit bien la dynamique rapide dans les premiers temps qui ralentit ensuite ($h \sim \sqrt{t}$). On peut montrer que la dynamique est d'autant plus rapide que l'écartement entre les plaques e est important.

3. La hauteur h est comptée entre l'altitude du réservoir et l'altitude du bas du ménisque, on néglige alors dans le calcul la forme du ménisque.

IV.2.2.2 Ascension capillaire d'un fluide à seuil

On s'intéresse maintenant à l'ascension par capillarité d'un fluide à seuil. On va déterminer l'équation qui régit ce mouvement. On exprime les trois forces qui s'appliquent sur le système. On les simplifie en considérant $l \gg e$. En les projetant sur l'axe vertical z ascendant, on trouve :

- force capillaire $F_c = 2\gamma_{\text{LV}} \cos\theta(e + l) \simeq 2\gamma_{\text{LV}} \cos\theta l$ où γ_{LV} est la tension de surface entre le liquide étudié et l'air environnant ;
- poids $P = -\rho g h(el)$ où ρ est la masse volumique de fluide et g l'accélération de la pesanteur ;
- force de frottement $F_f = -\tau_p h2(e + l) \simeq -2\tau_p hl$ où τ_p est la contrainte à la paroi due au fluide contre la surface.

En négligeant les effets inertiels, l'équilibre des forces conduit à l'équation $F_c+P+F_f = 0$. On obtient alors :

$$2\gamma_{\text{LV}} \cos\theta - \rho g h e - 2\tau_p h = 0 \tag{IV.6}$$

et la contrainte à la paroi s'exprime par :

$$\tau_p = \frac{\gamma_{\text{LV}} \cos\theta}{h} - \frac{1}{2}\rho g e \tag{IV.7}$$

On s'intéresse maintenant au profil d'écoulement à l'intérieur du capillaire. On a besoin pour cela de connaître la loi d'écoulement $\tau(\dot{\gamma})$ du fluide. On considère la loi d'Herschel-Bulkley présentée dans la partie IV.2.1 (équation (IV.3)). L'écoulement dans le capillaire est piloté par la pression. La contrainte est reliée au gradient de pression le long du canal ∇p par $\tau(x) = \nabla p\, x$, où x est la distance à partir du centre du canal dans la direction horizontale. Cela provient du fait que l'on ait $\text{div}(\tau) = 0$ et que l'on soit en géométrie bidimensionnelle (invariance par translation dans le plan d'ascension). Le gradient de pression vérifie l'équation $\tau_p = \nabla p \times \frac{e}{2}$, c'est-à-dire $\tau(x) = \tau_p \frac{x}{e/2}$. On peut alors exprimer :

$$\tau_0 \left[1 + \left(t_c \frac{\partial V_z}{\partial x}\right)^n\right] = \tau_p \frac{x}{e/2} \tag{IV.8}$$

où V_z est la vitesse du fluide le long du canal (axe z).

Cette équation n'est en fait valable que si la pression est suffisante pour dépasser le seuil d'écoulement, c'est-à-dire pour $\tau_p > \tau_0$. Dans le cas limite $\tau_p = \tau_0$, le gradient de pression n'est plus suffisant pour continuer à pousser le fluide, et l'ascension s'arrête alors. On peut ainsi calculer la hauteur maximale d'ascension pour un fluide à seuil :

$$h_{\max} = \frac{\gamma_{\text{LV}} \cos\theta}{\tau_0 + \frac{1}{2}\rho g e} \tag{IV.9}$$

En pratique, on a fréquemment $\rho g h \ll \tau_0$. On peut alors approximer la valeur théorique $h_{\max}$ par :

$$h_{\max} = \frac{\gamma_{\text{LV}} \cos\theta}{\tau_0} \tag{IV.10}$$

La hauteur d'ascension h à un instant quelconque t s'exprime quant à elle, après simplification, par :

$$h = \frac{\gamma_{\text{LV}} \cos\theta}{\tau_p} \tag{IV.11}$$

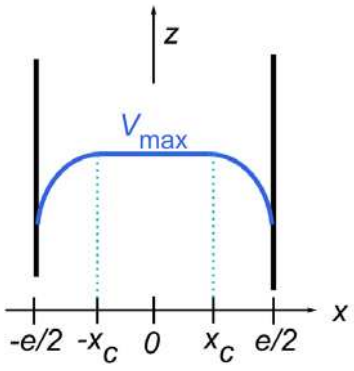


Fig. IV.4: Représentation schématique du profil de vitesse dans le canal

On constate que la hauteur maximale d'ascension d'un fluide à seuil est bien plus faible que celle d'un fluide simple $h_{\text{Jurin}} = 2\gamma_{\text{LV}}\cos(\theta)/(\rho g e)$ (si $\tau_0 \gg \rho g h$) et qu'elle ne dépend pas de l'entrefer e.

On introduit ensuite x_c défini par $\tau_0 = \tau_p x_c/(e/2)$. L'équation (IV.8) donne alors accès au gradient de vitesse pour $x \geq x_c$:

$$\frac{\partial V_z}{\partial x} = -\frac{1}{t_c}\left[\frac{\tau_p}{\tau_0}\frac{2}{e}(x - x_c)\right]^{1/n} \tag{IV.12}$$

Pour $x \leq x_c$, on a en revanche $\frac{\partial V_z}{\partial x} = 0$, car le fluide n'est pas cisaillé. On a un profil de vitesse "bouchon", schématisé sur la figure IV.4.

Le profil de vitesse peut alors être intégré selon x, ce qui donne pour $x \geq x_c$:

$$V_z(x) = \frac{n}{n+1}\frac{1}{t_c}\left[\frac{\tau_p}{\tau_0}\frac{2}{e}\right]^{1/n} \times \left[(\frac{e}{2} - x_c)^{1+1/n} - (x - x_c)^{1+1/n}\right] \tag{IV.13}$$

Pour $0 \leq x \leq x_c$, on a $V_z(x) = V_z(x_c)$. Comme le profil de vitesse est symétrique par rapport à $x = 0$, on en déduit la vitesse pour $x \leq 0$.

La vitesse est maximale au centre du canal, et se calcule en $x = x_c$ par la formule (IV.13). Elle vaut :

$$V_{\max} = \frac{n}{n+1}\frac{1}{t_c}\left[\frac{\tau_p}{\tau_0}\frac{2}{e}\right]^{1/n} \times \left[\frac{e}{2} - x_c\right]^{1+1/n} \tag{IV.14}$$

La variation avec le temps de la hauteur h est justement cette vitesse maximale, $\frac{dh}{dt} = V_{\max}$. On a alors l'évolution de la hauteur d'ascension par :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{n}{n+1}\frac{1}{t_c}\left[\frac{\tau_p}{\tau_0}\frac{2}{e}\right]^{1/n} \times \left[\frac{e}{2} - x_c\right]^{1+1/n} \tag{IV.15}$$

où les expressions de τ_p and x_c ont été établies précédemment.

Comme la hauteur maximale d'ascension est bien plus petite que la hauteur de Jurin, on peut négliger dans l'équation précédente les effets de la gravité. On obtient alors :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{n}{n+1}\frac{1}{t_c}\frac{e}{2}\left[\frac{h_{\max}}{h}\right]^{1/n} \times \left[1 - \frac{h}{h_{\max}}\right]^{1+1/n} \tag{IV.16}$$

On peut introduire les variables sans dimension pour la hauteur et le temps :

- $\tilde{h} = h/h_{\max}$
- $\tilde{t} = t/t_r$ où t_r est un temps de relaxation qui fait intervenir les paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley ainsi que la hauteur d'ascension maximale et l'écartement entre les plaques. Il est donné par l'équation

$$t_r = t_c 2\frac{n+1}{n} \times \frac{h_{\max}}{e} \tag{IV.17}$$

La dynamique d'ascension sous forme adimensionnée est alors :

$$\frac{d\tilde{h}}{d\tilde{t}} = \frac{(1-\tilde{h})^{1+1/n}}{\tilde{h}^{1/n}} \tag{IV.18}$$

L'équation (IV.18) peut être résolue analytiquement uniquement pour certaines valeurs d'exposants n (notamment $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, 1). On peut toutefois donner les comportements extrêmes, quel que soit n :

- aux temps courts, l'équation (IV.18) s'intègre et donne $\tilde{h} \propto t^{n/(n+1)}$
- dans la limite asymptotique $\tilde{t} \to \infty$, on obtient $\tilde{h} - 1 \propto t^{-n}$

On présente sur la figure IV.5 les courbes d'ascensions théoriques en variables adimensionnées pour deux exposants n différents : $n = 0{,}5$ (exposant courant pour le Carbopol) et $n = 1$ (loi de Bingham).

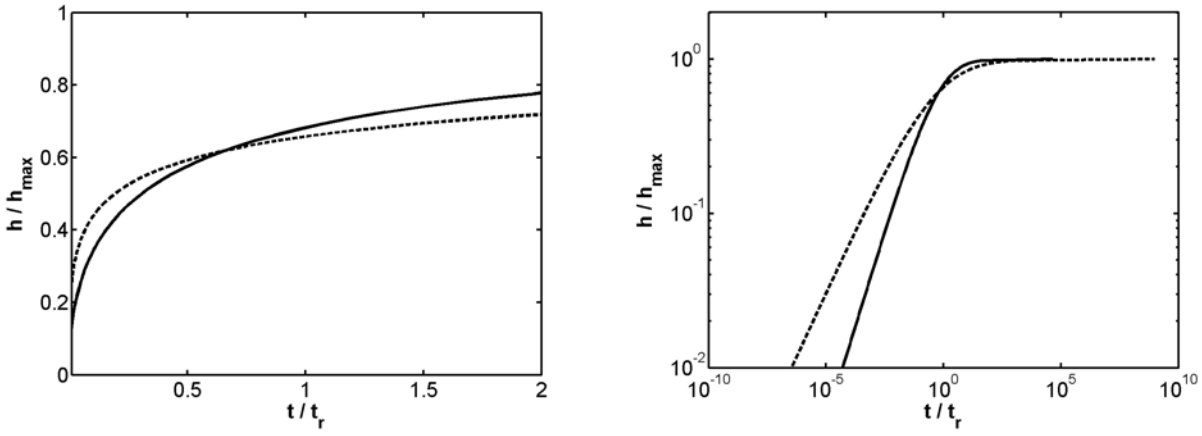


Fig. IV.5: Courbes d'ascension capillaire théoriques d'un fluide à seuil décrit par la loi d'Herschel-Bulkley pour deux exposants $n = 0{,}5$ (trait pointillé) et $n = 1$ (trait continu) ; (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique

On va donc s'intéresser aux valeurs de hauteurs maximales $h_{\max}$ d'ascension de Carbopol et aux dynamiques d'ascensions, afin de comparer les résultats aux prédictions théoriques.

IV.3 Le Carbopol

IV.3.1 Description et préparation du gel de Carbopol

Le Carbopol — plus exactement le gel de Carbopol neutralisé — est un fluide à seuil (cf. partie IV.2.1). Ce matériau est en outre transparent, non toxique, peu coûteux et facile à préparer. C'est pourquoi il est largement utilisé par les industries cosmétique et pharmaceutique en tant qu'agent gélifiant. Il est ainsi très étudié dans les domaines de la pharmacologie, la biologie, la chimie [Henriksen et coll., 1996] [Takeuchi et coll., 2001] ; il est également couramment utilisé dans les recherches en rhéologie et mécanique des fluides non-newtoniens.

Le Carbopol est un polymère : l'acide polyacrylique réticulé. Il est formé de l'assemblage de monomères d'acide acrylique (voir les formules chimiques sur la figure IV.6). C'est un polymère réticulé, il existe donc des liaisons covalentes entre les chaînes de polymères. Le Carbopol se présente sous forme de poudre assez polydisperse, composée de particules de polymères.



Fig. IV.6: (a) Structure chimique de la molécule d'acide acrylique et (b) schématisation de la structure chimique de l'acide polyacrylique qui compose le Carbopol

Lorsque cette poudre est mélangée à de l'eau, le polymère s'hydrate. Une solution acide est obtenue avec un pH d'environ 3. Cette solution est alors neutralisée (pH 7) à l'aide de soude. Cela provoque l'apparition de groupes carboxylates $-COO^-$. Les répulsions entre ces groupes chargés négativement induisent un déploiement des chaînes de polymères et leur enchevêtrement. La structure obtenue est figée, le fluide est un gel, qui présente un seuil d'écoulement.

Lors de la préparation, de l'air indésirable est incorporé dans le gel. Comme le fluide présente un seuil d'écoulement, ces bulles d'air non désirées restent emprisonnées. On les évacue alors en centrifugeant le gel obtenu à 2000 tr/min pendant quelques minutes. Les concentrations en Carbopol maximales utilisées en pratique sont de l'ordre de 1 % en masse. Elles permettent d'atteindre des seuils d'écoulement de plusieurs dizaines de pascals [Magnin et Piau, 1990], [Roberts et Barnes, 2001]. Des concentrations plus élevées ne sont pas utilisées car la viscosité et le seuil sont trop élevés pour permettre un mélange correct lors de la préparation. Pour cette étude d'ascensions capillaires, des gels de Carbopol à 0,5 % masse ont été utilisés.

IV.3.2 Mesure de la tension de surface

Comme on l'a vu dans la partie de calculs IV.2.2, la tension de surface γ_{LV} entre le fluide étudié et l'air intervient dans les phénomènes de capillarité. C'est pourquoi il est nécessaire de la mesurer dans le Carbopol. On a pour cela utilisé la méthode de Wihelmy : on trempe à la surface du liquide une bandelette de papier. Un ménisque se crée alors tout autour de cette bandelette et exerce ainsi une force sur le papier :

$$f = p\,\gamma_{LV}\cos(\theta) \tag{IV.19}$$

où p est le périmètre de la ligne de contact du liquide sur le solide et θ l'angle de contact du liquide sur le papier. En retirant délicatement la bandelette, on étire le film jusqu'à la limite de rupture (θ tend alors vers zéro, à condition que la bandelette soit bien propre), et on retient la valeur de force exercée sur la bandelette juste avant rupture. Après calibration du dispositif, on peut ainsi connaître la tension de surface du liquide. Cette mesure est assez délicate car les forces mises en jeu sont assez faibles. De plus, l'existence d'un seuil dans le fluide limite l'écoulement du liquide en surplus le long de la bandelette et peut fausser légèrement la mesure. La tension de surface mesurée est donc déterminée avec une assez grande incertitude : on a mesuré une valeur de $\gamma_{LV} \simeq 64 \pm 8$ mN/m. On retrouve ainsi l'ordre de grandeur de la valeur de la tension de surface eau–air à 20°C : 70 mN/m. Une autre expérience a été réalisée afin de confirmer ces mesures ; comme la forme d'une goutte de liquide est pilotée par la tension de surface, l'analyse de la forme de gouttes de Carbopol permet de déterminer γ_{LV}. La valeur obtenue confirme la précédente. La littérature s'accorde pour dire que les mesures de tension de surface du Carbopol ne sont pas aisées, mais les valeurs mesurées expérimentalement montrent toutes que la tension de surface du Carbopol est proche de celle de l'eau [Dubash et Frigaard, 2007].

IV.3.3 Rhéologie des gels de Carbopol

Comme il a été présenté dans la partie IV.2.2.2, les propriétés rhéologiques du fluide se reflètent dans l'ascension capillaire. Il est donc important de connaître le comportement sous écoulement des gels de Carbopol utilisés dans les expériences d'ascensions pour comparer ces dernières aux prédictions théoriques.

IV.3.3.1 Géométrie et protocole de mesure des courbes d'écoulement

La littérature rapporte que le comportement de ce fluide à seuil sous écoulement est très bien décrit par une relation de type Herschel-Bulkley, présentée dans la partie IV.2.1 [Piau, 2007]. L'exposant n de cette loi se situe généralement aux alentours de 0,5 [Roberts et Barnes, 2001]. Pour caractériser les propriétés rhéologiques du Carbopol, on utilise un rhéomètre (Anton Paar, MCR301). Il impose un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au fluide et mesure la contrainte τ résultante. On peut ainsi tracer les courbes d'écoulement $\tau(\dot{\gamma})$. Les données obtenues par le rhéomètre sont alors ajustées selon la loi d'Herschel-Bulkley (équation (IV.3)). Cela permet d'obtenir les trois paramètres de ce modèle : τ_0, t_c et n. Les mesures rhéologiques sont effectuées dans le rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan. L'entrefer est en général de 0,5 mm. Comme le Carbopol est un fluide à seuil, il présente

des relaxations une fois sollicité. En traçant la contrainte mesurée par le rhéomètre en fonction du temps, on constate qu'elle baisse pendant plusieurs secondes. Pour caractériser l'écoulement en régime permanent, on effectue pour cette raison à chaque point de mesure un cisaillement d'une durée de 40 s.

IV.3.3.2 Adaptation des surfaces du rhéomètre

Faire des mesures rhéologiques avec un rhéomètre classique peut donner des résultats erronés. Avec un fluide à seuil, et notamment avec le Carbopol, on peut être confronté à des phénomènes de glissement du fluide sur les surfaces de la géométrie du rhéomètre. La référence [Magnin et Piau, 1990] propose des images où le glissement du Carbopol à la paroi se visualise bien. La contrainte mesurée par le rhéomètre ne correspond alors pas à la force nécessaire pour déformer le fluide, mais pour le faire glisser le long de la paroi, ce qui ne renseigne pas sur la rhéologie du système. Le glissement se traduit par une contrainte appliquée au fluide plus faible qu'en l'absence de glissement, car le rhéomètre n'a pas besoin de compenser l'accroche du fluide aux parois lors du cisaillement. C'est énergétiquement moins coûteux de faire glisser le fluide à la paroi que de le déformer dans le volume. Les mesures donnent l'allure de courbe présentée sur la figure IV.7. Elle a été obtenue en mesurant la rhéologie d'un gel de carbopol à 0,5 % en masse où les surfaces de la géométrie sont en verre. La courbe d'écoulement ne présente alors plus de plateau aux petites déformations, car la contrainte continue à diminuer avec le taux de cisaillement. Le glissement ne s'observe qu'aux petites déformations, car le fluide étant peu déformé, il présente un aspect plus proche d'un solide. À l'inverse, aux grandes déformations, la structure du fluide est partiellement détruite et il s'écoule alors plus comme un fluide simple.

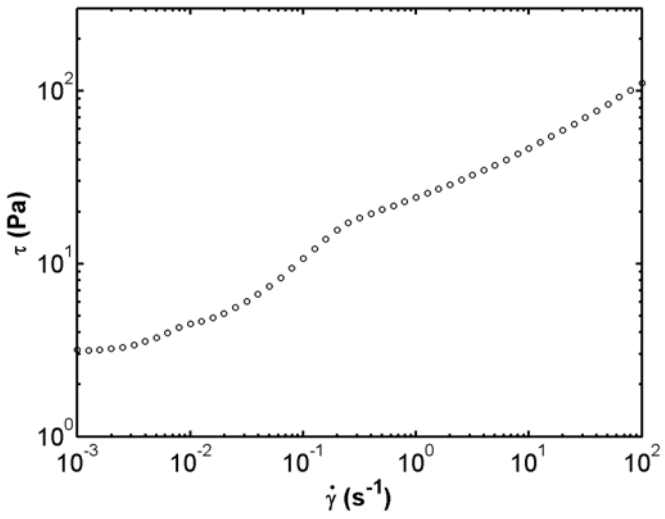
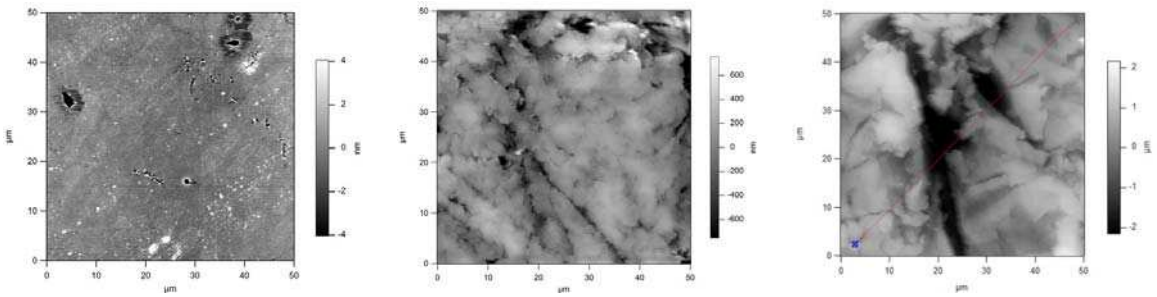


Fig. IV.7: Courbe d'écoulement d'une suspension de Carbopol à 0,5 % en masse avec des surfaces en verre lisses de rugosité $r \sim 6$ nm

Pour réaliser une mesure correcte, il faut s'assurer lors de l'expérience dans le rhéomètre que le fluide accroche bien aux deux surfaces. Pour réduire et même supprimer

le glissement du Carbopol sur les surfaces de la géométrie plan-plan, il faut utiliser des surfaces plus rugueuses [Magnin et Piau, 1990]. On détermine la rugosité de surface grâce à des images obtenues en microscopie à force atomique (AFM). Ces images indiquent la topographie de surface, la profondeur des aspérités est rendue par une échelle en niveau de gris. Pour les plaques de verre utilisées dans la figure IV.7, la rugosité de surface est environ $r \sim 6$ nm (voir image AFM sur la figure IV.8(a)). Cette valeur est trop faible pour éviter le glissement de ce gel de Carbopol à la surface, au vu de la courbe IV.7 et d'après [Magnin et Piau, 1990].

Pour pallier à ce problème, on a fabriqué nos propres géométries plan-plan en polycarbonate. La surface de ce matériau peut facilement être abrasée à l'aide de papier de verre ou sablée (envoi d'un jet de sable sous pression). On peut ainsi jouer sur la rugosité de surface des disques de la géométrie plan-plan. On a fabriqué trois plans de rugosités différentes, et supérieures à celle des plaques de verre. Les deux plans les moins rugueux ont une rugosité de 1 et 2 µm. On présente sur les images IV.8(a) et (b) des images AFM de ces surfaces. Malheureusement, ces valeurs de rugosité se sont avérées encore trop faibles pour éviter le glissement de certaines suspensions de Carbopol dans le rhéomètre. La rugosité de la troisième surface, $r \simeq 5$ µm, est en revanche suffisante. Sa rugosité est trop élevée pour pouvoir obtenir des images à l'AFM, elle a donc été déterminée en utilisant un profilomètre.



verre
$r \sim 6$ nm

polycarbonate
$r \sim 1$ µm

polycarbonate
$r \sim 2$ µm

Fig. IV.8: Images topographiques obtenues à l'AFM des surfaces utilisées dans la géométrie plan-plan du rhéomètre, r est la rugosité de surface

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide des plans les plus rugueux $r \sim 5$ µm. On montre sur la figure IV.9 les courbes d'écoulement d'un gel de Carbopol à 0,5 %. On y compare les courbes obtenues avec les plans lisses (cf. figure IV.8(a)) et rugueux $r \sim 5$ µm.

Contrairement aux plans lisses, on observe bien un plateau de contrainte à faible taux de cisaillement en utilisant les plans rugueux. Ils permettent d'éviter le glissement. On utilise donc ces surfaces rugueuses pour toutes les mesures rhéologiques suivantes.

IV.3.3.3 Résultats des mesures rhéologiques des gels de Carbopol

Lors d'une ascension capillaire, les taux de cisaillement appliqués au Carbopol sont de plus en plus faibles au cours du temps, car la vitesse d'écoulement diminue (cf. partie

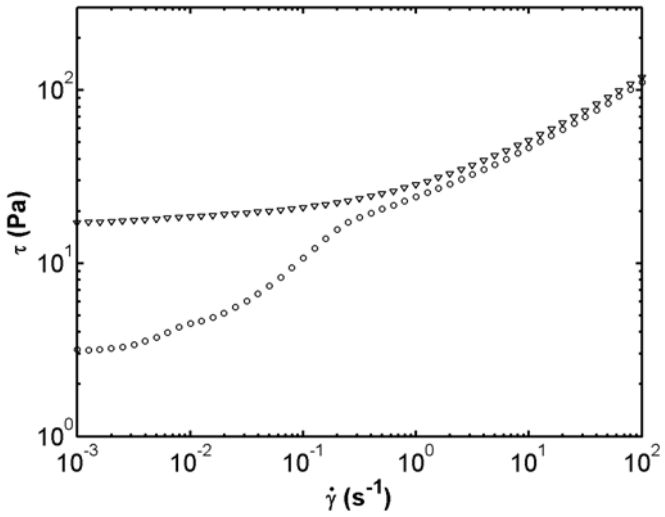


Fig. IV.9: Courbes d'écoulement obtenues en géométrie plan-plan (a) avec des surfaces lisses (rugosité $r \sim 6$ nm) et (b) avec des surfaces rugueuses (rugosité $r \simeq 5$ µm)

théorique IV.2.2.2). Afin de reproduire cet effet, on a choisi de tracer les courbes d'écoulement $\tau(\dot{\gamma})$ par taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ descendant. Il est toutefois instructif d'étudier l'influence du sens de cette sollicitation. On trace pour cela deux courbes d'écoulement, l'une en augmentant et l'autre en diminuant les gradients de cisaillement. On présente sur la figure IV.10 un exemple typique du résultat obtenu dans un gel de Carbopol à 0,5 %.

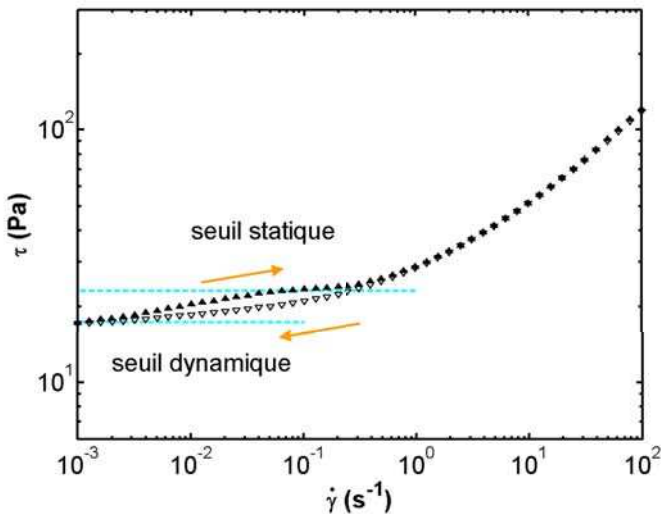


Fig. IV.10: Courbes d'écoulement obtenues successivement dans le même Carbopol ; les symboles ▲ correspondent à une montée en $\dot{\gamma}$ et les symboles ▽ à une descente

On constate un phénomène d'hystérésis : la contrainte est plus élevée lorsque $\dot{\gamma}$ augmente que lorsqu'elle diminue. Cet effet s'observe pour les plus faibles contraintes. On note de plus que la courbe montante présente un point d'inflexion à bas taux de cisaillement,

ce qui n'est pas le cas de l'autre courbe. Cette montée plus brutale de la contrainte à bas taux de cisaillement rappelle l'effet observé lors du glissement du fluide sur les parois du rhéomètre (cf. figure IV.7). Ce phénomène peut s'expliquer par le seuil d'écoulement du fluide. À bas taux de cisaillement, la contrainte n'est pas assez importante pour cisailler entièrement le fluide. Lorsque le taux de cisaillement augmente, le fluide se déforme de plus en plus et la contrainte augmente. Comme on passe d'une situation figée (en dessous du seuil d'écoulement) à une situation où le fluide est cisaillé dans sa totalité, le couple à fournir par le rhéomètre doit augmenter en conséquence. À l'inverse, lorsque le gradient de cisaillement diminue, le fluide est déjà cisaillé lorsque l'on arrive dans les gammes de contrainte faible. Il n'y a dans ce cas aucun changement brusque de la contrainte. On peut interpréter ce phénomène en terme de seuil d'écoulement statique et seuil d'écoulement dynamique, qui sont représentés sur la figure IV.7. Le premier intervient dans les situations où le fluide à seuil est initialement au repos puis subit une déformation croissante. Le seuil dynamique est celui observé dans les situations où le fluide est déjà en écoulement, ce qui est notre cas dans les ascensions capillaires. On peut faire l'analogie de ce phénomène avec le frottement solide, qui est caractérisé par deux coefficients de frottement, l'un statique et l'autre dynamique. Dans la suite, les courbes d'écoulement présentées sont toujours obtenues par diminution du taux de cisaillement dans le fluide, et le seuil d'écoulement que l'on détermine est donc le seuil dynamique. Les valeurs du seuil statique et dynamique diffèrent typiquement de quelques pascals avec les gels de Carbopol utilisés. Les écarts relatifs selon le Carbopol vont de 2 à 30 %.

Afin de déterminer le seuil d'écoulement τ_0 des gels de Carbopol, on ajuste, par la méthode des moindres carrés, les courbes d'écoulement par une loi d'Herschel-Bulkley (équation (IV.2) présentée dans la partie IV.2.1), dont l'un des trois paramètres est ce seuil. On présente sur la courbe IV.11 un exemple de courbe expérimentale avec cet ajustement. On constate qu'en l'absence de glissement, le comportement du Carbopol

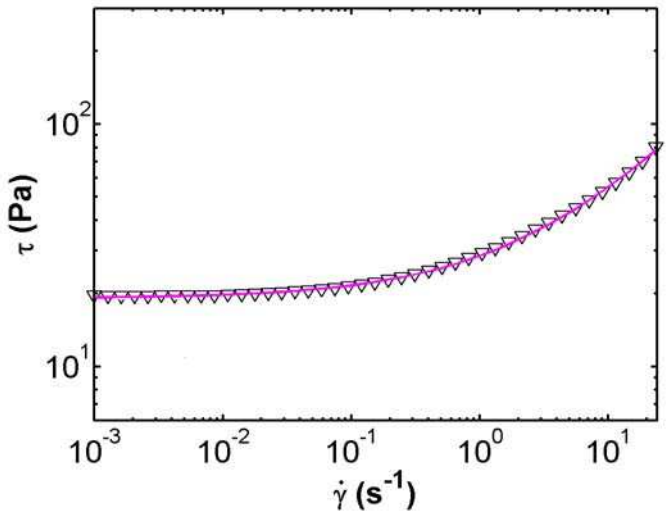


Fig. IV.11: Courbe d'écoulement d'un gel de Carbopol à 0,5 % et ajustement associé selon la loi d'Herschel-Bulkley

dans le rhéomètre est bien décrit par une loi d'Herschel-Bulkley. Les gels étudiés, de

concentration 0,5 %, présentent un seuil d'écoulement qui se situe entre 12 et 20 Pa. L'exposant n se situe à 0,5 et la consistance entre 9 et 12 Pa·s$^{0.5}$. La disparité dans les valeurs de τ_0 et K provient en partie du fait que l'on a fabriqué plusieurs gels différents : même en s'attachant à respecter scrupuleusement un protocole unique de préparation (voir partie IV.3.1), certains paramètres influent sur la rhéologie du gel obtenu (quantité de soude ajoutée, mélange une fois le pH neutralisé ...). Mais même avec une même suspension, on constate une variation temporelle des propriétés rhéologiques du gel. À titre d'illustration, on présente sur la figure IV.12 les seuils d'écoulement mesurés dans un même gel de Carbopol dans les mêmes conditions expérimentales, à différents âges. On

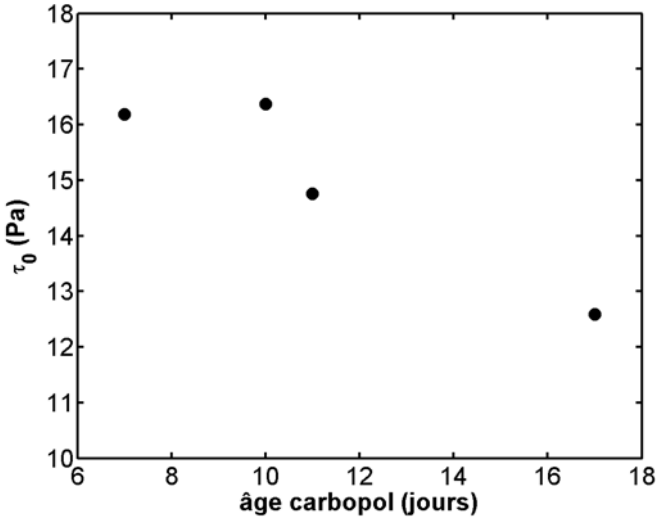


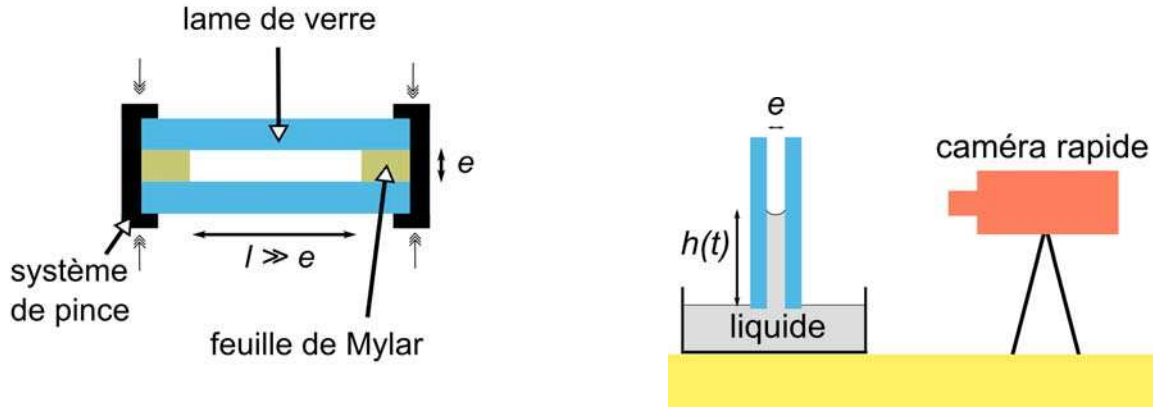
Fig. IV.12: Évolution temporelle du seuil d'écoulement d'un gel de Carbopol de concentration 0,5 %

constate une diminution très nette du seuil d'écoulement avec le temps, dont la valeur a chuté de 20 % en l'espace de 10 jours. Cette même tendance, plus ou moins prononcée, a été observée dans tous les gels de Carbopol utilisé. La diminution peut même atteindre 15 % du jour au lendemain. Les causes exactes de cette évolution sont pour l'instant méconnues. Il semblerait que la température puisse jouer un rôle, car la conservation ininterrompue au réfrigérateur permet de stopper ce processus. Cependant, le simple fait de placer un gel à température ambiante le temps d'une expérience (une ou deux heures) peut modifier significativement la rhéologie du gel. Pour connaître la rhéologie d'un gel dans l'optique de le mettre en parallèle avec des expériences d'ascension, il est donc nécessaire d'effectuer ces deux mesures (rhéologie et ascension) le même jour. Cet effet n'ayant été mis en évidence qu'au bout d'un certain nombre d'expériences, il existe malheureusement de nombreux résultats qui ne seront pas exploitables quantitativement pour cette raison.

IV.4 Développement expérimental pour l'expérience d'ascension capillaire

IV.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif est constitué de deux plaques en verre (lames de microscope) face à face, maintenues à une certaine distance l'une de l'autre grâce à un espaceur de taille connue (variable) à chaque côté. Ce choix s'est imposé face à l'utilisation de tubes capillaires pour la facilité de contrôle et de traitement des surfaces. Les espaceurs utilisés sont des feuilles de polyéthylène téréphtalate (marque Mylar), un polymère transparent, suffisamment dur pour garder une épaisseur consante entre les deux plaques. Cette épaisseur varie de 160 à 600 µm. L'ensemble est solidarisé grâce à des pinces placées sur chaque côté (voir schéma sur la figure IV.13(a)). Cette cellule capillaire est mise délicatement en contact



(a) (b)

Fig. IV.13: Schéma du dispositif expérimental ; (a) cellule (représentée couchée) fabriquée à partir de deux plaques de verre entre lesquelles le fluide s'écoule ; (b) schéma du dispositif global où la cellule (a) (ici en position verticale) est immergée dans le liquide

avec un réservoir rempli du fluide à étudier. L'ascension commence alors à l'intérieur de la cellule grâce à la force capillaire. Le processus est suivi à l'aide d'une caméra rapide, qui peut prendre jusqu'à 1000 images/s. Le schéma de l'installation proposé sur la figure IV.13(b) montre la cellule en position verticale. Il est cependant possible d'effectuer une ascension par capillarité à l'horizontale, observable par la caméra à l'aide d'un miroir intermédiaire. Le traitement des images successives enregistrées par la caméra permet d'obtenir la hauteur d'ascension h en fonction du temps t.

IV.4.2 Traitement des surfaces pour le mouillage

La formule théorique (partie IV.2.2) considère un mouillage quelconque du liquide sur les parois de la cellule, avec un angle de contact θ. En revanche, d'un point de vue expérimental, on souhaite contrôler la valeur de paramètre θ pour s'affranchir d'un paramètre variable et assurer ainsi une reproductibilité des expériences. On désire de plus obtenir

des ascensions les plus hautes possibles. On décide donc de se placer dans la condition optimale de mouillage parfait pour avoir $\theta = 0$. Après nettoyage des surfaces en verre de la cellule, elles subissent pour cela un traitement UV-ozone [4]. Il possède un double effet : il permet d'une part de nettoyer la surface en la débarassant d'éventuelles matières organiques (par oxydation) et d'autre part de modifier la surface moléculaire du solide, afin de la rendre très hydrophile. Il doit être répété avant chaque expérience.

Pour vérifier la qualité et la robustesse de ce traitement, on a effectué plusieurs expériences d'ascension capillaire avec et sans traitement UV-ozone. On présente sur la figure IV.14 un exemple de dynamiques d'ascensions obtenues avec de l'eau. La grandeur portée en ordonnée est le rapport entre la hauteur h du ménisque et la hauteur maximale prédite par la loi de Jurin, c'est-à-dire pour $\cos(\theta) = 1$. La différence entre les ascensions avec et

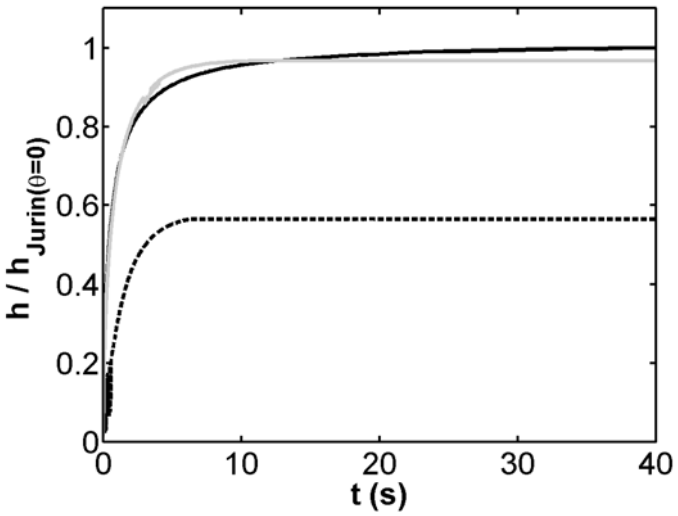


Fig. IV.14: Comparaison de l'ascension d'eau avec la même surface non traitée (trait pointillé) et traitée (traits pleins) à l'UV-ozone

sans traitement UV-ozone est flagrante. Sans traitement, la hauteur atteint à peu près la moitié de la hauteur maximale. Les angles de contact sont alors de l'ordre de 60°. En revanche le traitement UV-ozone permet une ascension maximale, c'est-à-dire un mouillage parfait $\theta = 0$. Ce résultat a été également vérifié dans le Carbopol. Par ailleurs, nous avons estimé la valeur de l'angle de contact θ en filmant des gouttes de profil, l'angle est alors très inférieur à la résolution de la technique, puis en mesurant le volume et l'aire de la goutte déposée. Ces deux techniques confirment que $\theta \ll 1°$.

Dans toutes les expériences d'ascensions capillaires présentées dans la suite, ce traitement UV-ozone (protocole décrit précédemment) sera mis en œuvre sur les surfaces de la cellule de mesure, juste avant chaque expérience.

4. La surface est placée pendant 30 minutes dans un chambre remplie d'ozone (O_3) provenant de l'oxydation du dioxygène.

IV.5 Expériences d'ascensions du Carbopol

On présente dans cette partie tous les résultats expérimentaux d'ascension capillaire de Carbopol obtenus à ce jour. L'influence sur les hauteurs maximales de montée de différents paramètres est tout d'abord étudiée : âge du Carbopol, gravité, rugosité de surface, écartement des plaques. Ensuite, une dernière sous-partie se focalise sur les dynamiques d'ascensions.

IV.5.1 Influence de l'âge du Carbopol

En connaissant maintenant les résultats des mesures rhéologiques présentés dans la partie IV.3.3.3, on sait que le seuil d'écoulement des gels de Carbopol a tendance à diminuer au cours du temps. Comme la hauteur maximale d'ascension $h_{\max}$ dépend du seuil d'écoulement, il apparaît nécessaire d'étudier l'effet de l'âge du gel sur $h_{\max}$. On présente sur la courbe IV.15 l'évolution de ce paramètre en fonction de l'âge de deux gels différents (représentés par deux symboles différents). Les deux courbes doivent être regardées indépendamment l'une de l'autre. On constate sans surprise que plus le Carbopol est vieux,

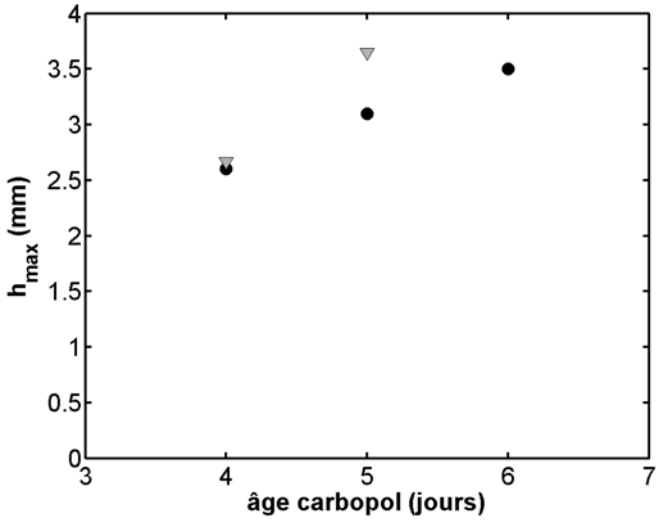


Fig. IV.15: Évolution de la hauteur maximale d'ascension avec l'âge du Carbopol ; les symboles ● d'une part et ▼ d'autre part correspondent à deux gels de Carbopol différents de concentration 0,5 %, et également à deux écartements e différents (respectivement 160 et 300 µm) ; les plaques utilisées ont une rugosité $r \sim 20$ µm.

plus il monte haut par capillarité. Cela corrobore les mesures rhéologiques car la hauteur maximale d'ascension est inversement proportionnelle au seuil d'écoulement (cf. calculs, partie IV.2.2.2). Ces mesures prouvent le besoin d'effectuer, en parallèle de chaque expérience d'ascension, des mesures rhéologiques, afin de pouvoir maîtriser la contribution du seuil dans l'ascension. Cette nécessité est assez contraignante, et limite drastiquement le nombre d'expériences déjà réalisées exploitables dans la suite.

IV.5.2 Influence de la gravité

Les calculs théoriques de la partie IV.2.2.2 sont basés sur l'hypothèse selon laquelle les effets de la gravité sont négligeables face à la valeur du seuil d'écoulement. Plus précisément, elle s'exprime par $\frac{1}{2}\rho g e \ll \tau_0$. Maintenant que l'on a caractérisé les gels de Carbopol, on peut quantifier l'erreur faite en utilisant cette approximation. L'écartement e typique des dispositifs est de 400 µm. Le terme $\frac{1}{2}\rho g e$ est donc de l'ordre de 2 Pa. La majorité des gels de Carbopol a un seuil aux alentours de 16 Pa, le terme dû à la gravité rajoute donc environ 12 % à la valeur du seuil. La hauteur maximale d'ascension $h_{\max}$ en configuration verticale sera alors diminuée d'autant (car $h_{\max}$ est inversement proportionnelle à $\tau_0 + \frac{1}{2}\rho g e$). Afin d'illustrer ce calcul d'ordre de grandeur, on propose la table IV.1 qui présente les valeurs $h_{\max}$ obtenues en configuration verticale et horizontale, avec $e = 450$ µm. On constate que les hauteurs atteintes sont plus élevées lors des ascensions

type d'ascension	$h_{\max}$ (mm)
horizontale	2,4
horizontale	2,6
verticale	1,9
verticale	2,1

Tab. IV.1: Influence de la gravité sur la hauteur maximale d'ascension ; à noter que les résultats sont obtenus sur un même gel de Carbopol mais à un jour d'écart entre les ascensions verticales et horizontales (voir texte pour plus d'explications) ; les plaques utilisées ont une rugosité de surface $r \sim 20$ µm.

horizontales que verticales. On précise cependant que les ascensions dans les deux configurations ont été réalisées avec le même gel de Carbopol, mais à un jour d'écart, car on ignorait alors que le seuil d'écoulement variait avec l'âge du gel ; celui-ci n'a donc pas été mesuré pour ces expériences. Cela explique probablement la différence plus importante que celle attendue (20-25 %) des montées entre les deux configurations. En effet, si le seuil a diminué entre ces deux jours d'expériences, l'effet induit va dans le même sens, étant donné que l'ascension horizontale a été faite un jour après l'ascension verticale. Comme il est peu vraisemblable que la chute du seuil explique à elle seule la différence des montées (les chutes sont plutôt de l'ordre de 10-15 %), on met bien en évidence un effet de la gravité de 10 à 15 %.

IV.5.3 Influence de la rugosité de surface des plaques

Comme nous l'avons déjà vu lors de mesures rhéologiques de la partie IV.3.3, le Carbopol en écoulement a tendance à glisser si les surfaces sont trop peu rugueuses. On a utilisé des lames de verre lisses (lames de microscope non traitées). Leur rugosité, $r \sim 4$ nm, a été déterminée à l'aide de l'AFM, dont une image est présentée sur la figure IV.16. On a également utilisé des plaques de verre de rugosité bien supérieure : $r \sim 20$ µm. Elle est obtenue par sablage de la surface. Lors d'ascensions capillaires avec les surfaces lisses, on met très nettement en évidence un phénomène de glissement, qui se voit clairement sur la

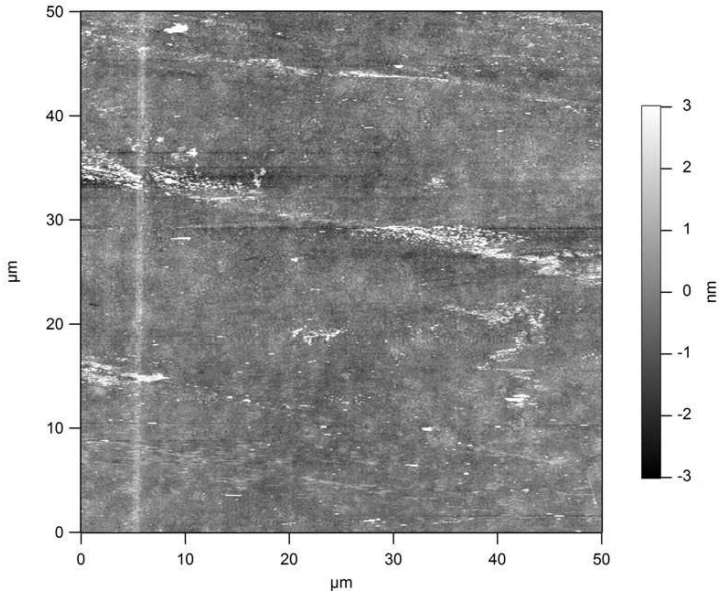


Fig. IV.16: Image obtenue à l'AFM des plaques de verre lisses utilisées pour les ascensions, rugosité $r \sim 4$ nm

figure IV.17 : elle représente la hauteur maximale d'ascension en fonction de la rugosité de surface pour deux expériences distinctes (à ne pas comparer entre elles). Chacune des ascensions a été réalisée en même temps avec les deux types de surface. La signature du glissement du Carbopol sur surface lisse est la valeur très élevée de la hauteur $h_{\max}$ par rapport à ce que l'on prédit en connaissant la valeur du seuil, et aussi par rapport à ce que l'on obtient en géométrie rugueuse (3 à 7 fois plus élevée). On peut noter que l'écart est encore plus marqué dans une ascension horizontale.

Une autre façon de mettre en évidence le glissement est la dépendance de $h_{\max}$ avec l'écartement e. En effet, en théorie, ce paramètre géométrique ne doit pas intervenir (on étudie ce point plus en détails dans la sous-partie suivante). Des expériences réalisées à l'aide de plaques de verre de rugosité $r \sim 5$ µm ont pourtant montré le contraire. On présente sur la figure IV.18 les hauteurs maximales obtenues pour différents écartements. On constate nettement que l'ascension arrive d'autant plus haut que l'écartement est réduit, ce qui serait le cas pour un fluide newtonien. Cela provient en fait d'un léger glissement à la paroi. Bien que les plaques soient déjà très rugueuses en comparaion des plaques lisses, il persiste un petit effet. La rugosité $r \sim 20$ µm est en revanche suffisante pour éviter le glissement lors des ascensions capillaires, car on n'est pas confronté à ce problème, comme on va le voir dans la suite. Ces plaques seront désormais toujours utilisées.

IV.5.4 Influence de l'écartement entre les deux plaques

Les calculs théoriques prédisent une invariance de la hauteur maximale d'ascension $h_{\max}$ avec l'écartement e des plaques. Pour tester l'exactitude de cet effet, on rassemble sur la figure IV.19, en fonction de l'écartement e, tous les paramètres $h_{\max}$ obtenus avec

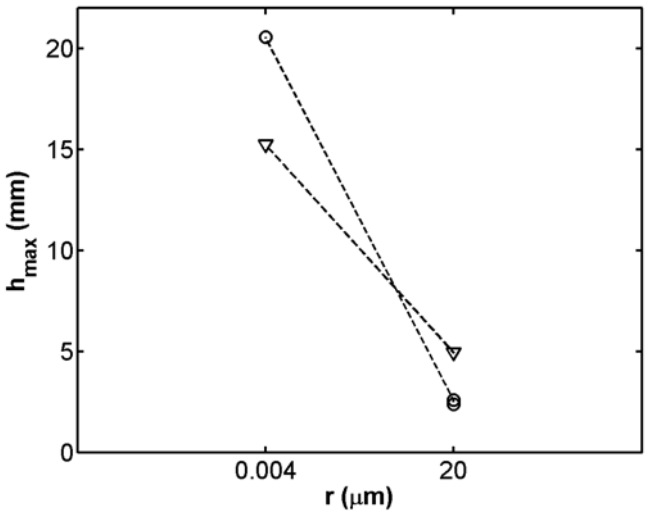


Fig. IV.17: Influence de la rugosité de surface r sur l'ascension maximale du Carbopol ; ○ correspond à une ascension horizontale et ▽ à une ascension verticale

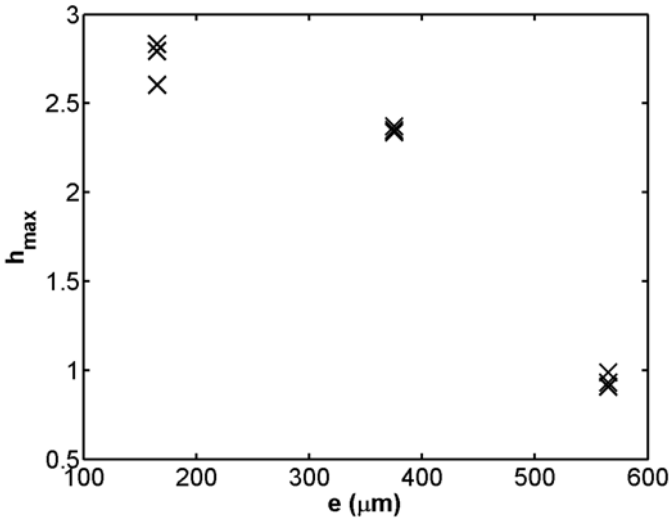


Fig. IV.18: Hauteurs maximales d'ascension obtenues à l'aide de plaques de rugosité modérée $r \sim 5$ µm, en fonction de l'écartement e

des gels de Carbopol de concentration 0,5 % entre des plaques rugueuses ($r \sim 20$ µm), en géométrie horizontale. Cette courbe rassemble les résultats obtenus avec quatre échan-

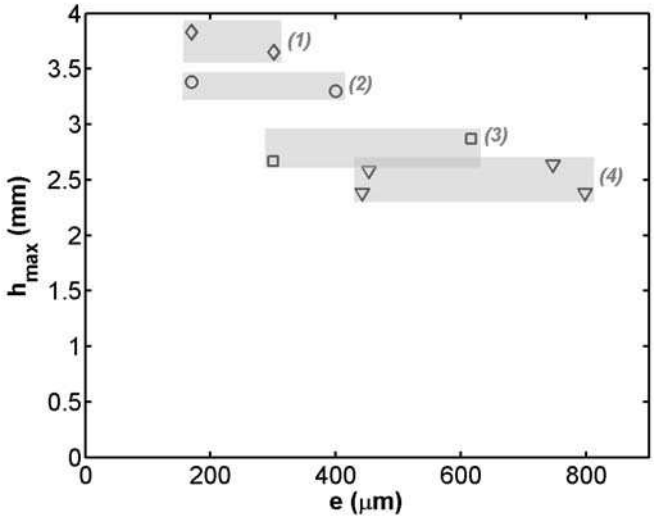


Fig. IV.19: Hauteurs maximales d'ascension $h_{\max}$ en fonction de l'écartement e ; les quatre symboles différents (rassemblés entre eux dans les zones grisées) font référence à quatre échantillons différents de Carbopol ; plaques rugueuses $r \sim 20$ µm

tillons différents de Carbopol de concentration 0,5 %. Les mesures réalisées sur un même échantillon sont représentées avec le même symbole. On constate une dispersion non négligeable de ces valeurs, qui vont de 2,5 à 4 mm, soit près de 50 % de variations. On peut cependant déjà noter que pour un même gel, les hauteurs sont constantes avec e à quelques % près. Les ascensions ayant été réalisées avec des gels différents, on peut envisager que la différence de hauteur puisse s'expliquer par une différence de seuil d'écoulement. Étant donné que $h_{\max}$ varie comme $1/\tau_0$, il est alors plus pertinent de tracer, non plus $h_{\max}(e)$, mais $\tau_0 \cdot h_{\max}(e)$. Cette nouvelle courbe est présentée sur la figure IV.20. Les données relatives à l'un des quatre échantillons de Carbopol n'apparaissent plus, car le seuil d'écoulement n'a pas été mesuré. On constate, contrairement à la figure IV.19, que les valeurs en ordonnées sont ici extrêmement proches les unes des autres, de 49 à 55 mm·Pa, soit moins de 10 % d'écart. Cette indépendance vis-à-vis de l'espacement prouve déjà qu'il n'y a pas de glissement du Carbopol sur les surfaces lors de son ascension. Mais cette valeur donne également une information sur le Carbopol : le produit $h_{\max} \cdot \tau_0$ est la tension de surface, que l'on trouve égale à 52 ± 3 mN/m. Cette valeur est plus faible que celle de l'eau (70 mN/m) et celle du Carbopol que l'on avait mesurée. La valeur de la tension de surface du Carbopol est donc peut-être un peu inférieure à celle de l'eau. Il se peut également que le dispositif expérimental utilisé pollue la solution, ce qui modifie de quelques mN/m la valeur de la tension de surface du Carbopol utilisé dans les ascensions. Le résultat marquant de cette partie est le fait que le produit $h_{\max}\tau_0$ soit bien indépendant de l'écartement entre les plaques, à condition que le Carbopol ne glisse pas sur les surfaces lors de l'ascension.

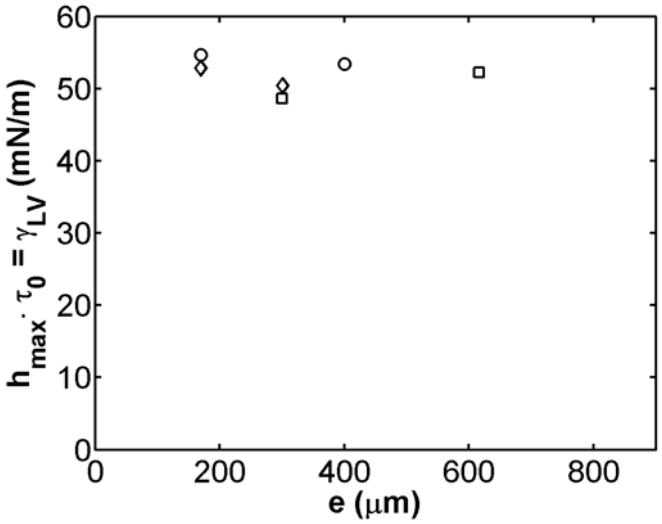


Fig. IV.20: Valeurs du produit $h_{\max}\tau_0$ en fonction de l'écartement e ; les trois symboles différents font référence à trois échantillons de Carbopol différents (symboles cohérents avec ceux de la figure IV.19) ; plaques rugueuses $r \sim 20$ µm

IV.5.5 Dynamique d'ascension

On s'intéresse désormais à la dynamique d'ascension, et non plus uniquement à la hauteur maximale atteinte. On trace sur la figure IV.21 six courbes $h(t)$, associées aux points de la figure IV.19. Elles représentent toutes des ascensions horizontales de Carbopol à 0,5 %. Quatre gels différents ont été utilisés (représentés par quatre types de lignes sur la figure). On constate que les hauteurs maximales ne sont pas les mêmes, ce qui n'est pas surprenant, comme nous l'avons déjà discuté (partie IV.5.1). Concernant la dynamique, on constate que dans les premiers temps, la pente (en échelle log-log) de la courbe $h(t)$ est similaire pour les cinq expériences. On extrait alors une de ces courbes que l'on trace sur la figure IV.22, afin de voir quels paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley donneraient le meilleur ajustement, dans l'hypothèse où une loi d'Herschel-Bulkley pour le comportement du fluide permet d'ajuster les points expérimentaux de cette courbe. Étant donné les résultats de rhéologie de la partie IV.3.3.3, on essaye en premier lieu naturellement d'ajuster (par la méthode des moindres carrés) la courbe expérimentale à l'aide de la loi théorique (IV.16) avec un exposant 0,5. On obtient la courbe bleue. On constate que dans les premiers temps, cet ajustement donne une ascension trop lente (pente plus faible que la courbe expérimentale). Sachant que pour les temps courts, on a $h \sim t^{n/(n+1)}$, l'exposant n qui ajusterait mieux les données serait supérieur à 0,5. On essaye alors l'ajustement dans le cas limite $n = 1$, représenté par la courbe grise. À l'inverse, cet exposant donne une ascension trop rapide par rapport à la réalité. L'exposant qui permet d'ajuster le mieux les données est en fait $n = 0.66$, ce qui correspond à la courbe rose. Cet ajustement décrit bien les points expérimentaux.

On a donc trouvé d'une part qu'une loi d'Herschel-Bulkley avec $n = 0{,}5$ décrivait bien la rhéologie du Carbopol dans le rhéomètre et d'autre part qu'une loi d'Herschel-Bulkley

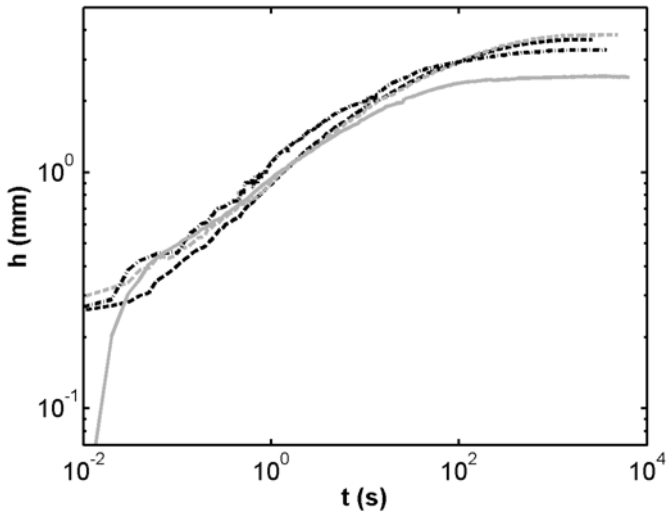


Fig. IV.21: Hauteurs d'ascension h en fonction du temps t pour six expériences réalisées avec quatre gels différents (représentés chacun par un type de ligne) ; rugosité des surfaces $r \sim 20$ µm

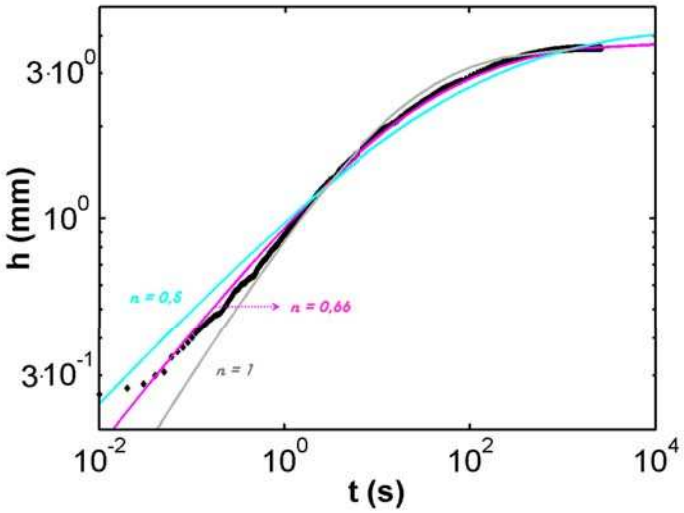


Fig. IV.22: Dynamique d'ascension d'un gel de Carbopol à 0,5 % (points noirs) ; les courbes en trait continu représentent les ajustements à l'aide d'une loi d'Herschel-Bulkley de puissance 1/2 (courbe bleue), 2/3 (courbe rose) et 1 (courbe grise).

avec $n = 0{,}66$ décrivait bien les courbes d'ascension du Carbopol. On peut donc se demander légitimement pourquoi on décrit de deux manières incompatibles deux dynamiques d'un même fluide. En fait, une partie de la réponse réside dans le fait que le fluide n'est pas sollicité de la même manière dans les deux expériences. Dans les études rhéologiques, on effectue chaque point de mesure (à une valeur de gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$) grâce à un cisaillement imposé pendant une durée de 40 s. Mais le Carbopol, lors d'une ascension, ne subit pas les différents cisaillement pendant la même durée. On trace sur la figure IV.23 le cisaillement moyen du Carbopol lors de l'ascension présentée sur la courbe IV.22, calculé par :

$$\dot{\gamma}_{\text{moyen}} = \frac{\mathrm{d}h/\mathrm{d}t}{e/2} \tag{IV.20}$$

On voit donc clairement que les gradients les plus élevées (autour de 2 s^{-1}) ne sont res-

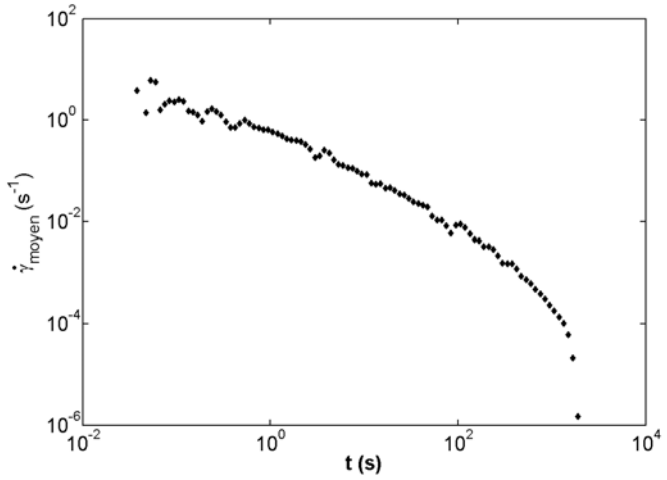


Fig. IV.23: Évolution au cours du temps du gradient moyen de cisaillement pour l'expérience relative à la figure IV.22

sentis par le Carbopol que très peu de temps, puisqu'on les atteint autour de $t = 10^{-1}$ s. À $t = 10$ s, le cisaillement n'est plus que de 10^{-1} s^{-1}. Les 40 s que l'on passe sur chaque point de mesure dans le rhéomètre ne reflètent donc pas du tout ce qui se passe pour le Carbopol lors de son ascension. Il est en fait cisaillé très peu de temps à de forts taux de cisaillement, et en revanche beaucoup plus longtemps dans des gammes de taux de cisaillement faibles.

Pour essayer de reproduire, lors de mesures rhéologiques, ce mode de sollicitation, on a effectué sur le même échantillon de Carbopol deux expériences qui diffèrent au niveau du temps passé à chaque gradient de cisaillement. Le nombre de points de mesure est identique dans les deux expériences. L'une applique, comme d'ordinaire, chaque taux de cisaillement voulu pendant 40 s, alors que l'autre applique chaque taux de cisaillement pendant une durée qui décroît logarithmiquement avec le cisaillement imposé : de 0,05 s au taux de cisaillement le plus élevé (20 s^{-1}), jusqu'à 200 s au taux de cisaillement le

plus faible (10^{-3} s^{-1}), de façon à ce que $\dot{\gamma}$ ait la même évolution temporelle que lors des ascensions. On obtient les deux courbes d'écoulement présentées sur la figure IV.24. On constate qu'à faible taux de cisaillement, on retrouve la même contrainte, ce qui est

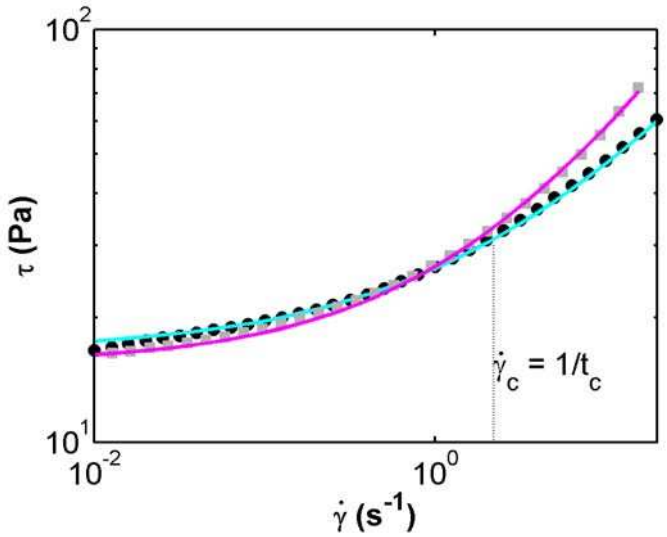


Fig. IV.24: Courbes d'écoulement obtenues en appliquant des taux de cisaillement de deux manières différentes : ● correspond à une durée constante de mesure (40 s) quel que soit le taux de cisaillement ; □ correspond à une augmentation logarithmique de la durée de mesure lorsque le taux de cisaillement diminue ; les courbes en trait plein sont les ajustements d'Herschel-Bulkley associés ; les courbes se rejoignent pour un taux de cisaillement dont l'inverse donne un temps typique des relaxations de contraintes, il est proche de t_c, le temps caractéristique du fluide déterminé par la loi d'Herschel-Bulkley.

logique dans la mesure où le Carbopol est, dans les deux cas, cisaillé plusieurs dizaines de secondes, qui est un temps suffisant pour observer la relaxation des contraintes et arriver à un régime permanent. En revanche, la courbe tracée à l'aide d'une durée variable présente des contraintes plus importantes pour les valeurs élevées du taux de cisaillement. Si l'on ajuste ces deux courbes d'écoulement par une loi d'Herschel-Bulkley, on trouve un très bon accord, y compris avec la nouvelle méthode de sollicitation à durée variable. Les paramètres de ces ajustements sont récapitulés dans la table IV.2. On constate que

Méthode	τ_0 (Pa)	n	K (Pa·s^n)	t_c (s)
Durée constante avec $\dot{\gamma}$	16,6	0,50	9,8	0,34
Durée variable avec $\dot{\gamma}$	17,3	0,64	9,4	0,39

Tab. IV.2: Valeurs obtenues par les ajustements des courbes de la figure IV.24

l'on retrouve l'exposant $n = 0{,}5$ lorsque la durée de sollicitation est constante, et que l'exposant de la courbe à durée variable est $n = 0{,}64$, soit un exposant très proche de la valeur 0,66 qui ajustait au mieux la courbe d'ascension de la figure IV.22. On peut alors reprendre cette courbe et regarder ce que donnent les paramètres des deux ajustements

rhéologiques (table IV.2) injectés dans l'équation théorique d'ascension (IV.16). On obtient la figure IV.25. La courbe bleue correspond à une durée de sollicitation constante

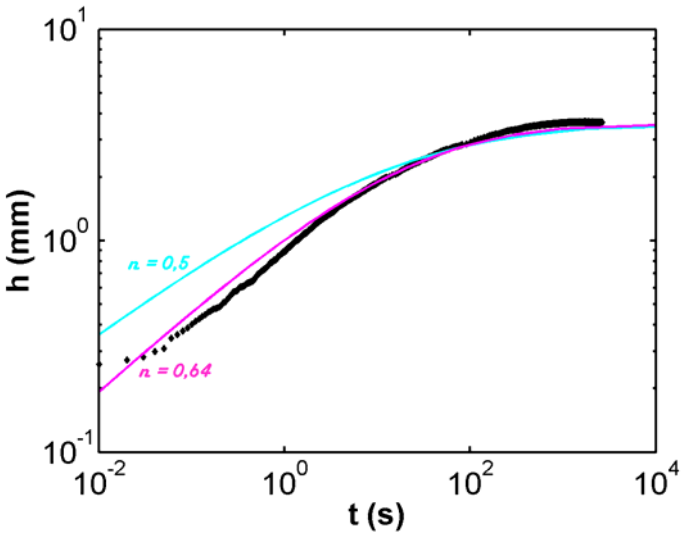


Fig. IV.25: Dynamique d'ascension et courbe d'ascension théorique utilisant les paramètres rhéologiques obtenus par les ajustements par la loi d'Herschel-Bulkley (cf. table IV.2) ; courbe bleue : $n = 0{,}5$ et courbe rose : $n = 0{,}64$

avec le taux de cisaillement (non représentative de ce que subit le Carbopol). De la même façon que lors des ajustements présentés sur la figure IV.22, cette courbe est assez éloignée des données expérimentales et la pente aux temps courts n'est pas pertinente. En revanche, la courbe rose, qui correspond à la durée qui croît lorsque $\dot{\gamma}$ diminue, est très satisfaisante. On précise que l'ascension et la rhéologie présentées sur cette courbe n'ont pas été effectuées sur le même Carbopol. Toutefois, même si ce modèle rhéologique est encore simplifié par rapport au cisaillement local entre deux plaques, cette explication est très réaliste et permet de bien expliquer le comportement observé. Dans l'idéal, il faudrait effectuer en parallèle de chaque ascension une mesure rhéologique où les durées des taux de cisaillement imposés seraient variables, à adapter selon l'expérience réalisée.

On a déterminé les paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley qui permet de décrire la dynamique d'ascension capillaire du Carbopol. Afin de comparer les différentes ascensions entre elles, on présente ici toutes les courbes d'ascension $h(t)$ de la figure IV.21 que l'on adimensionne. Les grandeurs sans dimension de l'ascension, définies dans la partie IV.2.2.2, se calculent à partir des paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley (n, τ_0 et K), de la hauteur maximale d'ascension $h_{\max}$ et de l'écartement e entre les plaques. On les détermine pour chacune des six expériences. On rappelle leur expression ci-dessous :

- l'ordonnée adimensionnée est $\tilde{h} = h/h_{\max}$;
- l'abscisse adimensionnée est $\tilde{t} = t/t_r$ avec le temps de relaxation donné par $t_r = \left(\frac{K}{\tau_0}\right)^{(1/n)} \frac{2(n+1)}{n} \frac{h_{\max}}{e}$. L'exposant n est pris égal à 0,64 car cette valeur, qui décrit bien la dynamique d'ascension, provient d'un ajustement d'une courbe rhéologique obtenue dans des conditions de taux de cisaillement similaires à ce que subit le

fluide en ascension. De la même façon, on donne à K la valeur 9,4 [5] déterminée dans les mêmes conditions. Le seuil d'écoulement quant à lui diffère un peu d'un gel de Carbopol à l'autre. On utilise donc la valeur du seuil déterminée par des mesures rhéologiques propres à chaque gel [6].

On trace ainsi les quatre courbes d'ascension adimensionnées $\tilde{h}(\tilde{t})$ sur la figure IV.26. On remarque que ces différentes courbes se rassemblent bien sur une unique courbe maî-

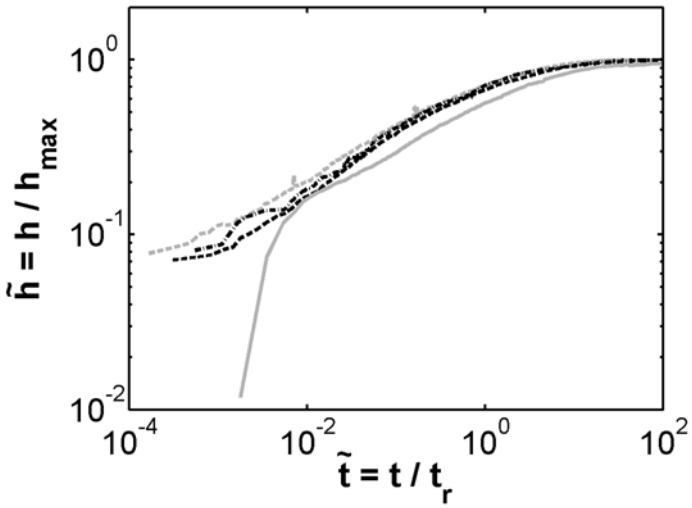


Fig. IV.26: Dynamiques d'ascensions (de la figure IV.21) normalisées : l'ordonnée est la rapport entre la hauteur d'ascension h et la hauteur maximale $h_{\max}$; l'abscisse est le rapport entre le temps t et le temps de relaxation t_r (voir texte pour les explications)

tresse. On arrive donc à expliquer l'allure des courbes de dynamique d'ascension capillaire. De nouvelles mesures permettront de savoir si cette tendance est bien générale à tous les résultats.

IV.6 Résumé des résultats obtenus et perspectives sur les ascensions capillaires

En effectuant des ascensions par capillarité d'un fluide à seuil entre deux plaques, on a montré que la hauteur finale (mesurée) atteinte par le fluide est un moyen de sonder l'existence ou non d'un glissement le long des parois. Lorsque le fluide glisse, il atteint des hauteurs bien supérieures à celles obtenues dans le cas contraire. Ce résultat est assez remarquable, dans la mesure où c'est une propriété statique, $h_{\max}$, qui permet de renseigner sur une caractéristique de la dynamique. On a mis en évidence que le glissement

5. Cette valeur est de plus très proche des valeurs obtenues dans différents gels, que la durée des mesures soit variable ou non avec le taux de cisaillement imposé.

6. Elles ont été effectuées en imposant une durée de mesure constante quel que soit le taux de cisaillement. Mais la valeur du seuil est inchangée que l'on sollicite le fluide avec une durée constante ou variable avec $\dot{\gamma}$, car les courbes d'écoulement ne diffèrent qu'à forts taux de cisaillement.

pouvait être évité par l'utilisation de plaques suffisamment rugueuses, 20 µm pic à pic en ce qui nous concerne avec des gels de Carbopol à 0,5 %. Dans cette configuration, la hauteur finale est indépendante de l'écartement entre les plaques, conformément aux prédictions théoriques. En l'absence de glissement, l'ascension est bien décrite à l'aide d'une loi d'Herschel-Bulkley (exposant 0,66) combinée à un modèle théorique. L'ascension permet de sonder la loi rhéologique du gel, qui est en accord avec celle mesurée dans un rhéomètre plan-plan, avec des surfaces rugueuses.

Toute cette étude a permis de bien caractériser les conditions de rugosité ou l'effet de l'âge du Carbopol. On sait désormais que pour avoir toutes les informations utiles pour l'interprétation des résultats, il est nécessaire d'effectuer, en parallèle des expériences d'ascensions, des mesures rhéologiques similaires. À défaut d'obtenir ces informations simultanément, il faudrait trouver un protocole qui assurerait un Carbopol plus stable dans le temps, que l'on aurait donc besoin de caractériser qu'une seule fois.

Il serait très enrichissant d'étudier en détails l'ascension capillaire de Carbopol à l'horizontale avec des surfaces lisses, comme dans [Bertola, 2009]. Les auteurs ont mis en évidence des hauteurs d'ascensions très élevées, dues au glissement du fluide à seuil à la paroi. Cela montre l'influence spectaculaire de phénomènes localisés très proche des parois (couche de lubrification, modification locale de la structure ...) sur la dynamique complète et macroscopique du fluide.

On peut également étudier l'effet d'autres caractéristiques rhéologiques sur les ascensions. On peut suggérer l'utilisation de solutions de micelles géantes. Il s'agit d'un fluide sans seuil et rhéofluidifiant à partir d'un certain taux de cisaillement [Berret et coll., 1994]. Des essais préliminaires ont déjà montré, comme pour le Carbopol, un effet spectaculaire du glissement du fluide à la paroi.

Enfin, pour étudier de plus près la distinction entre seuil statique et seuil dynamique, il peut être judicieux de solliciter des régimes très proches du seuil d'écoulement. On peut par exemple proposer de créer des vibrations du milieu par ultrasons. La dynamique pourrait alors en être affectée.

Conclusions et perspectives

Ce manuscrit rassemble les résultats de plusieurs études variées, effectuées sur les milieux vitreux mous. Ces systèmes présentent une grande richesse de comportement et il est essentiel de les caractériser. On a utilisé deux systèmes : la Laponite (verre colloïdal) et le Carbopol (gel de polymères).

La diffusion de marqueurs dans la Laponite a permis d'observer un changement de comportement lorsque la taille du marqueur est de l'ordre de la distance entre les constituants de la suspension. L'évolution du coefficient de diffusion avec la concentration des suspensions de Laponite et la taille des marqueurs est bien décrite en considérant la diffusion des marqueurs en milieu confiné. Ce confinement augmente avec la concentration de la suspension et la taille du marqueur. On peut également interpréter la dépendance de la diffusion avec la taille du marqueur dans un tel système par une viscosité dépendant de l'échelle spatiale.

On a mesuré expérimentalement la température effective dans la Laponite en cours de vieillissement. Ces expériences, très délicates, n'ont pas montré de violation du théorème fluctuation-dissipation, ce qui signifie que le système est bien contrôlé par la température du bain, et non par une température effective plus élevée. Les différents résultats de la littérature sont en contradiction, il reste donc à mieux comprendre l'origine de ces divergences.

Le vieillissement de la Laponite a pu être ralenti par application d'un champ électrique. Cependant, le temps de prise de la Laponite dépend fortement des nombreux paramètres physico-chimiques (pH, CO_2, force ionique ...) difficilement contrôlables, ce qui implique un manque de répétabilité dans les résultats. De ce fait, il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures de température effective dans ce système mis hors équilibre par ce moyen.

Les ascensions capillaires de fluide à seuil (Carbopol) ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes intéressants. Le glissement du fluide à la paroi (localisé) influence violemment l'ascension. Il serait d'ailleurs enrichissant dans la continuité de cette étude d'étudier les dynamiques d'ascensions en situation de glissement et de pouvoir les décrire. On montre également l'indépendance de la hauteur d'ascension avec l'entrefer. Les dy-

namiques d'ascensions sont bien décrites à l'aide d'une loi d'Herschel-Bulkley (que l'on retrouve par des mesures rhéologiques) combinée à un modèle théorique.

Pour ouvrir des perspectives sur cette étude des matériaux vitreux mous en général, on peut envisager d'utiliser d'autres systèmes, pour améliorer la reproductibilité des mesures ou tester d'autres comportements.

L'utilisation de nouvelles techniques est une autre piste possible pour compléter les résultats existants et obtenir de nouvelles informations : utilisation de µ-PIV (vélocimétrie par image de particules) lors des ascensions capillaires, mesure de la température effective dans la Laponite cisaillée ...

ANNEXES

Annexe A

Influence du protocole de préparation des suspensions de Laponite sur la diffusion d'un marqueur

Les propriétés des suspensions de Laponite sont très sensibles à de petits changements des conditions expérimentales [Ruzicka et coll., 2004], [Mongondry et coll., 2005], [Mourchid et Levitz, 1998]. Afin de valider les résultats de l'étude présentés dans la partie I.4, il a paru nécessaire de tester tout d'abord l'influence de la méthode de préparation des suspensions sur les résultats. Cette partie expose les résultats de diffusion de marqueurs fluorescents dans des suspensions de Laponite préparées selon plusieurs protocoles expérimentaux. Les coefficients auxquels on s'intéresse sont les coefficients de diffusion dans la Laponite prise (notés D_∞), c'est-à-dire une fois que la gélification a eu lieu. Ce concept est défini en détails dans la section I.4.1.

Tout d'abord, la poudre de Laponite peut contenir une certaine quantité d'eau provenant de l'air ambiant qui s'est adsorbée à la poudre [1]. On a donc comparé les résultats obtenus lorsque la poudre est séchée ou non avant la préparation de la suspension par dispersion de la poudre dans l'eau. Le séchage de l'argile a été réalisé en suivant la procédure utilisée dans la référence [Ruzicka et coll., 2004] : la poudre est chauffée dans une étuve à la température $T = 400$ K pendant quatre heures avant dispersion dans l'eau ultra pure. Outre le séchage de l'argile, filtrer la suspension fraîchement préparée est une action qui a une influence sur certains résultats : elle est notamment d'une importance capitale lors de l'étude du signal de diffusion de lumière dans les suspensions de Laponite [Rosta et Von Gunten, 1990], [Bonn et coll., 1999]. La filtration détruit ou bloque les éventuels agrégats de poudre suite à une dispersion incomplète. La filtration s'effectue en passant la suspension à travers un filtre 0,45 µm. On a donc naturellement regardé aussi l'influence de la filtration sur le coefficient de diffusion.

Une série d'expériences a donc été menée, dans laquelle quatre suspensions ont été préparées en suivant quatre procédures différentes :
(1) poudre non séchée et suspension non filtrée

1. L'adsorption est l'adhésion de molécules d'une substance gazeuse ou liquide à une substance solide.

(2) poudre non séchée et suspension filtrée
(3) poudre séchée et suspension non filtrée
(4) poudre séchée et suspension filtrée

Dans tous les cas, on a fabriqué une suspension de concentration *a priori* 2,9 %, nommée concentration nominale, notée $c_{\mathrm{lap,n}}$. Ces suspensions ont été obtenues en dispersant la quantité adéquate de poudre dans l'eau ultrapure. Chaque suspension a été dosée pour connaître la concentration réelle en Laponite c_{lap} et les coefficients de diffusion D_∞ de marqueurs de 37 nm de diamètre ont été mesurés dans ces quatre suspensions. Les résultats sont consignés dans la table A.1. Pour la détermination de la concentration réelle de

Procédure de préparation	Titrage	ICPAES	Titrage rapport de concentration	FRAP rapport de diffusion
	c_{lap} (%)	c_{lap} (%)	$c_{\mathrm{lap}}/c_{\mathrm{lap,n}}$	$D_\infty/D_\infty^{(2)}$
(1) pas de séchage / pas de filtration	2,52	2,57	0,87	0,74
(2) pas de séchage / filtration	2,34	-	0,81	1
(3) séchage / pas de filtration	2,74	-	0,95	0,54
(4) séchage / filtration	2,54	-	0,88	0,65

Tab. A.1: Influence de la méthode de préparation sur la concentration réelle en Laponite et les coefficients de diffusion D_∞ de marqueurs de 37 nm de diamètre. Les concentrations sont normalisées par la concentration nominale $c_{\mathrm{lap,n}}$; les coefficients de diffusion D_∞ sont normalisés par celui du protocole (2) $D_\infty^{(2)}$ (le plus élevé)

la suspension, deux techniques de mesures ont été utilisées : la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et le titrage. Dans les deux techniques, on mesure la quantité d'éléments magnésium présents, et connaissant la formule chimique de la Laponite (cf. partie I.2.1), on remonte à la concentration en Laponite dans la suspension. Le principe du titrage (qui est celui utilisé pour déterminer la dureté d'une eau) est exposé dans la référence [Mourchid et Levitz, 1998]. Le magnésium est dosé sous sa forme ionique Mg^{2+}. Pour cela, les plaquettes d'argile sont dissoutes par passage en milieu acide. Les ions Mg^{2+} sont dosés grâce à une méthode compléxométrique par l'acide éthylène diamine tetra acétique (EDTA) en présence de noir ériochrome T (NET). Les ions Mg^{2+} forment un complexe avec l'EDTA (incolore) et avec le NET (rose) (phénomène de chélation = emprisonnement d'un cation métallique par un ligand). L'équivalence est repérée par le changement de couleur du rose (complexe Mg^{2+}NET) au bleu (NET seul), car Mg^{2+} complexe plus volontiers avec l'EDTA qu'avec le NET.

Concernant l'effet du séchage de la poudre, on note en observant la différence entre les concentrations réelle c_{lap} et nominale $c_{\mathrm{lap,n}}$ que la poudre de Laponite contient 13 % d'eau (cf. table A.1, protocole (1)). Cette valeur est tout à fait cohérente avec les résultats des isothermes d'adsorption d'eau par la Laponite [Kaviratna et coll., 1996]. Ils montrent que dans des conditions standard de température et de taux d'humidité (respectivement 300 K et $\sim 20-40$ %), la Laponite contient environ 15 % d'eau due à l'adsorption. Le séchage de la Laponite enlève une bonne partie de l'eau retenue, mais il en reste quand

même une petite partie (5 %), au vu des résultats de la procédure (3) (cf. table A.1). Cette faible quantité est sûrement due à une petite réadsorption d'eau à l'air libre après la sortie de l'étuve.

L'effet de la filtration est étudié en comparant les résultats des protocoles deux à deux (1,2) et (3,4). On constate que la filtration fait diminuer la concentration de la suspension de 7 %. Cette quantité de Laponite est donc perdue lors du processus de filtration, des agrégats restent piégés dans le filtre. Cette valeur est elle aussi cohérente avec la littérature [Rosta et Von Gunten, 1990] concernant l'effet de différentes tailles de filtre sur des mesures de diffusion de lumière.

En observant maintenant la diffusion de marqueurs de 37 nm dans les quatre suspensions différentes sus-citées, on constate (cf. table A.1) que le coefficient de diffusion D_∞ varie avec le protocole adopté. Cependant, on peut voir sur la figure A.1 que les variations de coefficient de diffusion sont dues aux variations de concentration car les quatre points $D_\infty(c_{\text{lap}})$ pour les quatre protocoles s'insèrent très bien (non représenté dans le manuscrit) sur la courbe complète $D_\infty(c_{\text{lap}})$ pour les billes de 37 nm de diamètre (courbe de la figure I.8, partie I.4.2). Cela prouve que le seul effet du protocole sur le coefficient de diffusion est un effet via la concentration uniquement. Contrairement aux expériences de diffusion de lumière qui sont très sensibles aux agrégats de plaquettes d'argile, les mesures de D_∞ en FRAP ne sont pas sensibles à la filtration préalable de l'échantillon.

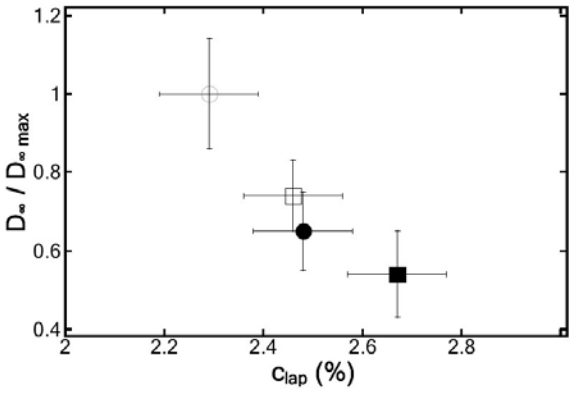


Fig. A.1: Évolution du coefficient de diffusion D_∞ en fonction de la concentration réelle c_{lap} pour les quatre protocoles adoptés ; les symboles pleins correspondent à un séchage et les ronds à une filtration

Sachant maintenant que le seul effet du protocole de préparation des suspensions de Laponite sur la diffusion est un effet sur la concentration, il suffit de connaître précisément la concentration, quel que soit le protocole adopté. On choisit alors dans toute l'étude de suivre le protocole le plus simple : pas de séchage et pas de filtration. Pour déterminer la concentration réelle en Laponite dans la suspension, on se sert des résultats sur l'effet du séchage, à savoir que la poudre de Laponite contient 13 % d'eau.

Annexe B

Articles

• *[Schaeffer et coll., 2008]*
Fluorescent or not ? Size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1-1.7 nm size range *127*

• *[Petit et coll., 2009]*
Size dependence of tracer diffusion in a Laponite colloidal gel *133*

B.1 *Article : Fluorescent or not ? Size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1-1.7 nm size range*

Fluorescent or not? Size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1–1.7 nm size range†‡

Nicolas Schaeffer,[a] Bien Tan,[a] Calum Dickinson,[a] Matthew J. Rosseinsky,[a] Anna Laromaine,[b] David W. McComb,[b] Molly M. Stevens,[b] Yiqian Wang,[b] Laure Petit,[c] Catherine Barentin,[c] David G. Spiller,[d] Andrew I. Cooper*[a] and Raphaël Lévy*[d]

Received (in Cambridge, UK) 11th June 2008, Accepted 22nd July 2008
First published as an Advance Article on the web 1st August 2008
DOI: 10.1039/b809876j

The synthesis of fluorescent water-soluble gold nanoparticles by the reduction of a gold salt in the presence of a designed polymer ligand is described, the size and fluorescence of the particles being controlled by the polymer to gold ratio; the most fluorescent nanomaterial has a 3% quantum yield, a 1.1 nm gold core and a 6.9 nm hydrodynamic radius.

Nanoparticles have promising applications in optoelectronics, biological sensing devices, and as building blocks for biologically-driven self-assembly of nanostructures.[1,2] Recently, the synthesis of small metal nanoparticles that exhibit a strong visible or near-infrared fluorescence (in comparison with the bulk metal[3]) has been reported.[4] Syntheses in organic solvents include direct synthesis of small nanoparticles[5] and formation of clusters through etching the surface of a larger preformed particle.[6] Fluorescent tiopronin- and glutathione-protected gold nanocrystals have also been prepared.[7] Zheng *et al.* reported the formation of water-soluble gold clusters with an intense blue fluorescence and a 41 ± 5% quantum efficiency using PAMAM dendrimers as stabilizers.[8] The latter example is complicated by the fact that the dendrimer itself is fluorescent in the absence of gold.[9] In a previous study, we have described the one-step synthesis of monodisperse water-soluble, polymer-stabilized gold nanoparticles.[10,11] The particle size could be tuned between 1.9 nm and 5 nm by changing the polymer backbone structure, the nature of the polymer end-group, and the relative amount of gold precursor *versus* polymer.[10,11] Among all the polymers studied, pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)-terminated polymethacrylic acid (PTMP-pMAA), was found to produce the smallest and most monodisperse gold nanoclusters.

Here, using a higher molecular weight PTMP-pMAA, we extend the size-range tunability to the sub 2 nm range and demonstrate a transition between non-fluorescent and fluorescent nanoparticles. The most fluorescent nanomaterial has a 3% quantum yield, a 1.1 nm gold core and a 6.9 nm hydrodynamic radius.

The polymer was synthesized by chain transfer mediated polymerization as described previously.[11] It comprises a linear chain of water-soluble methacrylic acid units and a hydrophobic end group consisting of, on average, three unreacted thiols and one thioether linkage.[11] A somewhat higher molecular weight was targeted in order to counterbalance the hydrophobicity of the end-group and thus to obtain higher overall solubility in water. Increasing the solubility allows a lower gold-to-ligand ratio to be achieved and should therefore lead to the formation of smaller nanoparticles. The relative amount of PTMP transfer agent with respect to methacrylic acid (MAA) monomer (1 : 50 mmol/mmol) was decreased compared to the synthesis described previously (see ESI‡).[11] ^{1}H NMR spectroscopy and mass spectroscopy data (ESI) showed that most polymer chains are formed with a single thioether link to the PTMP unit—that is, with three pendant unreacted thiols per end group.[12] Gel permeation chromatography (GPC) data (Fig. S1‡) indicated that the average polymer molecular weight was significantly higher than in our previous studies and that the molecular weight distribution was narrow (M_n = 6359 g mol^{-1}; M_w = 7524 g mol^{-1}; PDI = 1.2).[11] This PTMP-pMAA ligand was then used as a "multi-dentate" capping agent to control the growth of the gold nanoparticles. In a typical experiment, 25 μL of aqueous 20 mM $HAuCl_4$ solution was added to a 1 mL aqueous polymer solution and left for two hours. The final reduction step was achieved by adding 100 μL of a freshly prepared 5 mM $NaBH_4$ aqueous solution. The nanoparticles were allowed to form and, after 24 h, the unreacted polymer was removed by preparative-scale size exclusion chromatography (see ESI for details‡).

A change in the colour of the resulting nanoparticle solution was observed from red to pale yellow over a polymer concentration range of 0.05–5 mM (Fig. 1a, upper part) indicating that particles of different sizes are formed. Colourless solutions were formed at polymer concentrations above about 5 mM, most likely due to the formation of soluble gold(I) complexes.[13] UV-visible absorption spectra showed that solutions prepared with a polymer concentration of less than 0.2 mM (relatively large nanoparticles) exhibited a weak plasmon band at 520 nm, whereas solutions prepared using a higher polymer concentration (small nanoparticles) did not

[a] *The University of Liverpool, Department of Chemistry, Crown Street, Liverpool, UK L69 3BX. E-mail: aicooper@liverpool.ac.uk*
[b] *Imperial College, Department of Materials, Exhibition Road, London, UK SW7 2AZ*
[c] *Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France*
[d] *The University of Liverpool, School of Biological Sciences, Crown Street, Liverpool, UK L69 3BX. E-mail: rapha@liverpool.ac.uk*

† This paper is dedicated to Professor Andrew B. Holmes FRS on the occasion of his 65th birthday.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic procedures, polymer ligand characterization, excitation emission spectra, quantum yield calculations, additional TEM images, FRAP experimental. See DOI: 10.1039/b809876j

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2008

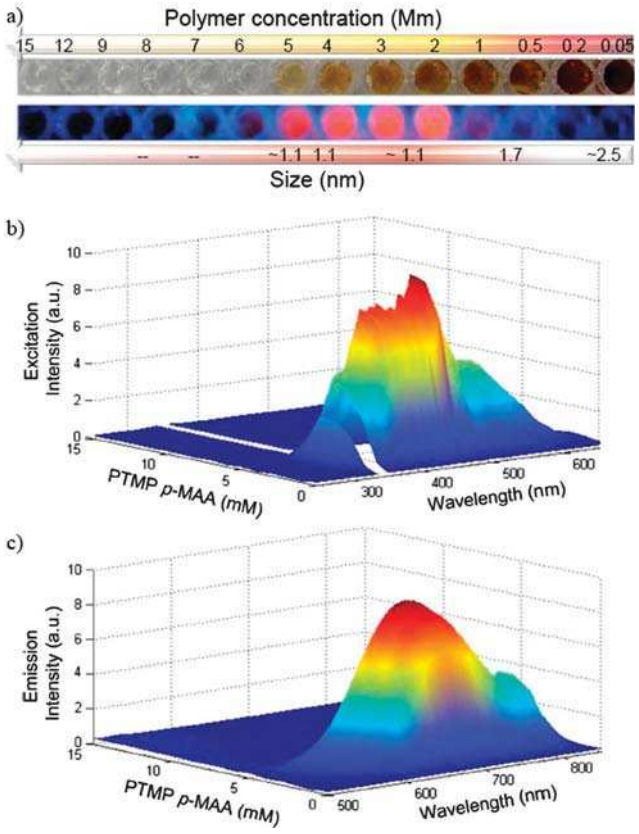


Fig. 1 (a) Colour images of gold suspensions prepared with a fixed gold concentration (0.5 mM) and various ligand concentrations under daylight (upper part) and under UV-visible light at 345 nm (lower part). (b) Excitation spectra (emission at 695 nm) of gold suspensions against ligand concentration (for a fixed concentration of 0.5 mM gold). An experimental artefact (between 340 and 360 nm) was intentionally deleted. (c) Emission spectra (excitation at 450 nm) of gold suspensions against ligand concentration (for a fixed concentration of 0.5 mM gold).

show a plasmon band (Fig. S2‡) indicating an average particle diameter below 3 nm.[14] The gold nanoparticles prepared using a 0.5 mM gold and a 1 to 6 mM polymer concentrations exhibited visible red fluorescence when excited under UV light, as shown in Fig. 1a (lower part). Fluorescence (excitation and emission) spectra were recorded on all samples; this revealed a broad excitation band centred at 450 nm and a broad emission band at 700–750 nm (Fig. 1b and c). The magnitudes of the emission and excitation bands were strongly dependent on the polymer concentration used in the synthesis, and therefore, on the particle size, with maximum intensities observed for a polymer concentration of 4 mM. Although the photophysical mechanism leading to such optical properties is not yet completely understood, it is thought to be induced by the radiative recombination of Fermi level electrons and sp- or d-band holes.[15] Such effect is size dependent and occurs when the size of the nanoparticles is decreased and the separation of the valence energy levels is sufficiently large.[16] The excitation spectra exhibit fine structure and the emission spectra show a sharp secondary peak at 800 nm. These characteristics were observed reproducibly for excitation and emission spectra recorded for batches of nanoparticles obtained from independent syntheses. Measurement of quantum efficiency was carried out for the most highly fluorescent nanoparticle solutions (4 mM PTMP-pMAA–0.5 mM $HAuCl_4$). Tris(2,2′-bipyridyl) ruthenium hexahydrate(II) was used as a standard[17] and the quantum efficiency was found to be 3% (see ESI‡).

To test whether the observed fluorescence might be due to the polymeric ligand, excitation and emission spectra were recorded for PTMP-pMAA in aqueous solutions at all of the concentrations that were used to synthesize the particles. The same fluorescence measurements were repeated for PTMP-pMAA solutions which were oxidized (by adding 100 μL of a freshly prepared 50 mM $NaClO_4$ aqueous solution to a 1 mL PTMP-pMAA solution) and on solutions which were reduced (by adding 100 μL of a freshly prepared 50 mM $NaBH_4$ aqueous solution to a 1 mL polymer solution). No fluorescence was observed in any of these control experiments, thus showing that neither the polymer itself nor possible oxidative or reductive by-products from this ligand were responsible for the fluorescence. Size exclusion chromatography of the gold nanoparticle sample synthesized using a 4 mM polymer concentration resulted in the separation of two distinct species. The first species to elute was yellow and exhibited fluorescence when excited by UV-visible light (peak at 9 min elution time, Fig. 2). Elemental analysis of the fractions show that gold concentration correlates with fluorescence intensity. The presence of sulfur, which is attributed to the PTMP-pMAA ligand, results in two peaks, the first corresponding to the polymer stabilizing the gold particles and the second to the excess polymer (peaks at 9 min and 40 min elution time,

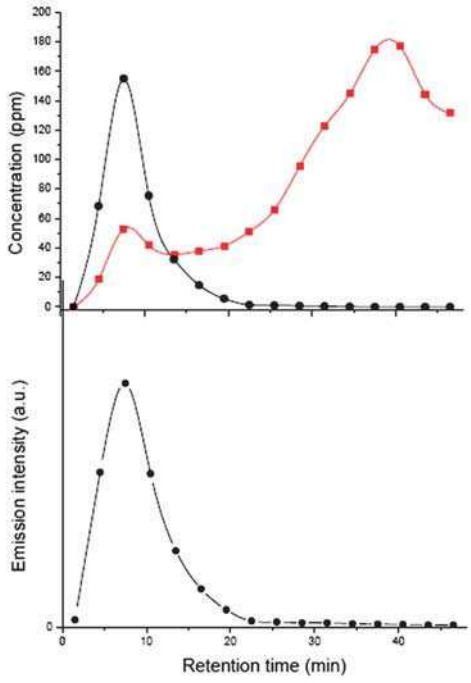


Fig. 2 Size exclusion chromatogram (Sephadex G25) of polymer-capped gold nanoparticles (4 mM PTMP-pMAA and 0.5 mM $HAuCl_4$). (a) Gold (black) and sulfur (red) concentrations determined by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry). (b) Fluorescence emission intensity (excitation and emission wavelength are 485 nm and 645 nm respectively).

respectively, Fig. 2). Taken together, these experiments clearly demonstrate that the fluorescence observed cannot be attributed to the polymer ligand itself.

The fluorescence of gold(I) complexes has been previously reported.[18] To elucidate whether the observed fluorescence could be ascribed to a Au(I) complex, a series of solutions containing PTMP-pMAA and $HAuCl_4$ in different ratios was prepared. These solutions were identical to those used for nanoparticle synthesis except that no reducing agent was added. All of the solutions were pale yellow after addition of the gold salt and turned colourless rapidly after polymer addition, indicating that gold(III) had been reduced to gold(I) by the polymer ligand.[13] Emission and excitation spectra were recorded for these solutions and no fluorescence was detected. The fluorescent samples were further characterized by HR-TEM revealing the presence of gold nanoparticles with average diameters of approximately 1.1 nm (Fig. 3 and S5a‡). The particles appeared to be spherical and exhibited a narrow size distribution (±0.2 nm). A non-fluorescent sample (0.5 mM PTMP-pMAA–0.5 mM $HAuCl_4$) was also imaged by HR-TEM and nanoparticles of an average diameter of around 1.7 nm were observed (Fig. S5b‡). In addition, one of the colourless non-fluorescent samples (8 mM PTMP-pMAA–0.5 mM $HAuCl_4$) was also analyzed by HR-TEM and no nanoparticles could be imaged.

A film of fluorescent nanoparticles was prepared and imaged by confocal microscopy. Upon intense illumination, photobleaching was observed (Fig. S6‡). To our knowledge, this is the first observation of photobleaching of gold nanoparticles, and it could be due for example to heat-induced structural changes in the particle—indeed, gold nanoparticles with diameters less than 5 nm have melting temperatures that are much lower than bulk gold ($\sim$300–500 °C *versus* 1063 °C) and this has been used in laser curing of printed gold nanoparticle inks.[19] Building on this observation, fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) in a capillary was used to measure the hydrodynamic radius of the fluorescent species. A hydrodynamic radius of 3.5 nm was measured for the most fluorescent nanoparticle solution corresponding to a polymer layer thickness of 2.9 nm.

Drastic changes in the electronic behaviour of gold nanoparticles have been reported previously when the average core size was decreased from 1.4 to 1.2 nm, the larger clusters being in a metallic state and the smaller clusters in an insulating molecular state.[20] The appearance of fluorescence in our samples occurs in a similar size regime.

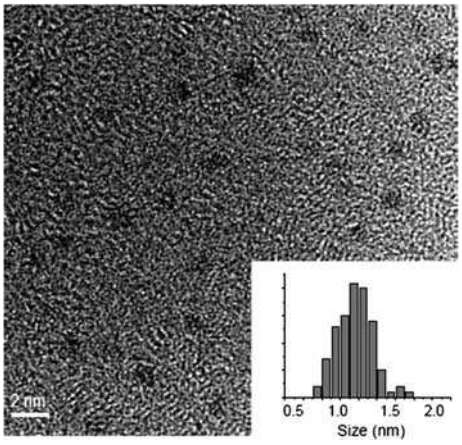


Fig. 3 Representative HR-TEM picture and particle size histogram of sizes of approximately 1.1 nm gold nanoparticles (4 mM PTMP-pMAA and 0.5 mM $HAuCl_4$).

In summary, a simple protocol is reported for the synthesis and purification of fluorescent polymer-capped gold nanoparticles. By varying systematically the polymer to gold ratio, the size of the nanoparticles can be finely tuned and a transition from non-fluorescent to fluorescent nanoparticles is observed for core diameters between 1.7 nm and 1.1 nm.

The authors thank EPSRC (EP/C511794/1), BBSRC for a David Phillips Fellowship (BB/D020638/1, to R.L.) and the Royal Society for a Royal Society Research Fellowship (to A.I.C.). The authors thank Profs. Mathias Brust and David Schiffrin for helpful advice.

Notes and references

1 M. C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 346; R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger and C. A. Mirkin, *Science*, 1997, **277**, 1078; M. Bruchez, Jr, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and P. A. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013; R. Lévy, N. T. K. Nguyen, R. C. Doty, I. Hussain, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, M. Brust and D. G. Fernig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10076.
2 A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
3 A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **22**, 185.
4 J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9137.
5 T. P. Bigioni, R. L. Whetten and O. Dag, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6983; G. Wang, R. Guo, G. Kalyuzhny, J.-P. Choi and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20282; Wang, T. Huang, R. W. Murray, L. Menard and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 812.
6 H. Duan and S. J. Nie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2412.
7 Y. Negishi, K. Nobusada and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **127**, 5261; Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6518; T. Huang and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12498.
8 J. Zheng, J. T. Petty and R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7780.
9 W. I. Lee, Y. Bae and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8358; W. Lesniak, A. U. Bielinska, K. Sun, K. W. Janczak, X. Shi, J. R. Baker, Jr and L. P. Balogh, *Nano Lett.*, 2005, **5** 2123.
10 I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper and M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16398.
11 Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M. W. Wyatt, M. Brust and A. I. Cooper, *Langmuir*, 2007, **23**, 885.
12 M. F. Wyatt, N. Schaeffer, B. Tan and A. I. Cooper, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2007, **18**, 1507; C. P. Reghunadhan Nair, P. Sivadasan and V. P. Balagangadharan, *J. Macromol. Sci. A*, 1999, **36**, 51.
13 V. L. Jimenez, D. G. Georganopoulou, R. J. White, A. S. Harper, A. J. Mills, D. Lee and R. W. Murray, *Langmuir*, 2004, **20**, 6864.
14 L. B. Scaffardi, N. Pellegri, O. de Sanctis and J. O. Tocho, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 158.
15 J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9137.
16 T. K. Sham, P.-S. G. Kim and P. Zhang, *Solis State Commun.*, 2006, **138**, 553.
17 J. Van Houten and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 4853.
18 R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **216**, 313.
19 J. Chung, S. Ko, N. R. Bieri, C. P. Grigoropoulos and D. Poulikakos, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 801.
20 H.-G. Boyen, G. Kästle, f. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier and P. Oelhafen, *Science*, 2002, **297**, 1533; S. B. DiCenzo, S. D. Berry and E. H. Hartford, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 8463.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2008

B.2 *Article : Size dependence of tracer diffusion in a Laponite colloidal gel*

Langmuir
Article
pubs.acs.org/Langmuir
© 2009 American Chemical Society

Size Dependence of Tracer Diffusion in a Laponite Colloidal Gel

Laure Petit, Catherine Barentin,* Jean Colombani, Christophe Ybert, and Lydéric Bocquet

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, UMR 5586, Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

Received April 8, 2009. Revised Manuscript Received August 28, 2009

Using a fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) technique, we present measurements of probe diffusion in a colloidal glass—a Laponite suspension. By varying the probe size over 2 orders of magnitude, as well as the concentration of the colloidal glass, we evidence and quantify the deviations of the probe diffusivity from the bulk Stokes−Einstein expectations. These experiments suggest that the probe diffusion in the dynamically arrested Laponite structure is mainly controlled by the ratio between the probe size and the typical clay platelets interdistance. Comparing with a simple hindered diffusion mechanism, the reduction of tracer diffusion is discussed in terms of the hydrodynamic interaction of the probe with the Laponite structure. Finally, these results can be interpreted in terms of a scale dependent viscosity of the colloidal glass.

Publication Date (Web): September 18, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

Introduction

Soft glassy materials—as exemplified by concentrated emulsions, granular materials, colloidal glasses, and so forth—are complex and disordered materials encountered in a wide range of every day life applications, from paints to cosmetics or food industry.[1,2] The description of these systems, the behavior of which is intermediate between solid and fluid, is however fundamentally challenging as a result of their intrinsic out-of-equilibrium nature, associated with the dynamical arrest in the disordered state occurring at the jamming (or glass) transition.[3]

As such, the understanding of the complex phenomenology shared by these diverse systems has attracted numerous theoretical and experimental works devoted in particular to the breakdown of ergodicity and the existence of long relaxation times leading to the so-called aging of the material, the identification of dynamical heterogeneities in the material between "frozen" and fast relaxing regions,[4,5] or the appearance of a strongly heterogeneous material response under flow and deformation associated with shear-banding phenomena and flow cooperativity.[6−8]

Among the various systems studied so far, aqueous suspensions of Laponite clay platelets have been used extensively because of their industrial interest as gelling agents or oil drilling fluids, together with practical advantages associated with their transparency, which makes them well suited for light scattering or other optical techniques, and the fact that they exhibit a complete phenomenological picture, from aging to shear-thinning, thixotropy, and shear-banding. Laponite suspensions in their glassy state were used, for instance, to study aging dynamics associated with slow structural relaxation due to cooperative reorganizations of particles[9,10] in soft glassy materials. They were used also to investigate the theoretical proposal of extending the well-known fluctuation−dissipation theorem formalism to describe out-of-equilibrium systems, through the incorporation of an effective temperature T_{eff} differing from the bath temperature.[11−15] One should, however, acknowledge that the origin of the dynamical arrest in a Laponite suspension remains debated: whether the solidification of the material stems from the attraction between the negatively charged faces and positively charged edges of Laponite platelets, providing percolating aggregates as in gels, or from the repulsion between the electrical double layers of the Laponite platelets, as in glasses, has not received a general agreement.[10,16−18]

Overall, this points to the difficulties inherent to the description of these soft glassy materials and to the need for additional information on the local dynamical properties in such systems. This is the purpose of the present work where the Laponite suspension behavior and structure is probed through the measurement of the diffusive properties of colloidal tracer particles of various sizes. The diffusive motion of particles in simple liquids is well described by the celebrated Stokes−Einstein relation:

$$D = \frac{kT}{\xi} \tag{1}$$

where $\xi = 3\pi\eta\sigma$ is the Stokes friction coefficient for a sphere with diameter σ; η is the viscosity of the simple liquid considered as a continuum medium, k is the Boltzmann constant, and T is the

*Corresponding author. E-mail: barentin@lpmcn.univ-lyon1.fr.

(1) Stokes, J. R.; Frith, W. J. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1133.
(2) Coussot, P. *Soft Matter* **2007**, *3*, 528.
(3) Biroli, G. *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 222.
(4) Berthier, L.; Biroli, G.; Bouchaud, J.-P.; Cipelletti, L.; El Masri, D.; L'Hôte, D.; Ladieu, F.; Pierno, M. *Science* **2005**, *310*, 1797–1800.
(5) Weeks, E.; Weitz, D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 095704.
(6) Varnik, F.; Bocquet, L.; Barrat, J.-L.; Berthier, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 095702.
(7) Isa, L.; Besseling, R.; Poon, W. C. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 198305.
(8) Goyon, J.; Colin, A.; Ovarlez, G.; Ajdari, A.; Bocquet, L. *Nature* **2008**, *454*, 84–87.
(9) Knaebel, A.; Bellour, M.; Munch, J.; Viasnoff, V.; Lequeux, F.; Harden, J. *Europhys. Lett.* **2000**, *52*, 73.
(10) Ruzicka, B.; Zulian, L.; Ruocco, G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 258301.
(11) Abou, B.; Gallet, F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 160603.
(12) Bellon, L.; Ciliberto, S.; Laroche, C. *Europhys. Lett.* **2001**, *53*, 511.
(13) Jabbari-Farouji, S.; Mizuno, D.; Atakhorrami, M.; MacKintosh, F. C.; Schmidt, C. F.; Eiser, E.; Wegdam, G. H.; Bonn, D. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 108302.
(14) Strachan, D.; Kalur, G.; Raghavan, S. *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 041509.
(15) Jop, P.; Gomez-Solano, J. R., Petrosyan, A.; Ciliberto, S. *J. Stat. Mech.*, submitted for publication (ArXiv:0812.1391), 2009.
(16) Tanaka, H.; Meunier, J.; Bonn, D. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 031404.
(17) Mongondry, P.; Tassin, J.; Nicolai, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283*, 397.
(18) Jabbari-Farouji, S.; Wegdam, G. H.; Bonn, D. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 065701.

absolute temperature. The Stokes expression for the friction coefficient holds in the case of a single particle diffusing in an infinite bulk liquid characterized by its viscosity η. When diffusion of the tracer occurs in an heterogeneous material, such as porous media, gels, or concentrated complex systems, the diffusion is hindered by interactions, especially the long-range hydrodynamic interaction, of the tracer with the matrix structure.[19−23]

While the structure of glassy and glass-forming materials are spatially disordered,[3] such systems have been shown to be dynamically correlated on long time scales.[4,25] In this context, diffusion of tracers has been used to probe the dynamics of these materials, like in colloidal systems,[5,14] polymer networks,[26,27] as well as in glass-forming (supercooled) liquids.[28] Accordingly, tracers are usually chosen with the same size as the material constituents, as, for example, for the above-mentioned studies: molecular size in refs 26 and 28 and colloidal sizes (from 100 nm to 1 μm) in refs 5 and 27.

Although theoretical works suggest that the tracer characteristics dictate the way it couples to the soft glass and affects, for instance, the effective temperature it probes,[29] it appears that very little is known on the experimental side about how changing the tracer size modifies its diffusive motion in such systems. This is therefore the point on which we will more specifically focus in this study: we use a fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) technique to investigate the diffusive motion of tracers in a (colloidal) glass as a function of their size, covering probe sizes ranging from molecular (1 nm) up to 100 nm. This range of scale allows us to probe the microscopic length scales of the Laponite suspension (platelet size and interdistance), typically on the order of 10 nm.

The paper is organized as follows. First, we discuss all experimental details in section 2, presenting the dedicated FRAP setup (section 2.2) for measuring diffusion coefficients, and performing careful validations for diffusivity measurements in Laponite suspensions (section 2.3), regarding in particular aging effects and the sensitivity to Laponite preparation protocol. Then, we present the experimental results, i.e., the tracer diffusion coefficients in Laponite as a function of the probe size and Laponite concentration (section 3.1) and analyze them in terms of Laponite structure and hindered diffusion in porous-like medium (section 3.2) before concluding.

Materials and Methods

Sample Preparation. The investigated soft glassy material is a suspension of Laponite, that consists of disks of ~30 nm diameter, 1 nm thickness, and 2.53 g cm^{-3} density, dispersed in aqueous solution.[30,31] The faces of these synthetic clay platelets of Laponite, with formula $Si_8[Mg_{5.5}Li_{0.4}O_{20}(OH)_4]^{0.7-}\ Na_{0.7}^{0.7+}$, acquires a negative charge of roughly 1 $e^{-1}\cdot nm^{-2}$ (e = charge of electron) upon solvation of Na^+ cations, while their edges are positively or negatively charged, depending on pH.[32−34] Solutions are obtained by progressively adding the desired amount of Laponite RD (Rockwood Additives, Ltd., used as received) to a dilution of fluorescent tracer particles in water, to obtain Laponite concentrations from 1 to 3.4%. The Laponite suspension self-buffers at pH 10, with an ionic strength of 2−8 mM[17] in the absence of any added salt. The obtained solution is stirred vigorously for 30 min to remove the initial turbidity and subsequently introduced in the optical cell and sealed with paraffin. The age of the Laponite system is calculated from this time on. A control vessel containing the same solution is kept to check the macroscopic gelation of the gel.[35] Typically, the gelation time ranges from a few minutes to a few months, and decreases with increasing Laponite concentration (see below).

Note that the range of available Laponite concentration is quite narrow. For mass fraction of 1%, i.e., 10 g L^{-1}, or less, the gelation time is generally too long, and the Laponite solution is damaged before gelation (due in particular to the long time chemical detioration due to CO_2). For mass fraction of 4%, i.e., 42 g L^{-1}, or more, gelation occurs before the stirring has dispersed the powder, therefore an inhomogeneous and cloudy gel is obtained.

As fluorescent probe particles, we used either fluorescein molecules, the hydrodynamical diameter of which is about 1 nm, or commercial polystyren fluorescent nanobeads with diameters ranging from 25 to 100 nm. We mention that finding fluorescent tracers with size smaller than 100 nm, suitable for working in Laponite suspension is a difficult task, as emphasized in ref 36. The stability of the colloidal tracers dispersed in water buffered at pH 10 was systematically tested. We only considered stables colloids with diffusion coefficients showing no significant variations on time scales comparable with Laponite suspension gelation time (see the section entitled "Measurement of Tracer Diffusion in Laponite"). In a few situations (nanoH fluorescent beads) the gelation of Laponite solution was observed to be prevented by the presence of the tracers, and those measurements were accordingly discarded. Altogether, the different fluorescent probe particles used in this study are presented in Table 1. The reported sizes (1, 25, 37, 65, and 100 nm) have been determined through a FRAP measurement of their diffusive properties in pure water solutions. Initial colloidal solutions are diluted in ultrapure water (Milli-Q, Millipore) at concentrations below 0.2% in volume, which provided a satisfactory trade-off for FRAP measurements: low enough to remain bleachable without significant heating of the liquid, and high enough to lead to a good signal-to-noise ratio. Finally, the combination of small particles and weak density mismatch (1.05 for polystyrene spheres) prevented the occurrence of sedimentation processes in the course of the experiments.

FRAP Measurement Setup. Diffusion coefficient measurements were carried out by means of a modified version of the FRAP technique, which has been widely used in biophysics in the study, for instance, of protein diffusion in phospholipidbilayers.[37] The general principle of the measurement is that an intense laser beam is used to photobleach the fluorescence of tracers in a small region of the sample. A much weaker beam then monitors the recovery of the fluorescence signal as unbleached tracers diffuse into the bleached area. In order to gain accuracy and robustness against possible artifacts, our implementation of the FRAP technique differs from the classical one of Axelrod et al.,[37] where only the overall fluorescence signal of the bleached area is

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

(19) Pluen, A.; Netti, P. A.; Jain, R. K.; Berk, D. A. *BioPhys. J.* **1999**, *77*, 542–552.
(20) Phillips, R. J. *BioPhys. J.* **2000**, *79*, 3350–3354.
(21) Babu, S.; Gimel, J.-C.; Nicolai, T. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 743–748.
(22) Kang, K.; Gapinski, J.; Lettinga, M. P.; Buitenhuis, J.; Meier, G.; Ratajczyk, M.; Dhont, J. K. G.; Patkowski, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044905.
(23) Kang, K.; Wilk, A.; Patkowski, A.; Dhont, J. K. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214501.
(24) Szymanski, J.; Patkowski, A.; Wilk, A.; Garstecki, P.; Holyst, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25593.
(25) Gao, Y.; Kilfoil, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 078301.
(26) Ekani-Nkodo, A.; Fygenson, D. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 021909.
(27) Wong, I.; Gardel, M.; Weeks, D. R. E.; Valentine, N.; Bausch, A.; Weitz, D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 178101.
(28) Cicerone, M.; Ediger, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7210.
(29) Berthier, L.; Barrat, J.-L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6228.
(30) Avery, R.; Ramsay, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 448.
(31) Kroon, M.; Vos, W.; Wegdam, G. *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 1962.
(32) Olphen, H. V. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*; Wiley: New York, 1977.
(33) Thompson, D. W.; Butterworth, J. T. *J. Colloid. Interface Sci.* **1992**, *236*, 236.
(34) Zhao, H.; Bhattacharjee, S.; Chow, R.; Wallace, D.; Masliyah, J. H.; Xu, Z. *Langmuir* **2008**, *24*, 12899.
(35) The term "gelation" is used in this paper to describe the macroscopic dynamical arrest of the structure.
(36) Waigh, T. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 685.
(37) Axelrod, D.; Koppel, E.; Schlessinger, J.; Nelson, E. L.; Webb, W. W. *BioPhys. J.* **1976**, *16*, 1055.

Table 1. Summary of Fluorescent Probe Particles Used[a]

FRAP measured diameter σ (nm)	nominal diameter σ_n (nm)	diffusion coefficient $\mu m^2\ s^{-1}$	standard error $\mu m^2\ s^{-1}$
1		427	5
25 ± 0.5	28[b]	17.5	0.3
37 ± 2	50[c]	11.7	0.6
65 ± 7	70[d]	6.7	0.7
100 ± 2	100[e]	4.3	0.1

[a] The actual size is deduced from FRAP measurements of the particles diffusion coefficient in water through Stokes-Einstein law. [b] Colloid manufacturer: FluoProbes. [c] Colloid manufacturer: Polyscience. [d] Colloid manufacturer: Kisker. [e] Colloid manufacturer: Molecular Probes.

recorded. Adapting a previously proposed configuration,[38] we image here the imprinted photobleaching pattern as a function of time.

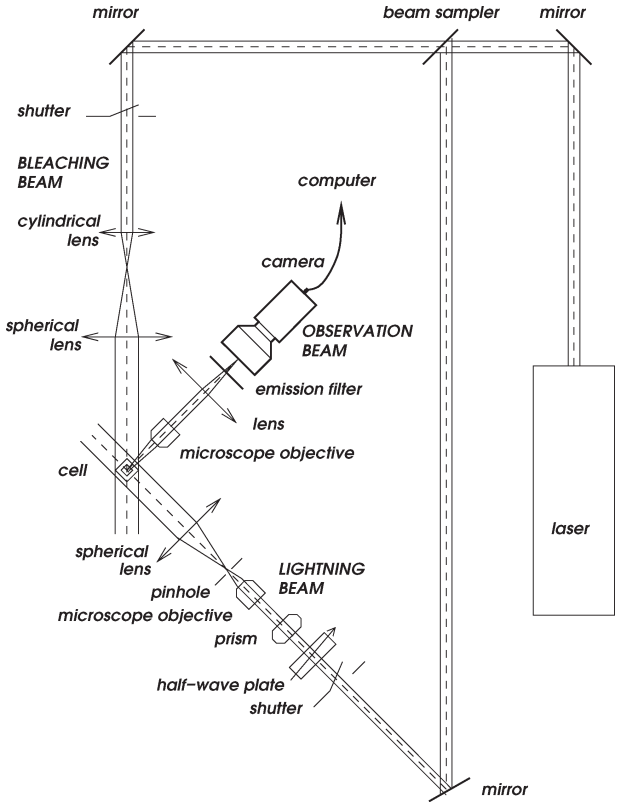


Figure 1. FRAP setup (see text for details).

More precisely (see Figure 1), the 488 nm ray (2 W power) of an Ar^+ laser (Spectra-Physics) is divided into a photobleaching beam and an illuminating one by a 90%/10% beam splitter. The photobleaching beam passes through a cylindrical−spherical lens combination to generate a horizontal laser sheet having a vertical beam waist of 110 μm at the location of the sample cell. The illuminating beam is further attenuated by a half-wave plate combinated with a Glan-Taylor polarizer before passing through a spatial filter and being enlarged to provide uniform illumination at the scale of the observed sample region. The latter is monitored onto a cooled charge-coupled device (CCD) camera (CoolSnap HQ2, RoperScientific) through a microscope objective and lens tube (Plan Fluor × 4, NA = 0.13, Nikon) and an emission bandpass filter (545AF75, Omega). The whole setup is located on a vibration-damping table, while photobleaching and illuminating beamlines are controlled by computer-driven shutters.

Depending on the fluorescent probe characteristics and concentration, and on the cell geometry, a photobleached layer is imprinted into the sample in a time ranging from 50 ms to 3 s (Figure 2a). The evolution of the photobleached layer is then followed through the intensity profile $I(z,t)$ along the vertical direction (perpendicular to bleached layer) extracted from camera images (Figure 2b). To improve accuracy, remaining inhomogeneities in the illuminating beam are corrected using a recorded image of the prebleached (homogeneously fluorescent) sample, and vertical intensity profiles are averaged in the x (horizontal) direction.

The initial fluorescent intensity profile of the imprinted layer just after photobleaching appears perfectly described by a Gaussian profile $I(z,0) = I_0 \exp(-2z^2/{w_0}^2)$ and therefore remains Gaussian throughout its evolution (Figure 2b) governed by one-dimensional diffusion laws:

$$I(z,t) = I_0 \frac{w_0}{w(t)} \exp\left(-\frac{2z^2}{w(t)^2}\right) \quad (2)$$

where $w(t)$, the $1/e^2$ profile waist, obeys the classical relationship (Figure 2c)

$$w(t)^2/2 = 4Dt + {w_0}^2/2 \quad (3)$$

from which the diffusion coefficient of the fluorescent probe is obtained.[39]

Compared with usual implementations of the FRAP technique, imaging the photobleached area presents several advantages. First, the actual initial condition immediately after photobleaching is actually measured, and does not need to be modeled. Second, the presence of hydrodynamic flows is readily detected, avoiding artifacts in analysis of the fluorescence intensity evolution. This is particularly important for FRAP experiments in low viscosity systems where thermal heating during photobleaching can give rise to convective instabilities. This was especially true with colloidal probes, the quantum yield of which was, according to the manufacturers, at most below 50%, getting much lower when the colloids size increases. This effect manifested itself directly on global distorsions of the photobleached horizontal layer resulting from a nonzero velocity field, as can be seen in the inset of Figure 2a. Such a convective effect is also evidenced on the squared width evolution, $w^2(t)$, which departs from a linear time behavior (not shown) as a consequence of the existence of a hydrodynamical flux replacing the diffusional migration of the fluorescent colloids.

In the following, special care was taken to avoid these thermoconvective effects, first by minimizing the photobleaching time and power while keeping a good enough signal-to-noise ratio, and second by confining the liquid in narrow optical cells which helps stabilizing the system. Depending on the viscosity of the system, containers with sizes from 250 μm to 3 mm were used.

Overall, our setup provides a very good accuracy for determining diffusion constants in water in the range $1-10^3$ $\mu m^2/s$, with standard deviations on the measurements of a few percent.

Measurements of Tracer Diffusion in Laponite. *Diffusion versus Age*. The diffusion coefficients of the fluorescent tracers in the Laponite suspension were measured as a function of the time elapsed since cell filling. For all studied tracers and concentrations of Laponite, the time evolution of the diffusion coefficient presents first a decrease, due to the dynamical arrest process, before reaching a plateau after a "gelation time" t_g (see Figure 3). The dynamical arrest process, responsible for the gelation and aging dynamics of Laponite solutions, has been the object of numerous studies: t_g is known to increase when the

(38) Bechhoefer, J.; Géminard, J.-C.; Bocquet, L.; Oswald, P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4922–4925.

(39) The Gaussian amplitude evolution can also be used to deduce diffusivity, although less accurately mostly because of residual bleaching during the recovery process.

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

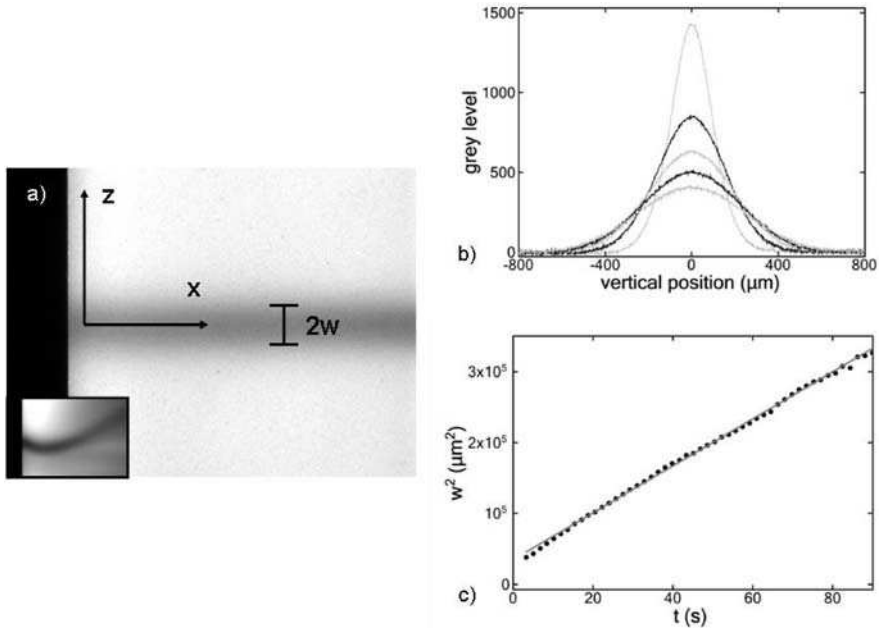


Figure 2. Evolution of a photobleached slab of solution. (a) Typical image of the photobleached sheet (inset: sheet distortion in the presence of thermal convection). (b) Fluorescence intensity profiles of fluorescein solution photobleached at $t = 0$, after various elapsed times (from 3 to 64 s). (c) Time evolution of the squared width w^2 of the Gaussian photobleached intensity profile during fluorescence recovery.

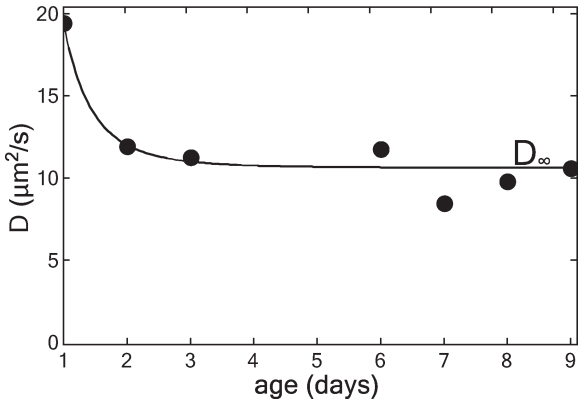


Figure 3. Typical time evolution of the diffusion coefficient of colloidal probe in laponite suspension (25 nm diameter colloids [see Table 1] in $c = 1$ wt % laponite [nominal concentration]). The rather short gelation time measured for this low laponite concentration is probably due to the presence of surfactants conveyed by the added solution of fluorescent colloids.

Laponite concentration decreases, going here from less than a day for $c \geq 3$ wt %, to a few days for $c \simeq 2$ wt % and up to 20−60 days for $c \simeq 1$ wt %, values that are consistent with other studies,[17,40,41] although the techniques of investigation are different. Indeed the reported values of t_g[42] demonstrate appreciable disparities in gelation time determinations. This can be explained partly by differences in definition depending on the performed experiments (dynamic light scattering[17,40,42] or rheological measurements[41−43]). Associated with this source of discrepancies, it is worth mentioning that the gelation process is also affected by small physicochemical changes[17,41] and is therefore expected to be somewhat sensitive to the incorporation of tracers, although at low concentration.

In the present paper, we therefore choose to concentrate on the behavior of the system past the initial evolution of the diffusion coefficient of the colloids, at times $t \gg t_g$. We report and discuss hereafter the dependency of the diffusion coefficient on the plateau D_∞ (see in Figure 3) as a function of the Laponite concentration and probe dimensions. We stress that D_∞ may also experience a slow evolution due to the aging of the Laponite suspension. But this change occurs on time scales much greater than the ones investigated here and was not observed.

Independence of Diffusion on Experimental Protocol. In addition to gelation time, the phase diagram of the Laponite gel is known to be very sensitive to small changes in the experimental conditions.[10,17,44] Before moving to experimental results, we therefore first checked the influence of the detailed procedure of Laponite preparation on the previously defined diffusion coefficient of the probes D_∞.

First of all, water readily adsorbs on Laponite clay, and we therefore compared results obtained when the Laponite powder is either dried or not before its dispersion in water. Such a drying of the clay was achieved following the procedure used in ref 10: the powder is heated in an oven at $T = 400$ K for 4 h before being added to ultrapure water. In addition to water adsorption, filtration of the suspension also proved to be of primary importance when studying the light scattering signal from Laponite solutions.[45,46] We therefore also checked the effect of such a filtering on our probe diffusion measurements. When filtered, the suspension is pushed through a 0.45 μm filter to break up remaining aggregates.

Overall, a benchmark comparison was conducted on the probe diffusion properties for four different sample preparation procedures: (1) undried and unfiltered suspension, (2) undried and filtered suspension, (3) dried and unfiltered suspension, (4) dried and filtered suspension. In all cases, a nominal laponite concentration of $c_n = 2.9$ wt % was achieved by dispersing the desired amount of the operated clay in ultrapure water.

We first examine the actual Laponite concentration c resulting from the different sample preparations (see in Table 2), as determined from titrimetry and induced coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICPAES). The principle of Laponite

(40) Kroon, M.; Wegdam, G.; Spirk, R. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 6541.
(41) Cocard, S.; Nicolai, T.; Tassin, J. *J. Rheol.* **2000**, *44*, 585.
(42) Nicolai, T.; Cocard, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 51.
(43) Ramsay, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 441.
(44) Mourchid, A.; Levitz, P.; , *Phys. Rev. E*, vol. *57*, p. R4887, **1998**.
(45) Rosta, L.; H. von Gunten, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. *134*, p. 397, **1990**.
(46) Bonn, D.; Kellay, H.; Tanaka, H.; Wegdam, G.; Meunier, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 7534.

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

Table 2. Influence of the Sample Preparation Procedure on the Actual Laponite Concentrations and on the Diffusion Coefficients D_∞ of 37 nm Diameter Colloids in the Associated Laponite Gel[a]

operating procedure	titrimetry c (wt %)	ICPAES c (wt %)	titrimetry concentration ratio c/c_n	FRAP diffusion ratio $D_\infty/D_\infty^{(2)}$
(1) undried/ unfiltered laponite	2.52	2.57	0.87	0.74
(2) undried/ filtered laponite	2.34		0.81	1
(3) dried/ unfiltered laponite	2.74		0.95	0.54
(4) dried/ filtered laponite	2.54		0.88	0.65

[a] The diffusion coefficients are normalized by the diffusion coefficient $D_\infty^{(2)}$ measured with the procedure (2). The measured concentrations are normalized by the nominal sample concentration $c_n = 2.9$ wt %.

suspension titrimetry is described in detail in ref 44: it consists in dissolving Laponite at low pH before analyzing the concentration of dissolved Mg^{2+} by using complexiometric titrations.[47] Starting with the effect of water absorption by Laponite powder, we note, comparing actual (c) and nominal (c_n) Laponite concentrations, that the undried clay retains 13% of water (protocol (1), Table 2). This value is fully consistent with available results for water adsorption isotherms[48] showing that, in standard conditions of temperature and humidity, Laponite adsorbs about 15% of water. The powder drying procedure indeed removes a significant part of the retained water but still shows a lower Laponite concentration ($c < c_n$, protocol (3), Table 2) associated with the remaining 5% water content, presumably due in part to water readsorption outside the oven. Finally, the effect of suspension filtering on the final laponite content is assessed by comparing protocols (1,2) or (3,4) in Table 2; overall it shows that about 7% of the initial amount is lost in the process, a value again consistent with the literature where the effect of different filter sizes on light scattering measurements have been reported.[45]

Turning now to the diffusion properties of the same 37 nm colloidal probes in the differently prepared samples, it can be seen in Table 2 that D_∞ indeed varies with the preparation protocol. However, as can be clearly seen in Figure 4, such variations are merely related to the changes in the actual Laponite concentration and do not depend on the filtering itself (and the associated removal of platelet aggregates to which light scattering is sensitive): the higher the actual concentration c of the prepared suspension, the lower the diffusion coefficient.

Provided the Laponite concentration is properly evaluated, the so-defined probe diffusion property thus appears well-defined and insensitive to the details of sample preparations. In the following, all samples are prepared in the simplest way (undried/unfiltered), and Laponite concentrations c are measured independently using titrimetry. After these different experimental validations, we can now turn to the examination of the colloidal probes' dynamics in Laponite glasses.

Probe Size Dependence of Diffusion in Laponite

Diffusion Coefficient of Colloids in Laponite. We now examine the diffusive properties of colloidal tracer particles of various sizes, in order to probe Laponite suspension behavior and

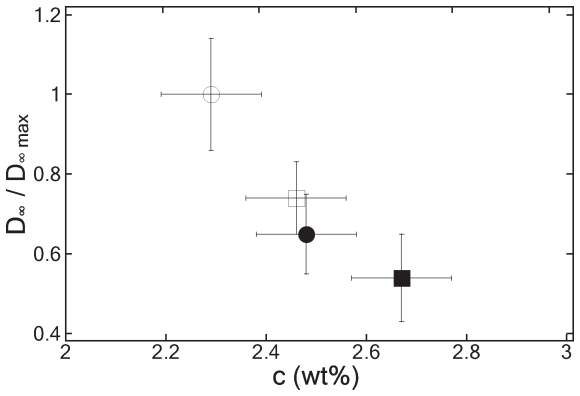


Figure 4. Diffusion coefficient of 37 nm diameter colloids as a function of the measured concentration of Laponite elaborated with different operating procedures (see text). The nominal concentration of Laponite is $c_n = 2.9$ wt % in the four cases.

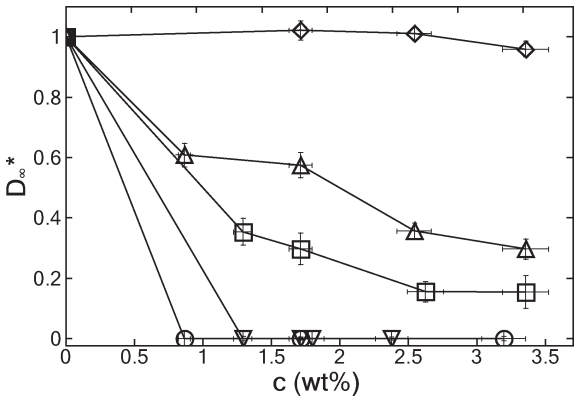


Figure 5. Evolution of the normalized diffusion coefficient, $D_\infty^* = D_\infty(c)/D_0$, of colloidal tracers in Laponite, as a function of the concentration of laponite for various tracer sizes: (◇) 1 nm fluorescein molecules; (△) 25 nm diameter colloids; (□) 37 nm diameter colloids; (▽) 65 nm diameter colloids; (○) 100 nm diameter colloids.

structure and capture some additional information on the local dynamical properties in this soft glassy material. Tracer characteristics were, for instance, theoretically predicted[29] to dictate the way the tracer couples to the soft glass, thus affecting the effective temperature it probes. We therefore more specifically focus here on the role of the probed length scale, say σ in the Stokes−Einstein relationship in eq 1, on the measured diffusion coefficient D_∞. As already noted, in a simple liquid, the product ($D\sigma$) should be constant (eq 1), whereas it is expected to vary in a glassy system if the size of the tracer approaches a characteristic length of the colloidal suspension.[27,28,36]

We report in Figure 5 the experimental diffusive properties of probes with sizes ranging from about 1 nm up to 100 nm (see Table 1) in Laponite glasses of various concentrations c. This figure displays, for the various tracers, the evolution of the probe diffusion coefficient in the Laponite glass, normalized by its measured value in pure water ($D_\infty^* = D_\infty(c)/D_0$), as a function of Laponite concentration c. Each data point gathers the results of 10 to 100 independent measurements on different samples, from which the average value and standard deviation is obtained.

First, two extreme behaviors are readily observed. On the small side, fluorescein molecules, with a hydrodynamic diameter around 1 nm, appear to keep a constant diffusion coefficient throughout the explored Laponite concentrations, thereby being

(47) More precisely, the concentration of Mg^{2+} is determined by titrating with ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA). The end of the titration is determined by the disappearance of the Mg^{2+}−eriochrome black T complex by way of the suspension color change from red to blue.

(48) Kaviratna, P.; Pinnavaia, T.; Schroeder, P. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1897.

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

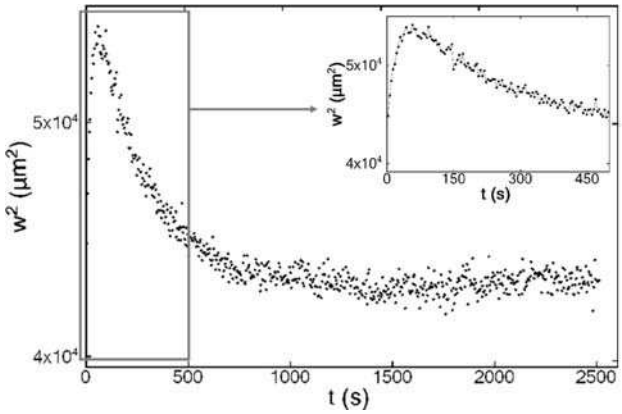


Figure 6. Nonmonotonic evolution of the photobleached stripe width for a batch of bidisperse fluorescent colloids provided by Kisker in a Laponite glass of concentration 2.4 wt %. The inset shows the short time evolution of the waist diameter.

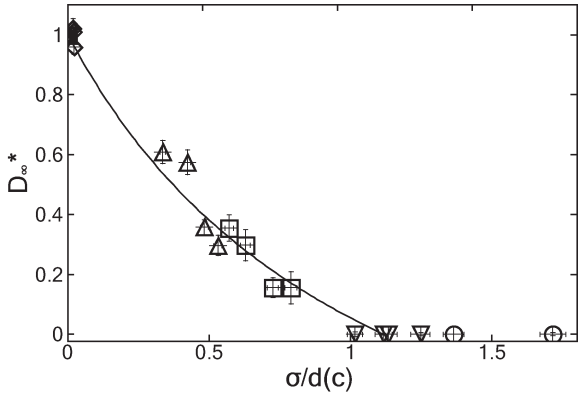


Figure 7. Normalized diffusion coefficient D_∞^* as a function of the ratio between the probe size σ and the disk-to-disk distance $d(c)$ (see text): (◇) 1 nm fluorescein molecules; (△) 25 nm diameter colloids; (□) 37 nm diameter colloids; (▽) 65 nm diameter colloids; (○) 100 nm diameter colloids; (—) theoretical prediction from eq 5 with $C = 0.9$.

totally unaffected by the presence of the Laponite disks in the glassy medium. On the large size side, at the opposite, the 65 and 100 nm diameter colloidal tracers are completely frozen in the Laponite glass, even for the lowest clay concentration we could investigate: $c \approx 1\%$. Their diffusivity therefore dropped to an extremely low value, below the sensitivity of our technique, in line with the high macroscopic viscosity of the Laponite glass under these conditions.[16,46]

Second, for intermediate probe sizes, corresponding here to 25 and 37 nm diameter colloids, the tracers diffusivity is lower than the one corresponding to the free solvent (water) dynamics, and gradually evolves toward a complete arrest ("gelled" medium) as the Laponite concentration increases. Comparing the evolution for the two different sizes, one finds evidence that the larger probe reaches the same D_∞^* (corresponding to the same reduction in diffusivity relative to the free solvent dynamics) for a lower Laponite concentration than the smaller one.

To better emphasize this size sensitivity of the probe slowing down, let us stress that 25 and 65 nm diameter colloids differ in normalized diffusion coefficient by more than two decades while only differing by less than a factor of 3 in size. This result is similar to the enhancement in rotational diffusion of small molecules measured in ref 28, even though the investigated length scales are different in the two studies. As an illustration, we performed a test experiment using a Kisker nanosphere batch having a bimodal diameter distribution (with peaks given by the manufacturer at 26 and 75 nm). FRAP measurements performed in water (not shown) enabled us to establish that the actual diameters were rather 25 and 65 nm. When dispersed in the same $c = 2.4$ wt % Laponite suspension, a complete separation in diffusion time scales is evident as shown in Figure 6. The effective photobleached width first increases as a result of 25 nm diameter colloid diffusion, with a dynamics agreeing with the one measured on a monodisperse batch for a similar Laponite concentration (Figure 5). At larger times, only small colloids have homogeneized, and the photobleached width is dominated by the 65 nm colloid signal. The latter appear completely frozen in the glass, with diffusion dynamics orders of magnitude slower than expected from the simple size ratio, in agreement with the sieving effect already mentioned.

Hindered Diffusion in the Laponite Network. From the reported change of D_∞^* with size, it can be immediately inferred that a structural length around a few tens of nanometers does exist in the Laponite glass. The exact structure of this material is still under discussion, but this characteristic length should be related in some manner to the average disk-to-disk distance d.

Consequently, the evolution of D_∞^* with the diameter σ of the probe can be interpreted in terms of a simple mechanism based on diffusion hindrance by the Laponite structure. Tiny probes essentially migrate in the interdisk free solvent without feeling the platelets network, therefore showing an unaltered diffusion coefficient. As the probes become larger, they eventually experience motion hindrance by the surrounding Laponite disks that gets more and more pronounced as their size increases, in analogy to diffusion in a porous medium. Finally, when the probes are large enough that σ reaches a value on the order of the distance between Laponite particles, the hindrance is such that they appear embedded in the disk network, therefore experiencing an extremely viscous environment and no detectable diffusion.

In this context, we thus expect that the measured decrease of diffusion coefficient D_∞^* with the increase of Laponite concentration c should be directly related to the concomitant decrease of the disk-to-disk characteristic distance d. From a purely geometrical point of view, and *assuming a homogeneous spatial distribution of Laponite particles*, this suggests $d \propto c^{-1/3}$. More quantitatively, one expects $d = (6/\pi)^{1/3}(\rho_{lap}v/\rho_{glass})^{1/3}c^{-1/3}$ with c being the Laponite mass concentration, ρ_{lap} and ρ_{glass} being the density of the Laponite disks and the Laponite solution, respectively,[49] and v being the volume of a Laponite disk. In Figure 7, all experimental data for the normalized probe diffusivity D_∞^* are plotted as a function of the ratio between the probe diameter and the above estimate of the mean disk-to-disk distance $\sigma/d(c)$. Interestingly, these simple "geometrical confinement" considerations do quite satisfactorily account for the various data sets, that gather to form a continuous evolution −although a definite evidence of a true master curve would require more overlap among the various data sets. In accordance with previous reasoning, the tracer diffusion is seen to become undetectable within our experimental resolution when their size reaches the Laponite disk-to-disk distance: $\sigma \sim d(c)$.

Going further, the dependence of diffusion on geometrical parameters, σ and $d(c)$, suggests that the diffusion hindrance can be interpreted in terms of the hydrodynamic interactions between the probe and the Laponite disks structure, and not by their

(49) Because of the presence of water, the Laponite glass density only depends slightly on c. For $c \leq 3.5$ wt %, this dependence can be neglected as ρ_{glass} and ρ_{water} differ by less than 2%.

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

physicochemical interaction. Accordingly, the mechanism of probe diffusion in the Laponite glass is similar to that of hindered diffusion in an open porous network.[19,20]

Because of the long-range nature of hydrodynamic interaction, the description of the diffusion processes in static (or dynamic) networks is, in general, a formidable task. We point, for example, to refs 22 and 23 for recent works on the diffusion of tracers in rod networks. In the present case, our measurements were performed after gelation occurred, and one may thus consider the laponite network as static for the tracer diffusion. Accordingly ,we do not consider the influence of aging of the laponite structure at very long times: this should result in a small, long-time diffusion of the largest probes, which is not measured with the present experimental setup (see discussion below). Furthermore, the laponite network is made of an arrangement of disks, and, to our knowledge, tracer diffusion in such a network has not been considered theoretically. Yet, we thus propose a simplified approach, aiming to rationalize our experimental results.

In the limit where the probe size is small compared to the disk-to-disk distance, $\sigma \ll d$, the long-ranged hydrodynamic interactions can be expanded in powers of σ/d, thus leading to a probe diffusion coefficient behaving as[20,50]

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \alpha\frac{\sigma}{d} + \beta\left(\frac{\sigma}{d}\right)^2 + ... \qquad (4)$$

with α and β being numerical coefficients ($\alpha > 0$). In general, the expansion organizes itself as a multipole expansion of the hydrodynamic interactions between the probe and the structure.

Of course, such an expansion is expected to break down as the size of the probe reaches a fraction of the interparticle distance, $\sigma \sim d$; this is the dense regime. For laponite disks with diameter of 30 nm, this also corresponds to the situation where the probe size is of the same order as the laponite disk size. In this limit, the probe's motion is strongly confined between the disks of the Laponite network, and the hydrodynamic interactions are strongly screened. However, one may note that, in this regime, probe diffusion should mainly involve motion of the beads parallel to the laponite disks, at a distance to the disk fixed by a fraction of d (since motion perpendicular to the disks is even more strongly hindered[50]). Under a drastic simplification, we accordingly propose to reduce the probe diffusive dynamics to this elementary process, i.e., involving motion parallel to laponite disks.

The mobility of a sphere moving parallel to a plane has been considered by Brenner,[50] and more recently in refs 51−53 in the context of diffusion in strongly confined geometry. An expression for the parallel diffusion coefficient between two walls separated by a distance d has been obtained in this geometry[50−53] and reads

$$\frac{D_{\parallel}}{D_0} = \frac{1}{\frac{2}{1-C\frac{\sigma}{d}} - 1} \qquad (5)$$

with C being a numerical constant ($C = 9/8$ for diffusion between two infinite rigid walls). This equation was shown to provide a good approximation for the diffusion processes down to strong confinement.[53] Here a limit is also provided by the condition $\sigma < d/C$. For larger d, a vanishing diffusion coefficient is expected. This expression should be merely considered as an interpolation between a strongly hindered regime, with $\sigma \sim d$ and $D \to 0$, and the dilute regime, with $\sigma \ll d$, in which the diffusion coefficients expands in σ/d along eq 4.

Nonetheless, it provides a useful fit for the evolution of the diffusion coefficient with σ/d; as is shown in Figure 7, the experimental results show good agreement with the fitting formula, eq 5, with $C = 0.9$.

Let us conclude this section with a few remarks:

First, as noted above, we have considered a "frozen" Laponite structure, while in fact the diffusion motion of the probe inside the Laponite glass may be able to induce a local deformation of the structure. Indeed, because of the soft nature of the Laponite glass, the clay platelets might be able to rotate or move a small distance to make the probe migration easier. For instance, the time needed for the intermediate 37 nm probe, diffusing in 2 wt % Laponite, to move over a clay particle diameter is about 10^{-4} s. This is to compare with the characteristic time of the free diffusion of Laponite, i.e., the relaxation time of the rattling motion of a platelet in the cage formed by its neighbors, which has been evaluated by dynamic light scattering to be $\sim 10^{-4}$ s.[10,42] Consequently, the Laponite network may reorganize *locally* during the passage of a nanosphere and potentially facilitate its diffusion.

Second, an interesting remark is that the simple relationship $d(c) \propto c^{-1/3}$ provides a sound estimate of the disk-to-disk distance characterizing the diffusive dynamics insider the Laponite glass structure. This promotes the idea that the spatial distribution of the platelets is homogeneous, although definite proof of this homogeneous structure has not been reached up to now in the literature. Using the distinction between a colloidal gel and a colloidal glass given in ref 16, our result is in favor of a glass whose characteristic length scale is on the order of the interparticle distance, whereas the characteristic length scale of a gel would be expected to be much larger than the size of its constitutive colloids.

Finally, it is interesting to mention that the above evolution of $D(\sigma)$ can be alternatively interpreted by considering that the colloids migrate in an inhomogeneous medium showing a scale-dependent effective viscosity $\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma)$.This interpretation has been proposed in a different context for the scale-dependent viscosity of polymers melts,[54] as well as in recent experiments on diffusion in crowded micellar solutions.[24]

In the present case, this viscosity can be estimated using a Stokes−Einstein-type relation, thus defining a viscosity $\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma) = kT/(3\pi\sigma D(\sigma))$. The extreme values of $\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma)$ are known: in the limit where the colloids are so small that they diffuse freely in the Laponite structure, $\lim_{\sigma\to 0}\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma) = \eta_{\mathrm{water}}$; in the opposite limit where the colloids are large compared to the Laponite structure, they feel the macroscopic viscosity of the Laponite glass and $\lim_{\sigma\to\infty}\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma) = \eta_{\mathrm{macro}}$ ($\gg \eta_{\mathrm{water}}$). Typically, η_{macro} is 5−6 orders of magnitude higher than the water viscosity.[16,46] For intermediate scales, the scale-dependent viscosity will interpolate between these extreme values. Assuming $\eta_{\mathrm{macro}} = \infty$, eq 5 provides an empirical expression for the scale dependent viscosity, in the form $\eta_{\mathrm{eff}}(\sigma) = \eta_{\mathrm{water}}[2(1 - C\sigma/d)^{-1} - 1]$ for $\sigma < d/C$, while $\eta_{\mathrm{eff}} = \infty$ for $\sigma > d/C$.

Conclusion

In the present work, we have used a modified FRAP setup to measure the diffusion coefficient of fluorescent nanoprobes, of sizes ranging between 1 and 100 nm, in Laponite glasses of concentrations from 1 to 3.4 wt %. A change of diffusive behavior is evidenced for probe sizes around a few tens of nanometers,

(50) Happel, J.; Brenner, H. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*; Kluwer: Norwell, MA, 1984.

(51) Joly, L. Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide: de la caractérisation expérimentale à l'équilibre aux conséquences sur la dynamique des systèmes chargés. Ph.D. Thesis, University of Lyon I, France, **2005**; p 71.

(52) Joly, L.; Ybert, C.; Bocquet, L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 046101.

(53) Saugey, A.; Joly, L.; Ybert, C.; Barrat, J.-L.; Bocquet, L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S4075.

(54) Brochard-Wyart, F.; de Gennes, P. G. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *1*, 93.

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

which corresponds to the typical distance between the disk of clay constituting the soft glass skeleton. Far below this value, the nanospheres migrate in the solvent showing little interaction with the Laponite, and their diffusion coefficient is the same as in pure solvent. Far above this value, the motion of the nanospheres is strongly hindered by the network of Laponite platelets, and their diffusion coefficient is seen to vanish. In between, increasing the probe size leads to a gradual increase of the hindrance of diffusive motion by Laponite platelets from free solvent diffusion down to experimentally undetectable motion. The diffusion coefficient measured for various probe sizes and Laponite concentrations are shown to be well accounted for when considering only a dependency on probe size to disk-to-disk distance ratio. This simple dependence promotes the picture of a homogeneous glass structure characterized by a well-defined interparticle distance, and indicates that the hindered diffusion originates in the hydrodynamic interaction between the probe and the Laponite glass structure. In particular, it shows that, in such a situation, the relationship between diffusivity and probe size results from the heterogeneous nature of the soft glass at the scale of the probe, which can be accounted for by a scale-dependent viscosity in line with results for polymers.[54]

Acknowledgment. We thank Jean-Louis Barrat for many interesting discussions and suggestions. We acknowledge support from the ANR, through the program "ANR Blanche" (Sllocdyn).

Publication Date (Web): September 16, 2009 | doi: 10.1021/la901244v

Bibliographie

[Abou et Gallet, 2004] Abou, B. et Gallet, F. (2004). Probing a nonequilibrium einstein relation in an aging colloidal glass. *Physical Review Letters*, 93(16):160603.

[Abou et coll., 2008] Abou, B., Gallet, F., Monceau, P. et Pottier, N. (2008). Generalized einstein relation in an aging colloidal glass. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 387(14):3410–3422.

[Axelrod et coll., 1976] Axelrod, D., Koppel, D. E., Schlessinger, J., Elson, E. et Webb, W. W. (1976). Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophysical Journal*, 16(9):1055–1069.

[Babu et coll., 2008] Babu, S., Gimel, J. C. et Nicolai, T. (2008). Tracer diffusion in colloidal gels. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(3):743–748.

[Barrat et Hansen, 2003] Barrat, J.-L. et Hansen, J.-P. (2003). *Basic concepts for simple and complex liquids*. Cambridge University Press.

[Barrat et Kob, 1999] Barrat, J. L. et Kob, W. (1999). Aging and the fluctuation dissipation ratio in a Lennard-Jones fluid. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(10A):A247–A252.

[Bellon, 2001] Bellon, L. (2001). *Vieillissement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Lyon.

[Bellon et Ciliberto, 2002] Bellon, L. et Ciliberto, S. (2002). Experimental study of the fluctuation dissipation relation during an aging process. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 168:325–335.

[Bellour et coll., 2003] Bellour, M., Knaebel, A., Harden, J. L., Lequeux, F. et Munch, J. P. (2003). Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions. *Physical Review E*, 67(3):031405.

[Berret et coll., 1994] Berret, J. F., Roux, D. C. et Porte, G. (1994). Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear. *Journal De Physique Ii*, 4(8):1261–1279.

[Berthier et Barrat, 2002] Berthier, L. et Barrat, J. L. (2002). Nonequilibrium dynamics and fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid. *Journal of Chemical Physics*, 116(14):6228–6242.

[Berthier et coll., 2005] Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J. P., Cipelletti, L., El Masri, D., L'Hote, D., Ladieu, F. et Pierno, M. (2005). Direct experimental

evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, 310:1797–1800.

[Bertola, 2009] BERTOLA, V. (2009). Wicking with a yield stress fluid. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(3):035107.

[Bonn et coll., 1999] BONN, D., KELLAY, H., TANAKA, H., WEGDAM, G. et MEUNIER, J. (1999). Laponite : What is the difference between a gel and a glass ? *Langmuir*, 15(22):7534–7536.

[Bonn et coll., 2002] BONN, D., TANASE, S., ABOU, B., TANAKA, H. et MEUNIER, J. (2002). Laponite : Aging and shear rejuvenation of a colloidal glass. *Physical Review Letters*, 89(1):015701.

[Bonnefont et coll., 2001] BONNEFONT, A., ARGOUL, F. et BAZANT, M. Z. (2001). Analysis of diffuse-layer effects on time-dependent interfacial kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2):52–61.

[Brochard-Wyart et de Gennes, 2000] BROCHARD-WYART, F. et de GENNES, P. G. (2000). Viscosity at small scales in polymer melts. *European Physical Journal E*, 1(1):93–97.

[Buisson, 2003] BUISSON, L. (2003). *Intermittence pendant le vieillissement et relation fluctuation-dissipation*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Lyon.

[Buisson et coll., 2003] BUISSON, L., BELLON, L. et CILIBERTO, S. (2003). Intermittency in ageing. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(11):S1163–S1179.

[Cicerone et Ediger, 1996] CICERONE, M. T. et EDIGER, M. D. (1996). Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl : Signature of spatially heterogeneous dynamics ? *Journal of Chemical Physics*, 104(18):7210–7218.

[Cipelletti et Ramos, 2005] CIPELLETTI, L. et RAMOS, L. (2005). Slow dynamics in glassy soft matter. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(6):R253–R285.

[Cocard et coll., 2000] COCARD, S., TASSIN, J. F. et NICOLAI, T. (2000). Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks. *Journal of Rheology*, 44(3):585–594.

[Coussot, 2007] COUSSOT, P. (2007). Rheophysics of pastes : a review of microscopic modelling approaches. *Soft Matter*, 3(5):528–540.

[Cugliandolo et coll., 1997] CUGLIANDOLO, L. F., KURCHAN, J. et PELITI, L. (1997). Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Physical Review E*, 55(4):3898–3914.

[Daoudi, 2003] DAOUDI, K. (2003). *Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope à l'étain obtenus par voie sol-gel*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1.

[de Gennes et coll., 2005] de GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F. et QUÉRÉ, D. (2005). *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin.

[Di Leonardo et coll., 2000] DI LEONARDO, R., ANGELANI, L., PARISI, G. et RUOCCO, G. (2000). Off-equilibrium effective temperature in monatomic lennard-jones glass. *Physical Review Letters*, 84(26):6054–6057.

[Dubash et Frigaard, 2007] DUBASH, N. et FRIGAARD, I. A. (2007). Propagation and stopping of air bubbles in carbopol solutions. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 142(1-3):123–134.

[Dufreche et coll., 2002] DUFRECHE, J. F., JARDAT, M., OLYNYK, T., BERNARD, O. et TURQ, P. (2002). Mutual diffusion coefficient of charged particles in the solvent-fixed frame of reference from brownian dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*, 117(8):3804–3810.

[Fielding et Sollich, 2002] FIELDING, S. et SOLLICH, P. (2002). Observable dependence of fluctuation-dissipation relations and effective temperatures. *Physical Review Letters*, 88(5):050603.

[Galliéro, 2003] GALLIÉRO, G. (2003). *Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-jones par dynamique moleculaire*. Thèse de doctorat, Université bordeaux I.

[Gibaud et coll., 2008] GIBAUD, T., BARENTIN, C. et MANNEVILLE, S. (2008). Influence of boundary conditions on yielding in a soft glassy material. *Physical Review Letters*, 101(25):258302.

[Goyon et coll., 2008] GOYON, J., COLIN, A., OVARLEZ, G., AJDARI, A. et BOCQUET, L. (2008). Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200):84–87.

[Granqvist et Hultaker, 2002] GRANQVIST, C. G. et HULTAKER, A. (2002). Transparent and conducting ito films : new developments and applications. *Thin Solid Films*, 411(1): PII S0040–6090(02)00163–3.

[Greinert et coll., 2006] GREINERT, N., WOOD, T. et BARTLETT, P. (2006). Measurement of effective temperatures in an aging colloidal glass. *Physical Review Letters*, 97(26):265702.

[Guyon et coll., 2001] GUYON, E., HULIN, J.-P. et PETIT, L. (2001). *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, CNRS Éditions.

[Happel et Brenner, 1983] HAPPEL, J. et BRENNER, H. (1983). *Low Reynolds number hydrodynamics*. Martinus Nijhoff Publishers, Kluwer.

[Henriksen et coll., 1996] HENRIKSEN, I., GREEN, K. L., SMART, J. D., SMISTAD, G. et KARLSEN, J. (1996). Bioadhesion of hydrated chitosans : An in vitro and in vivo study. *International Journal of Pharmaceutics*, 145(1-2):231–240.

[Herschel et Bulkley, 1926] HERSCHEL, W. H. et BULKLEY, R. (1926). Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4):291–300.

[Ianni et coll., 2008] IANNI, F., DI LEONARDO, R., GENTILINI, S. et RUOCCO, G. (2008). Shear-banding phenomena and dynamical behavior in a laponite suspension. *Physical Review E*, 77:031406.

[Isa et coll., 2007] ISA, L., BESSELING, R. et POON, W. C. K. (2007). Shear zones and wall slip in the capillary flow of concentrated colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 98(19):198305.

[Jabbari-Farouji et coll., 2007a] JABBARI-FAROUJI, S., MIZUNO, D., ATAKHORRAMI, M., MACKINTOSH, F. C., SCHMIDT, C. F., EISER, E., WEGDAM, G. H. et BONN, D. (2007a). Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal glass. *Physical Review Letters*, 98(10):108302.

[Jabbari-Farouji et coll., 2008] JABBARI-FAROUJI, S., MIZUNO, D., DERKS, D., WEGDAM, G. H., MACKINTOSH, F. C., SCHMIDT, C. F. et BONN, D. (2008). Effective temperatures from the fluctuation-dissipation measurements in soft glassy materials. *EPL*, 84(2):20006.

[Jabbari-Farouji et coll., 2007b] JABBARI-FAROUJI, S., WEGDAM, G. H. et BONN, D. (2007b). Gels and glasses in a single system : Evidence for an intricate free-energy landscape of glassy materials. *Physical Review Letters*, 99(6):065701.

[Joly, 2005] JOLY, L. (2005). *Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide : de la caractérisation expérimentale à l'équilibre aux conséquences sur la dynamique des systèmes chargés*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1.

[Joly et coll., 2006] JOLY, L., YBERT, C. et BOCQUET, L. (2006). Probing the nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces using thermal motion. *Physical Review Letters*, 96(4):046101.

[Jop et coll., 2009] JOP, P., GOMEZ-SOLANO, J. R., PETROSYAN, A. et CILIBERTO, S. (2009). Experimental study of out-of-equilibrium fluctuations in a colloidal suspension of laponite using optical traps. *Journal of Statistical Mechanics : Theory And Experiment*, page P04012.

[Jop et coll., 2007] JOP, P., PETROSYAN, A. et CILIBERTO, S. (2007). Comment on "measurement of effective temperatures in an aging colloidal glass". arXiv :0705.1421v1 [cond-mat.stat-mech].

[Kaviratna et coll., 1996] KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J. et SCHROEDER, P. A. (1996). Dielectric properties of smectite clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(12):1897–1906.

[Kroon et coll., 1996] KROON, M., WEGDAM, G. H. et SPRIK, R. (1996). Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles. *Physical Review E*, 54(6):6541–6550.

[Laponite] *http ://www.laponite.com*. Rockwood Additives, Southern Clay Products.

[Liu et Nagel, 1998] LIU, A. J. et NAGEL, S. R. (1998). Nonlinear dynamics - jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706):21–22.

[Maggi et coll., 2008] MAGGI, C., LEONARDO, R. D., DYRE, J. C. et RUOCCO, G. (2008). Generalized fluctuation-dissipation relation and effective temperature in off-equilibrium colloids. arXiv :0812.0740v2 [cond-mat.soft].

[Magnin et Piau, 1990] MAGNIN, A. et PIAU, J. M. (1990). Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids - study of an aqueous gel. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 36:85–108.

[Majumdar et Sood, 2008] MAJUMDAR, S. et SOOD, A. K. (2008). Nonequilibrium fluctuation relation for sheared micellar gel in a jammed state. *Physical Review Letters*, 101(7):078301.

[Michot et coll., 2006] MICHOT, L. J., BIHANNIC, I., MADDI, S., FUNARI, S. S., BARAVIAN, C., LEVITZ, P. et DAVIDSON, P. (2006). Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 103(44):16101–16104.

[Mongondry et coll., 2005] MONGONDRY, P., TASSIN, J. F. et NICOLAI, T. (2005). Revised state diagram of laponite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2):397–405.

[Mourchid et Levitz, 1998] MOURCHID, A. et LEVITZ, P. (1998). Long-term gelation of laponite aqueous dispersions. *Physical Review E*, 57(5):R4887–R4890.

[Nadal, 2002] NADAL, F. (2002). *Comportement collectif d'une assemblée de colloïdes au voisinage d'une électrode plane sous champ alternatif*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I.

[Nicolai et Cocard, 2001] NICOLAI, T. et COCARD, S. (2001). Dynamic light-scattering study of aggregating and gelling colloidal disks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1):51–57.

[Padding et Louis, 2008] PADDING, J. T. et LOUIS, A. A. (2008). Interplay between hydrodynamic and brownian fluctuations in sedimenting colloidal suspensions. *Physical Review E*, 77(1):011402.

[Petit et coll., 2009] PETIT, L., BARENTIN, C., COLOMBANI, J., YBERT, C. et BOCQUET, L. (2009). Size dependence of tracer diffusion in a laponite colloidal gel. *Langmuir*, 25(20):12048–12055.

[Phillips, 2000] PHILLIPS, R. J. (2000). A hydrodynamic model for hindered diffusion of proteins and micelles in hydrogels. *Biophysical Journal*, 79(6):3350–3353.

[Piau, 2007] PIAU, J. M. (2007). Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 144(1):1–29.

[Pluen et coll., 1999] PLUEN, A., NETTI, P. A., JAIN, R. K. et BERK, D. A. (1999). Diffusion of macromolecules in agarose gels : Comparison of linear and globular configurations. *Biophysical Journal*, 77(1):542–552.

[Ramsay, 1986] RAMSAY, J. D. F. (1986). Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions ; I. Rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2):441–447.

[Roberts et Barnes, 2001] ROBERTS, G. P. et BARNES, H. A. (2001). New measurements of the flow-curves for carbopol dispersions without slip artefacts. *Rheologica Acta*, 40(5):499–503.

[Rosta et Von Gunten, 1990] ROSTA, L. et VON GUNTEN, H. R. (1990). Light-scattering characterization of laponite sols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 134(2):397–406.

[Ruzicka et coll., 2004] RUZICKA, B., ZULIAN, L. et RUOCCO, G. (2004). Routes to gelation in a clay suspension. *Physical Review Letters*, 93(25):258301.

[Saugey et coll., 2005] SAUGEY, A., JOLY, L., YBERT, C., BARRAT, J. L. et BOCQUET, L. (2005). Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(49):S4075–S4090.

[Schaeffer et coll., 2008] SCHAEFFER, N., TAN, B., DICKINSON, C., ROSSEINSKY, M. J., LAROMAINE, A., MCCOMB, D. W., STEVENS, M. M., WANG, Y. Q., PETIT, L., BARENTIN, C., SPILLER, D. G., COOPER, A. I. et LEVY, R. (2008). Fluorescent or not ?

size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1-1.7 nm size range. *Chemical Communications*, 34(34):3986–3988.

[Schnurr et coll., 1997] SCHNURR, B., GITTES, F., MACKINTOSH, F. C. et SCHMIDT, C. F. (1997). Determining microscopic viscoelasticity in flexible and semiflexible polymer networks from thermal fluctuations. *Macromolecules*, 30(25):7781–7792.

[Stokes et Frith, 2008] STOKES, J. R. et FRITH, W. J. (2008). Rheology of gelling and yielding soft matter systems. *Soft Matter*, 4(6):1133–1140.

[Strachan et coll., 2006] STRACHAN, D. R., KALUR, G. C. et RAGHAVAN, S. R. (2006). Size-dependent diffusion in an aging colloidal glass. *Physical Review E*, 73(4):041509.

[Takeuchi et coll., 2001] TAKEUCHI, H., YAMAMOTO, H. et KAWASHIMA, Y. (2001). Mucoadhesive nanoparticulate systems for peptide drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47(1):39–54.

[Tanaka et coll., 2004] TANAKA, H., MEUNIER, J. et BONN, D. (2004). Nonergodic states of charged colloidal suspensions : Repulsive and attractive glasses and gels. *Physical Review E*, 69(3):031404.

[Thompson et Butterworth, 1992] THOMPSON, D. W. et BUTTERWORTH, J. T. (1992). The nature of laponite and its aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(1):236–243.

[Tool, 1946] TOOL, A. Q. (1946). Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society*, 29(9):240–253.

[Varnik et coll., 2003] VARNIK, F., BOCQUET, L., BARRAT, J. L. et BERTHIER, L. (2003). Shear localization in a model glass. *Physical Review Letters*, 90(9):095702.

[Wang et coll., 2008] WANG, P., SONG, C., BRISCOE, C. et MAKSE, H. A. (2008). Particle dynamics and effective temperature of jammed granular matter in a slowly sheared three-dimensional couette cell. *Physical Review E*, 77(6):061309.

[Weeks et Weitz, 2002] WEEKS, E. R. et WEITZ, D. A. (2002). Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition. *Physical Review Letters*, 89(9):095704.

[Wilhelm, 2008] WILHELM, C. (2008). Out-of-equilibrium microrheology inside living cells. *Physical Review Letters*, 101(2):028101.

[Willenbacher, 1996] WILLENBACHER, N. (1996). Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of laponite rd. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182(2):501–510.

[Wong et coll., 2004] WONG, I. Y., GARDEL, M. L., REICHMAN, D. R., WEEKS, E. R., VALENTINE, M. T., BAUSCH, A. R. et WEITZ, D. A. (2004). Anomalous diffusion probes microstructure dynamics of entangled f-actin networks. *Physical Review Letters*, 92(17):178101.

Processus dynamiques au sein de matériaux vitreux mous

Résumé

Ce travail propose une étude expérimentale visant à caractériser les processus dynamiques se produisant au sein de matériaux vitreux mous.

La première partie présente des mesures de diffusion de traceurs nanométriques dans la Laponite (une suspension colloïdale) obtenues par une méthode de recouvrement de fluorescence (FRAP). Cette étude montre que la diffusion varie avec la concentration de Laponite et la taille du traceur. Un modèle hydrodynamique de diffusion confinée permet de décrire quantitativement les données expérimentales.

Une deuxième partie concerne l'étude expérimentale du vieillissement de matériaux vitreux. Nous testons en pratique le concept théorique de température effective. Celle-ci est obtenue grâce à la technique de FRAP par la mesure simultanée de la diffusion et la convection de sondes fluorescentes dans la Laponite en cours de prise. Contrairement à certaines mesures de la littérature, le système est bien gouverné par la température ambiante.

Nous présentons ensuite une étude visant à caractériser le comportement de la Laponite cisaillée. Nous avons pour cela mis au point un dispositif permettant d'appliquer un champ électrique au système, et ainsi créer des déformations locales. L'effet obtenu s'est révélé trop faible, avec d'assez grandes incertitudes (probablement liées à la complexité du système), pour être considéré comme significatif.

Enfin, nous avons étudié les propriétés du Carbopol, un fluide à seuil, en mesurant sa dynamique d'ascension par capillarité. La rugosité de surface des capillaires influe énormément sur la montée du fluide. Nous montrons aussi que l'ascension est pilotée par la rhéologie du système, notamment par le seuil d'écoulement.

Mots-clés : *milieux vitreux mous, contrainte seuil, diffusion, température effective, ascension capillaire, Laponite, Carbopol*

Dynamic processes at play within soft glassy materials

Abstract

This work is based on an experimental analysis of the dynamical processes which occur within soft glassy materials.

The first part provides measurement results of nanotracers diffusion in Laponite (a colloidal suspension) obtained by a method of fluorescence recovery (FRAP). This study shows that the diffusion is affected by the concentration of Laponite as well as the size of the tracer. A hydrodynamic model with confined diffusion allows a quantitative description of the experimental data.

In a second part, an experimental study is carried out, dealing with the aging processes of glassy materials. The theoretical concept of effective temperature is probed experimentally. The effective temperature is determined using the technique of FRAP, by simultaneously measuring diffusion and convection of fluorescent probes within the aging Laponite. Contrary to some measurements found in literature, results show that the system is controlled by the bath temperature.

The following study then aims at characterizing the behavior of the sheared Laponite : an experimental device is developed in this perspective, by applying an electric field to the system and thus creating local deformations. However, the observed effect appears to be too low, with relatively large uncertainties (probably linked to the complexity of the system), which impede on the significance of our results.

Finally, the properties of Carbopol, a yield stress fluid, are analyzed by measuring the dynamics of capillary rise. It is shown that the surface roughness of capillary strongly affects the rise of the fluid and that the latter is controlled by the rheology of the system, and more specifically by the yield stress value.

Key-Words: *soft glassy materials, yield stress, diffusion, effective temperature, capillary rise, Laponite, Carbopol*

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Domaine Scientifique de la Doua, Bâtiment Léon Brillouin

43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France