HAL
open science

Viscosité de l'eau surfondue

Amine Dehaoui

To cite this version:

Amine Dehaoui. Viscosité de l'eau surfondue. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10172 . tel-01287202

HAL Id: tel-01287202

https://theses.hal.science/tel-01287202v1

Submitted on 12 Mar 2016

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE
l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

Spécialité

Physique

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon

Présentée par

Amine DEHAOUI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

Sujet de la thèse :

Viscosité de l'eau surfondue

soutenue le 16 octobre 2015

devant le jury composé de :

Mme Livia BOVE	Rapporteur
M. Luca CIPELLETTI	Rapporteur
M. Mikhail ANISIMOV	Président du jury
M. Frédéric CAUPIN	Directeur de thèse
M. Bruno ISSENMANN	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Bruno Issenmann et Frédéric Caupin pour leurs encadrements et leurs soutiens durant ces trois années de thèse. Bruno a été tout particulièrement présent et à l'écoute lors de mes nombreuses péripéties scientifiques, et tout particulièrement lors de mon initiation à Matlab. Je les remercie aussi pour leurs nombreuses lectures et corrections de ce manuscrit (merci Bruno pour la correction des fautes d'orthographe). La grande rigueur scientifique de Frédéric m'a permis de border mon infinie dispersion. Je remercie aussi l'ERC pour son financement.

Je remercie les rapporteurs Livia Bove et Luca Cipelleti pour leurs lectures et corrections de mon manuscrit.
Merci à Franck pour sa disponibilité et son savoir-faire. Je remercie Lokhendra pour nos discussions et ses bonnes blagues. Merci à Nicolas pour ses sages conseils et pour ses discussions passionnantes sur Spinoza.

Un grand merci à ma femme qui est la dune de sable sur laquelle on s'appuie sans se blesser. Merci pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles et pour m'avoir suivi dans mes folles aventures. Merci à ma Nourette qui est la lumière de ma vie. Merci à Hnounou et Rahimoumou qui sont miséricorde et tendresse. Merci à ma maman qui est la terre qui ma porté et me porte toujours. Merci à mon frère Tarek qui me casse toujours un peu la tête mais c'est aussi pour cela qu'on l'aime tant. Merci à mon père qui est la raison qui oriente et apaise. Merci indéfiniment à ma belle mère pour son aide pour les bébés. Merci à Mehdi, Ayoub et Fouad. Merci à ma tante Fathia et à tonton camion.

Ca fait du bien de dire merci.

Encore merci à Celui qu'on oubli trop souvent.

Table des matières

1 Vue sur l'eau **5**
1.1 L'eau dans tous ses états 5
1.1.1 L'eau surfondue 5
1.1.2 Les anomalies de l'eau 8
1.2 La transition liquide-liquide 11
1.3 De la viscosité à la transition liquide-liquide 12
1.3.1 La relation de Stokes-Einstein comme une sonde du point critique 12
1.3.2 Les hétérogénéités dynamiques 14
1.3.3 Le cas de l'eau 15
1.3.4 La violation de Stokes-Einstein : homogène ou hétérogène ? . . . 19
1.4 Aspect structural de l'eau surfondue 20
1.5 Tour d'horizon des mesures de viscosité et de coefficient d'auto-diffusion de l'eau surfondue 23
1.5.1 La viscosité 23
1.5.2 Le coefficient d'auto-diffusion 24
1.5.3 Le temps de relaxation rotationnel 26

2 Présentation de l'expérience **27**
2.1 Principe de base : Le mouvement Brownien 27
2.2 Méthode de mesure : la DDM 28
2.3 Conditions d'application et avantages de la DDM 33

3 Vers la mesure **34**
3.1 Description de l'expérience 34
3.2 Paramètres influençant la mesure 37
3.2.1 Aspects optiques 37
3.2.2 Calibration en température 41
3.2.3 Effets du scellage 47
3.2.4 Les particules 48
3.3 La surfusion 58
3.4 Protocole pour la mesure de la viscosité dans le D_2O 59

4 Résultats et analyses **61**
4.1 Viscosité de l'eau jusqu'à -34°C 61
4.1.1 Présentation des différentes configurations 61
4.1.2 Facteur correctif et rayon hydrodynamique 62
4.1.3 Valeurs de viscosités 62

4.1.4 Estimation de la barre d'erreur 62
4.2 Comparaison avec les valeurs de viscosités de la littérature 65
4.3 Explication de l'écart entre nos données et celles d'Osipov[1] 67
4.4 Viscosité de D_2O jusqu'à -25°C 69
4.4.1 Les différentes configurations 69
4.4.2 facteur correctif et rayon hydrodynamique 70
4.5 Différents fits de $\eta(T)$ 72
4.5.1 Loi d'Arrhenius 72
4.5.2 VFT 74
4.5.3 Test du fit de Speedy-Angel 75
4.5.4 Modèle à deux états 75
4.5.5 Discussions 77
4.6 De H_2O à D_2O : le modèle de Robinson et al[2] 78
4.7 La violation de la relation de Stokes-Einstein(SE) 81
4.8 La violation de la relation de Stokes-Einstein-Debye(SED) 82
4.9 SE et SED fractionnaires 84
4.10 Le modèle de Sposito 85
4.11 Discussions autour de SE et SED 88

5 Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions 90
5.1 Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions par DDM 90
5.1.1 Dispositif expérimental 90
5.1.2 Protocoles du montage 93
5.1.3 Problèmes expérimentaux 95
5.2 Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions par écoulement de Poiseuille 96
5.2.1 Principe de l'expérience 97
5.2.2 Écoulement de Poiseuille 98
5.2.3 Aperçu des résultats obtenus 101

Conclusion 103

A Valeurs brutes de viscosité de l'eau légère. 105

B Valeurs brutes de viscosité de l'eau lourde. 108

Chapitre 1

Vue sur l'eau

"*On peut vivre sans or, mais on ne peut pas vivre sans eau, et on ne peut pas vivre sans ceux qu'on aime*"
— Kirikou

1.1 L'eau dans tous ses états

L'eau, ce liquide sans couleur ni odeur mais qui pourtant donne vie à toutes sortes de créatures aux formes et couleurs variées. Ce liquide qui se dévoile extérieurement mais qui intimement demeure obscur. L'origine de son intérêt est évidente, il s'agit du liquide le plus abondant sur cette Terre. En effet, la quantité d'eau estimée dans le monde est d'environ 1.4 milliards de km^3. Elle recouvre 72% de la surface de la Terre. De plus, elle est présente en chacun de nous puisqu'elle compose environ 70% de notre corps. Il reste cependant encore beaucoup de zones d'ombre.

1.1.1 L'eau surfondue

L'eau existe sous de nombreuses formes : liquide, gazeuse, solide. Au sein même de la phase solide on dénombre 13 formes différentes(cf fig 1.1), Ih, I_c, forme orthorombique, hexagonale... certaines sont stables, comme la glace Ih, d'autres sont métastables comme la forme orthorombique.

Considérons de l'eau liquide à pression atmosphérique, si on baisse la température en dessous de 0°C, selon la fig 1.1 on s'attend à obtenir de la glace Ih. Il s'avère que l'eau peut rester liquide jusqu'à -47°C [4]. On appelle cet état de l'eau surfondue. Il s'agit d'un état métastable. Cet état est présent dans beaucoup de situations naturelles et même artificielles.

Certains nuages sont formés de gouttes d'eau surfondues. Quand un avion traverse un tel nuage, il perturbe ces gouttelettes qui sont dans un état métastable ; elles cristallisent alors en masse sur les ailes fig 1.2, et alourdissent l'engin. Le phénomène a déjà provoqué le crash de plusieurs avions de ligne (pour éviter ce genre d'accident, on fait passer les appareils sous une douche d'antigel). Les microcavités des roches contiennent aussi de l'eau surfondue qui reste liquide même quand la température atteint –20, voire –30 °C. Étant donné que l'eau est dans un état métastable, il suffit d'une petite perturbation pour revenir un état stable, c'est-à-dire de la glace. On appelle nucléation ce passage soudain de l'état surfondue à la glace. On distingue alors deux types de nucléation : une **nucléation hétérogène** qui a pour origine une impureté ou une perturbation

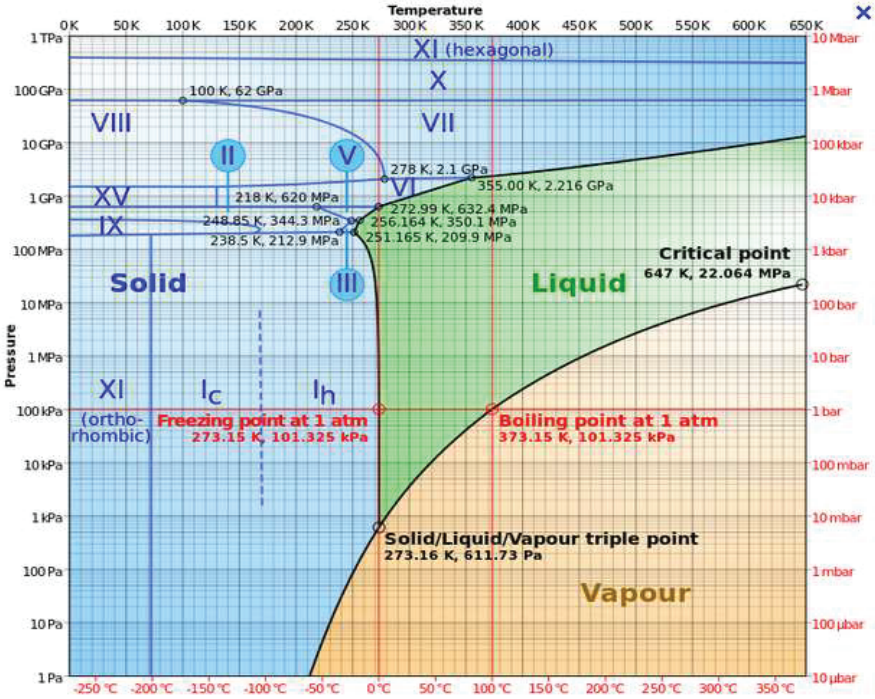

FIGURE 1.1 – Diagramme de phase de l'eau(non complet), présentant les phases liquides, gazeuses et les différentes formes de glace.[3]

FIGURE 1.2 – Image d'un avion dont les ailes sont recouvertes de glace suite à la nucléation de l'eau surfondue.[5]

extérieure. Une autre appelée : **nucléation homogène** qui consiste en l'apparition aléatoire d'un noyau de glace qui se propage à tout le reste du liquide.

Il est intéressant de signaler qu'il existe encore un autre état de l'eau appelé "glassy water" ou état vitreux. Cet état est obtenu en baissant la température très vite ($\approx 10^6 K/s$), ce qui permet d'éviter la nucléation, on obtient ainsi un verre structural qui est caractérisé par une viscosité très élevée, de l'ordre de $10^{12} Pa.s$. On suppose que l'immense majorité de l'eau présente dans l'univers est de l'eau sous forme vitreuse.

On peut présenter un nouveau diagramme de phase cf fig 1.3[6] de façon synthétique qui met en évidence tous les états stables et métastables de l'eau.

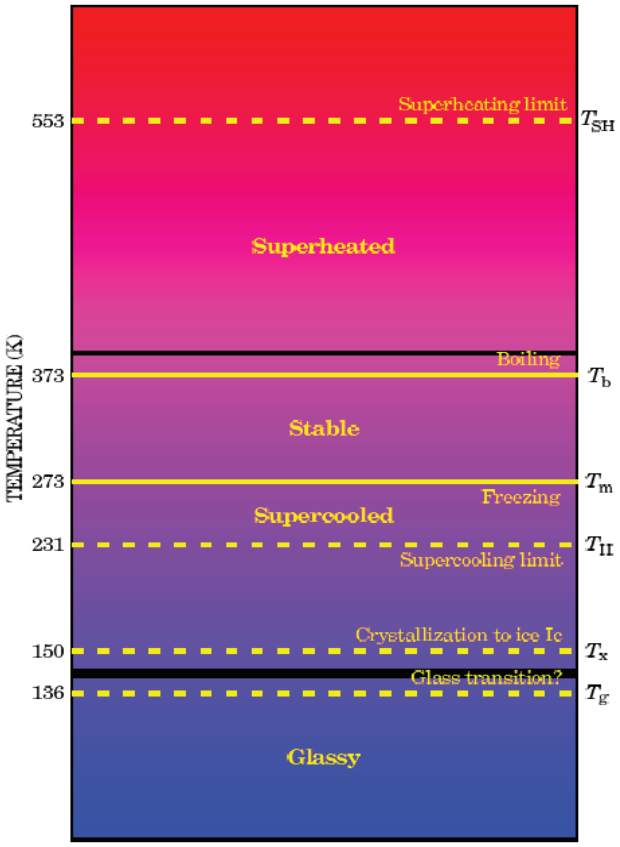

FIGURE 1.3 – Diagramme de phases de l'eau présentant les phases liquides, gazeuse, et verre. De même que les états surfondu et surchauffé. T_{SH}, T_H sont respectivement les températures limites de sur-chauffage et de nucléation homogène et T_g la température de transition vitreuse.[6]

On voit fig 1.3 que la plage de températures sur laquelle on peut obtenir de l'eau liquide(métastable) est trois fois plus grande que celle où l'eau liquide est stable. En effet, l'eau liquide peut exister de façon métastable métastable 47°C en-dessous de 0°C (c'est l'eau surfondue) et à plus de 200°C au-dessus la température d'ébullition(c'est l'eau surchauffée)[7].

1.1.2 Les anomalies de l'eau

Anomalies thermodynamiques

Malgré son omniprésence, beaucoup de ses caractéristiques sont contre-intuitives. L'exemple le plus connu est bien sûr le maximum de densité à 4°C alors que pour un liquide normal la densité ne fait qu'augmenter en baissant la température. Un autre exemple peut-être moins frappant, est celui de l'augmentation de la compressibilité isotherme χ_T de l'eau en baissant la température tandis que pour un liquide normal elle ne fait que diminuer. En effet, intuitivement on imagine qu'il est d'autant plus difficile de comprimer un liquide lorsqu'on baisse sa température.

On peut citer d'autres exemples que l'on retrouve assez souvent dans la littérature [8] comme la capacité calorifique isobare C_p, qui, dans le cas de l'eau, augmente en baissant la température alors qu'elle diminue pour un liquide normal. Le coefficient de dilatation α qui pour l'eau devient négatif en-dessous de 4°C (cf figure 1.4) tandis que pour un liquide normal reste positif. On peut remarquer que la dépendance de α s'obtient à partir de celle de ρ puisqu'on a $\alpha = -\frac{1}{\rho}.(\frac{\partial \rho}{\partial T})_P$. On observe que ces anomalies sont d'autant plus prononcées dans l'eau surfondue.

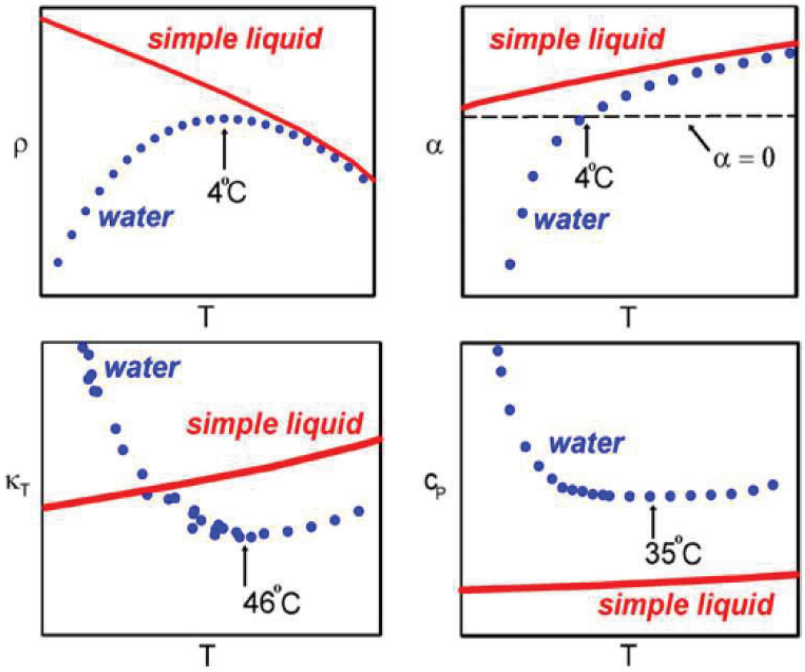

FIGURE 1.4 – Dépendance en température de la masse volumique ρ, de la compressibilité isotherme χ_T, du coefficient de dilatation α, et de la capacité calorifique isobare C_p. [8]

Il est intéressant de relier ces coefficients thermodynamiques aux fluctuations de volume et d'entropie. On a :

$$\left\langle (\delta V)^2 \right\rangle = V.k_B.T.\chi_T \tag{1.1}$$

$$\left\langle (\delta S)^2 \right\rangle = N.k_B.C_p \tag{1.2}$$

$$\langle \delta S.\delta V \rangle = V.k_B.T.\alpha \tag{1.3}$$

où V et N sont respectivement le volume et le nombre de molécules.
Pour la plupart des liquides, les fluctuations de volume et d'entropie diminuent lorsqu'on baisse la température. Cependant, dans le cas de l'eau, χ_T et C_p augmentent en diminuant T, d'où une augmentation des fluctuations de l'entropie et du volume. De plus, dans la plupart des liquides, les fluctuations d'entropie et de volume sont corrélées. Une fluctuation de $\delta V > 0$ entraine une fluctuation de $\delta S > 0$. Ceci n'est pas le cas pour l'eau comme le montre la dépendance de α en fonction de T qui devient négative en-dessous de 4°C. Cette anti-corrélation entre les fluctuations de volume et d'entropie a pour origine les **liaisons hydrogènes**. Dans l'eau, les liaisons hydrogènes favorisent une structure tétraédrique. Dans le cas de la glace, le réseau tétraédrique est permanent tandis que pour l'eau liquide ce réseau est local et changeant, les liaisons se font et se défont environ toutes les $10^{-12}s$. Les zones dans lesquelles il y a des réseaux tétraédriques possèdent un volume plus grand que la moyenne (d'où un maximum de densité à 4°C). On a donc une augmentation de l'ordre tétraédrique en baissant la température. Cependant, l'entropie ne peut que diminuer en baissant la température, en vertu de $C_p = T.(\frac{\partial S}{\partial T})_P > 0$. Ainsi, l'anti-corrélation entre la fluctuation de l'entropie et du volume est due à la présence des liaisons hydrogènes.

Anomalies dynamiques

Une autre anomalie de l'eau qui n'est pas thermodynamique mais qui permet de comprendre l'influence des liaisons hydrogènes concerne la viscosité.
Sur la fig 1.5 on constate que la viscosité diminue puis remonte lorsque la pression augmente, la viscosité minimale se produisant autour de $1kbar$ quelle que soit la température. Cette diminution de la viscosité en augmentant la pression est contraire à l'intuition. Dans la plupart des liquides, la viscosité augmente avec la pression. Dans le cas de l'eau, une augmentation en pression a pour effet de "rompre" des liaisons hydrogènes et donc la structure tétraédrique, ce qui a pour effet de fluidifier l'eau. Lorsque la plupart des liaisons hydrogènes sont rompues, l'eau se comporte de nouveau comme un fluide normal.

Une autre anomalie dynamique concerne le coefficient d'auto-diffusion. On peut voir sur la fig 1.6 le coefficient d'auto-diffusion en fonction de la pression pour différentes températures. On constate que pour des températures comprises entre 273 et 238K il y a un intervalle de pression (0-200Mpa) pour lequel le coefficient d'auto-diffusion augmente. Encore une fois ceci est contre-intuitif puisqu'on s'attend à ce que le coefficient d'auto-diffusion diminue en augmentant la pression. Et ceci pour la même raison que pour la viscosité, à savoir que la pression a tendance à "frustrer" le mouvement des molécules et donc de diminuer le coefficient d'auto-diffusion. L'explication pour le coefficient d'auto-diffusion est la même que pour la viscosité.

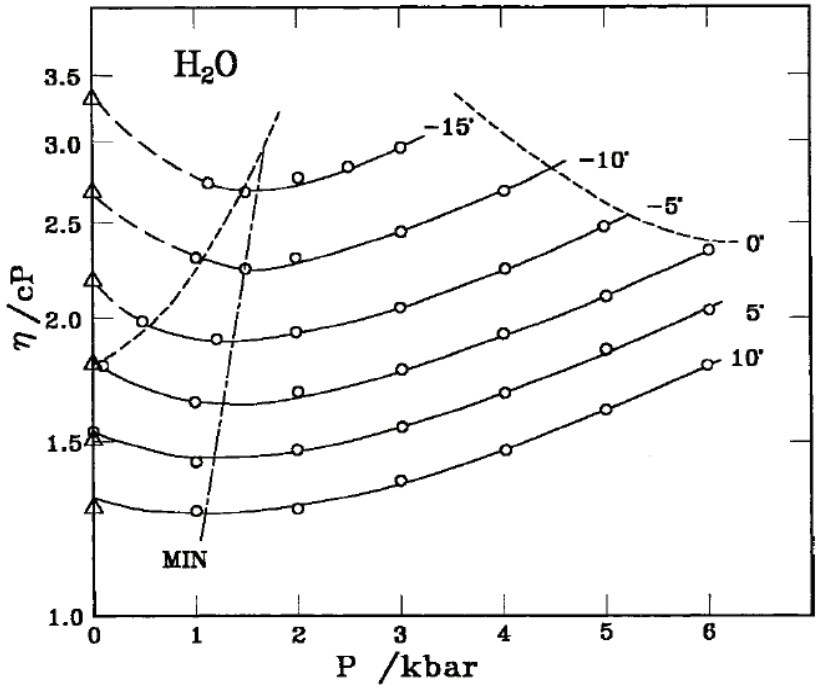

FIGURE 1.5 – Viscosité (mesurée) en fonction de la pression à différentes températures.[8]

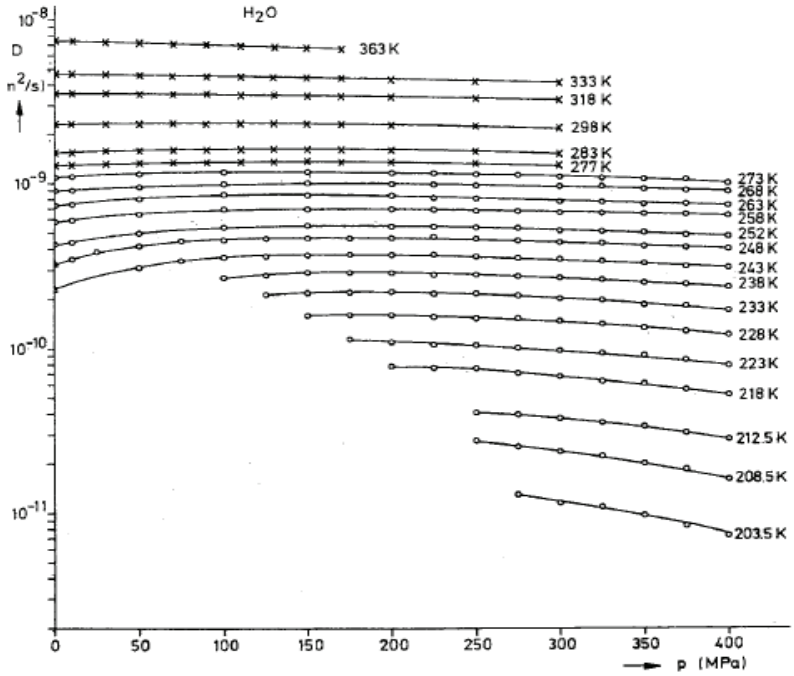

FIGURE 1.6 – Coefficient d'auto-diffusion (mesuré) en fonction de la pression à différentes températures.[8]

1.2 La transition liquide-liquide

Afin d'expliquer la variation anormale de certaines grandeurs thermodynamiques, il a été proposé [9] l'existence d'un deuxième point critique cf fig1.7. En effet, on sait que pour la transition liquide-vapeur, χ_T et C_p divergent au niveau du point critique. Par analogie, il est possible de conjecturer l'existence d'un point critique à basse température étant donnée la forte augmentation de χ_T et C_p dans l'eau surfondue. Ce point critique se trouverait au bout d'une ligne de coexistence entre une **phase liquide à haute densité(LDL en anglais) et une phase liquide basse densité (HDL en anglais)** (cf fig1.7[6]). Cette transition liquide-liquide serait une transition du premier ordre.

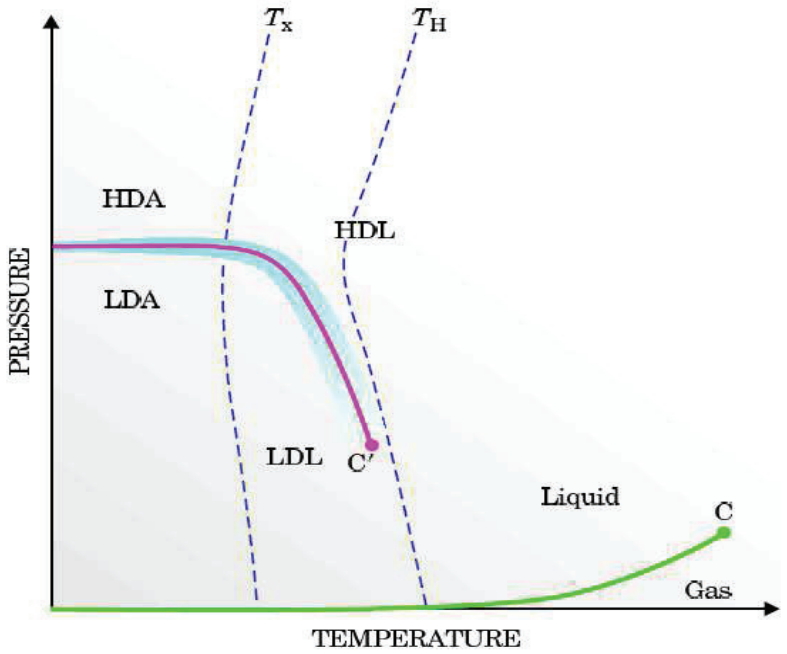

FIGURE 1.7 – Diagramme de phase de l'eau incluant l'hypothèse d'une transition liquide-liquide(entre LDL et HDL) et son point critique C'. T_H et T_X sont respectivement les températures de nucléation homogène et de cristallisation sous forme de glace I_c de l'eau vitreuse subissant un réchauffement. [6]

Pour la transition liquide-gaz, au-delà du point critique gaz et liquide sont indiscernables. De la même façon, au-delà du point critique liquide-liquide, il est impossible de discerner la phase haute densité de la phase basse densité. Comme on peut le voir sur la fig 1.7, à plus haute pression et plus basse température la ligne de coexistence liquide-liquide se prolonge en tant que ligne de transition entre la phase high-density amorphous ice (HDA) et la phase low-density amourphous ice (LDA). Ces deux nouvelles phases sont deux formes d'eau vitreuses (glassy water). On peut obtenir de l'eau vitreuse en déposant un substrat d'eau très fin sur une plaque très froide (entre 10 et 120K). En 1984, Osamu et Mishima [10] ont comprimé de la glace ordinaire(Ih) à 77K à une pression de 11 kbar et ont obtenu de l'eau vitreuse HDA. Ensuite, en diminuant la pression et en chauffant à 120K on obtient de l'eau vitreuse sous la forme LDA. Il est donc possible de passer de l'état HDA à LDA et réciproquement. Ainsi, selon l'hypothèse de la transition liquide-liquide, la transition entre LDA et HDA est une

manifestation de la transition entre LDL et HDL mais à plus basse température. Les formes HDA et LDA ne seraient que les formes vitreuses de HDL et LDL.
Cependant, il est très difficile de valider l'hypothèse de la transition liquide-liquide car comme on peut le voir fig 1.7, le point critique C' se trouverait derrière la ligne de nucléation homogène. Le liquide est instable dans cette zone. En effet, la zone entre les lignes délimitées par T_H et T_X est appelée "No man's land". Comme nous l'avons dit plus haut, il est toutefois possible d'éviter la nucléation si le temps d'observation est très petit devant le temps de nucléation d'un nucléus de glace $\tau_{obs} << \tau_{nucl}$. Si l'on veut passer sous la température T_H sans cristalliser, il faut donc refroidir l'eau extrêmement vite.

1.3 De la viscosité à la transition liquide-liquide

1.3.1 La relation de Stokes-Einstein comme une sonde du point critique

Nous avons vu précédemment que l'existence d'un point critique liquide-liquide avait été proposée pour expliquer l'origine des anomalies thermodynamiques de l'eau. Mais qu'en est-il des anomalies dynamiques ? Kumar et al [11] ont proposé un lien au travers de la relation de Stokes Einstein (SE). Cette relation relie le coefficient de diffusion d'une particule mésoscopique à la viscosité du fluide porteur. Bien que cette relation soit généralement utilisée pour des particules brownienne l'expérience montre qu'il est possible de l'étendre aux molécules. On utilise dans ce cas le coefficient d'auto-diffusion qui peut être mesuré par RMN. La relation de Stokes-Einstein s'écrit de la façon suivante :

$$\eta = \frac{k_B.T}{6\pi.a.D_a} \tag{1.4}$$

avec a la taille de la molécule, η la viscosité du fluide, D_a le coefficient d'auto-diffusion. On doit donc avoir :

$$\frac{\eta.D_a}{T} = cst \tag{1.5}$$

Ainsi si on trace $\frac{\eta.D_a}{T}$ en fonction de la température on doit avoir une constante. Sur la fig 1.8[12] on peut voir la relation de SE pour différents fluides organiques.

On constate que l'on a de manière systématique un début de violation de SE entre 1.2 et $1.4T_g$. Pour le cas de l'eau les mesures de viscosité de [13], [14] et du coefficient d'auto-diffusion de [15] et de [16] montre (fig 1.9) que l'on a violation de SE à partir de $2.6T_g$ ce qui est très loin de T_g par rapport aux autres liquides. Une explication de cette violation de SE si loin de T_g est justement l'existence de ce point critique et de cette ligne de transition liquide-liquide. La température critique serait plus haute que celle de transition vitreuse. Ainsi, de la même manière que la violation de SE commence en s'approchant près de T_g pour les autres liquides, la violation de SE commencerait en s'approchant du point critique dans le cas de l'eau.

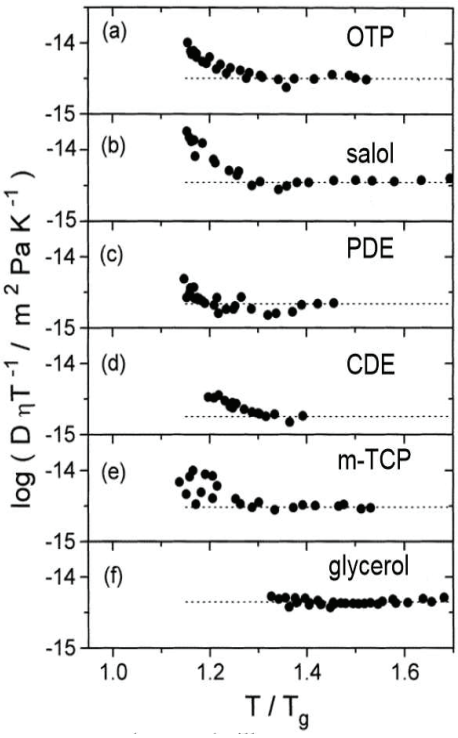

FIGURE 1.8 – $Log(\frac{\eta.D}{T})$ en fonction de T/T_g pour différents liquides organiques comme le OTP, le glycerol...T_g est la température de transition vitreuse. [12]

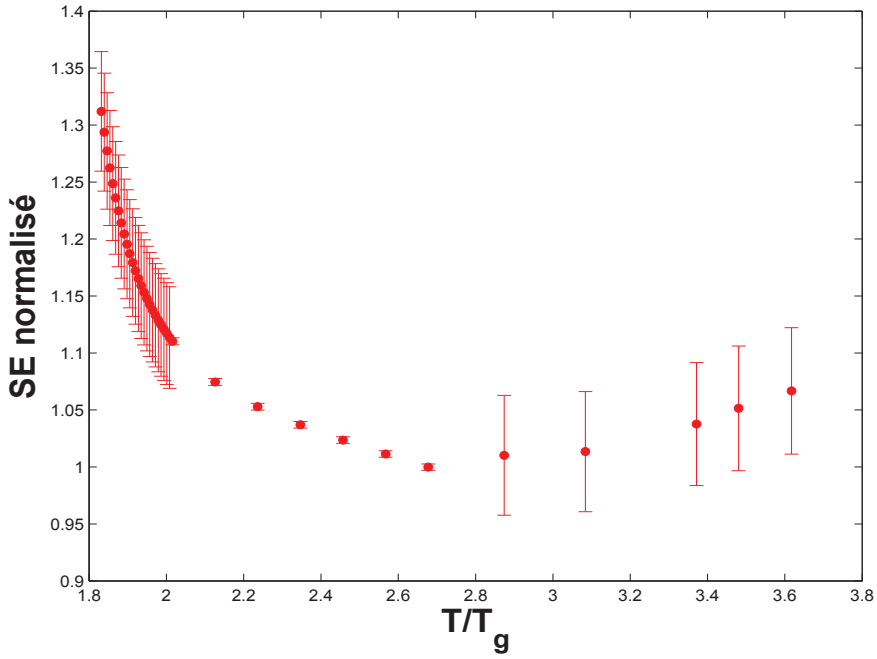

FIGURE 1.9 – $\frac{\eta.D_a}{T}$ en fonction de T/T_g pour l'eau avec $T_g = 136K$ la viscosité est tirée de [13] et de [14], le coefficient d'auto-diffusion est tiré de [15] et de [16].

1.3.2 Les hétérogénéités dynamiques

Présentation générale

Bien que l'hypothèse du point critique permette d'indiquer pourquoi il y a violation de SE si loin de T_g, elle ne permet pas de comprendre le mécanisme responsable de cette violation. Une explication est donnée par la présence **d'hétérogénéités dynamiques**. Initialement, cette notion d'hétérogénéités dynamiques a été utilisée pour les verres structuraux afin d'expliquer certains aspects de la transition vitreuse.
Les hétérogénéités dynamiques consistent en des domaines de réarrangements coopératifs dynamiques de quelques molécules corrélées qui possèdent le même temps de relaxation. On a donc des paquets de molécules corrélées rapides et des paquets lents. Par ailleurs, du fait de l'ergodicité du système, les zones rapides deviennent lentes et inversement. De plus, la taille des domaines de particules corrélées augmenterait en s'approchant de la température de transition vitreuse. Il y a donc de plus en plus de molécules corrélées lorsqu'on s'approche de T_g. On peut voir sur la fig 1.10 une simulation [17] de déplacements de particules d'un liquide surfondu. On constate que l'on a des domaines de particules rapides et d'autres lentes.

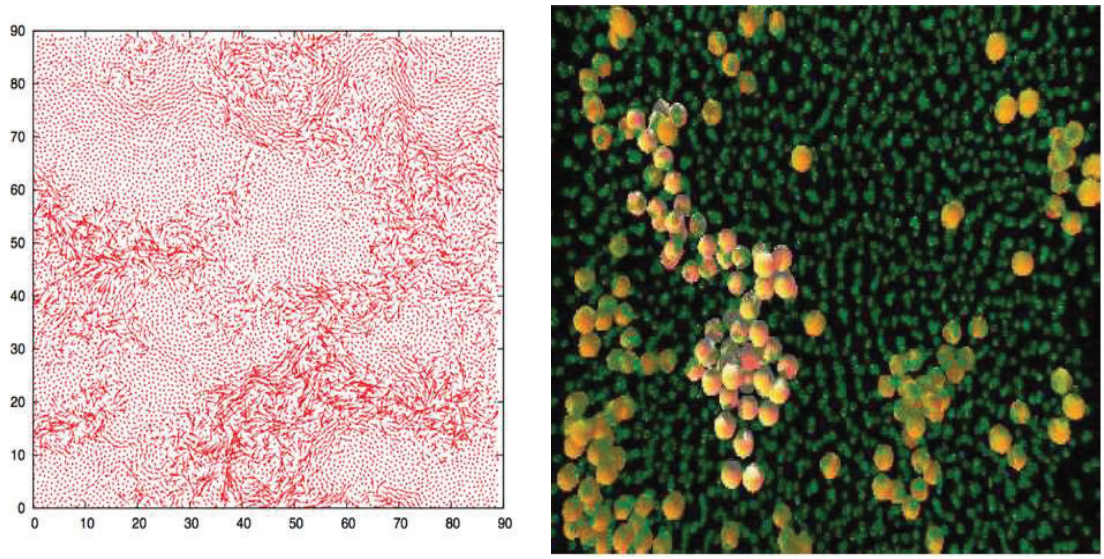

FIGURE 1.10 – (A gauche) Simulation de déplacement de particules d'un liquide surfondu[17]. L'interaction est du type Lennard-Jones. Les flèches représentent le déplacement de chaque particule durant un temps comparable au temps de relaxation. (A droite) Images de spectroscopie confocale d'une solution colloïdale dans l'état surfondu [18]. Les 5 % de particules les plus rapides, sont grossies et représentées en orange [18].

Il est intéressant de faire remarquer que la notion d'hétérogénéités dynamiques a été étendue à de nombreux domaines comme les polymères, les colloïdes, les milieux granulaires... Sur la fig 1.10, on voit une image de particules colloïdales [18] dans l'état vitreux. Les particules les plus rapides sont représentées en orange. On voit clairement des domaines de particules rapides et d'autres de particules plus lentes.

Le mécanisme de violation de SE

Après avoir identifié la source éventuelle de la violation de SE essayons d'expliquer avec un modèle basique en quoi la présence des hétérogénéités dynamiques implique une violation de SE.

On trouve l'explication suivante dans [19] :

Supposons que localement les relations de Stokes-Einstein et Stokes-Einstein-Debye soient vérifiées. On a donc localement $D_t \propto 1/\eta$ et $_r \propto 1/\eta$ avec D_t et D_r qui sont respectivement les coefficients de diffusion translationnel et rotationnel. On peut supposer que : $D_r \propto 1/\tau_r$ où τ_r est le temps de relaxation rotationnel. On a donc $D_t \propto 1/\tau_r$. Dans une expérience on mesure des moyennes spatiales c'est-à-dire :

$$< D_t > \propto \left\langle \frac{1}{\tau_r} \right\rangle \tag{1.6}$$

Si la distribution spatiale des τ_r est large et que cette largeur dépend de la température, $\langle \tau_r \rangle$ et $\langle 1/\tau_r \rangle$ auront une dépendance en température différente. Autrement dit, il y aura un découplage entre $< D_t >$ et $< \tau_r >$. De plus, on suppose que la dépendance de τ_r est la même que celle de τ_α, or on sait qu' $\eta \propto \tau_{alpha}$. On obtient donc le résultat qu'il ya un découplage entre D_t et η.

D'autres explications de la violation de SE sont possibles, comme le récapitule [20] :

1.) Les particules lentes et rapides violent la relation SE simultanément.
2.)Les particules lentes obéissent à SE et les rapides violent SE.
3.) Les particules rapides et lentes obéissent à SE mais la considération du temps de relaxation et du coefficient de diffusion nous conduit à une violation de SE (cf l'explication au-dessus).
4.)Les particules lentes violent SE mais pas les rapides.

Des simulations utilisant un modèle de verre structural surfondu montrent par simulations de dynamique moléculaire [20] que la violation de SE est due aux zones de particules rapides. Comme on peut le voir sur la fig 1.11, la relation de SE devient constante pour des particules lentes et est violée pour des particules rapides. Le cas de l'eau sera abordé au paragraphe 1.3.4.

1.3.3 Le cas de l'eau

L'existence d'hétérogénéités dynamiques pour d'autres liquides que l'eau a été confirmée expérimentalement et par des simulations [21] [22].Le même mécanisme pourrait-il être à l'origine de la violation de SE dans l'eau ? Nous avons dit plus haut que l'augmentation anormale des grandeurs thermodynamiques comme C_p et χ_T pouvaient être expliqués par l'existence du point critique. Dans les phénomènes critiques, la divergence de C_p et χ_T à l'approche du point critique se décrit comme :

$$C_p \sim (T - T_c)^{-\alpha} \tag{1.7}$$
$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-\beta} \tag{1.8}$$

De même on a pour la longueur de corrélation ξ :

$$\xi \sim (T - T_c)^{-\nu} \tag{1.9}$$

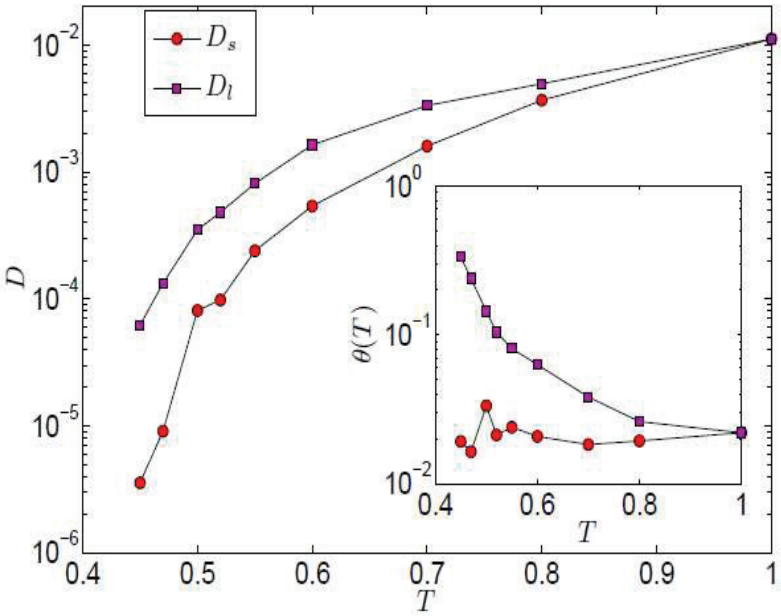

FIGURE 1.11 – Coefficient de diffusion (obtenu par simulation) des particules rapide D_s(s de solide) et coefficient de diffusion des particules lentes D_l(l de liquide). En insert, les relations de SE pour les particules lentes et rapides. $\theta = SE$. [20]

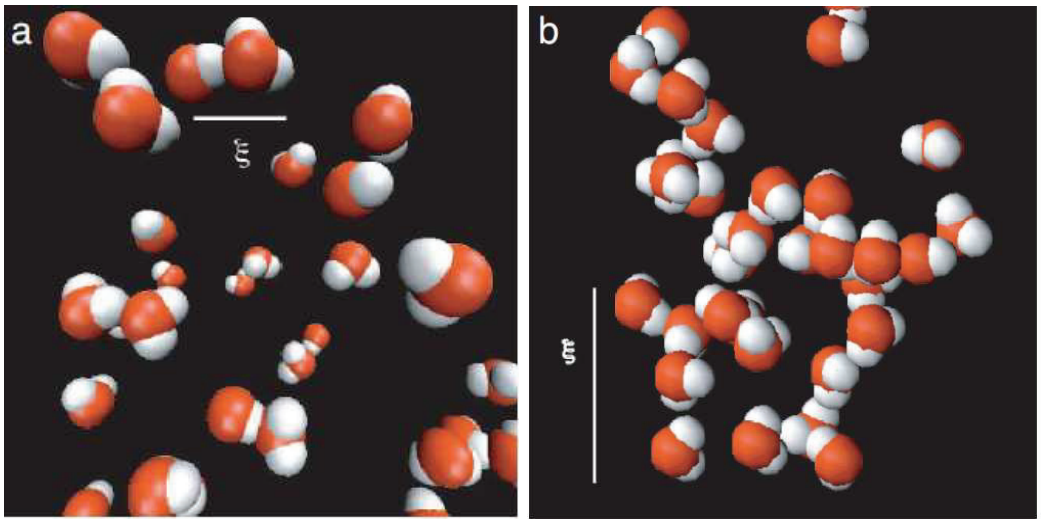

FIGURE 1.12 – Effet sur la tailles des hétérogénéités dynamiques en s'approchant de la ligne de Widom. Ensemble de 7% des molécules les plus rapides. A une température loin de T_W (a) et à une température proche de T_W (b). [23]

On peut donc relier le maximum des grandeurs thermodynamiques au maximum de la longueur de corrélation ξ. C'est précisément les hétérogénéités dynamiques qui verraient leur taille augmenter en s'approchant de ce point critique.

Cependant, même loin du point critique, à pression atmosphérique, il y a violation de

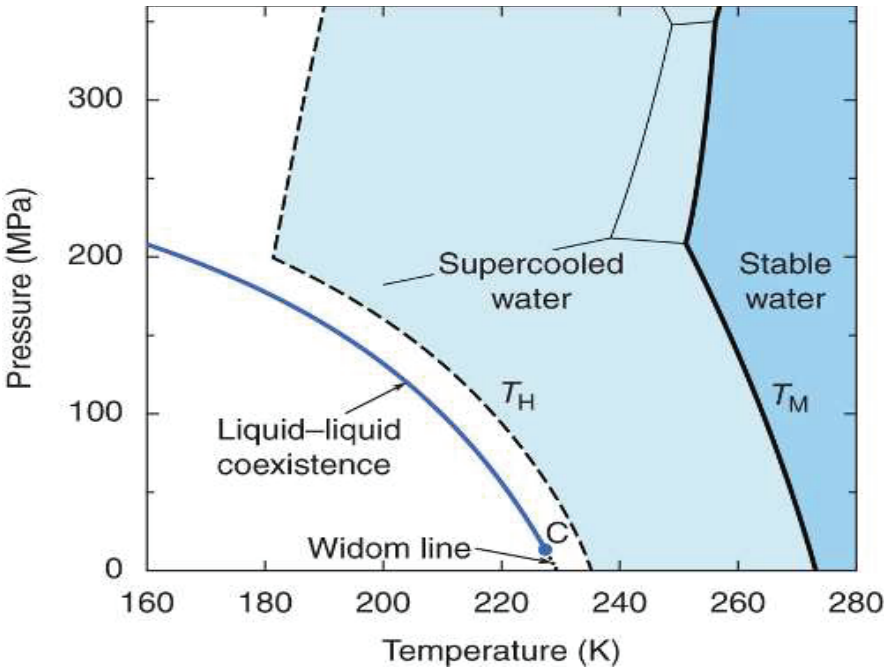

FIGURE 1.13 – Diagramme de phase de l'eau surfondue avec la ligne de Widom. [24]

SE donc augmentation de la longueur de corrélation des hétérogénéités dynamiques. Les lieux de maximum de longueur de corrélation définisse une ligne que l'on appelle ligne de Widom (cf fig 1.13) [24]. Cette ligne prolongerait la ligne de transition liquide-liquide à basse pression et à plus hautes températures.

Ainsi, on comprend que la longueur de corrélation des hétérogénéités dynamiques dépend de la distance de la ligne de Widom et ce quelle que soit la pression(cf fig 1.12)[23]). On doit donc avoir pour différentes pressions, la même valeur de la relation de SE pour une même distance de la ligne de Widom. C'est précisément ce que montre un article de Kumar et al [11]. Cette courbe obtenue par simulation à partir du potentiel ST2 montre la dépendance de la relation de SE en fonction de $T - T_W$ (cf 1.3.3) où T_W est la température de la ligne de Widom. On observe clairement une superposition des courbes pour des pressions différentes (pour des pressions inférieures à la pression critique P_c). Ceci indique que c'est bien la distance à la ligne de Widom qui importe.

D'après [11], on désigne par $T_X(P)$ la température où commence la violation de la relation de SE à une pression donnée. La température de Widom à une pression donnée correspond approximativement à la température du maximum de la capacité calorifique à pression constante. Autrement dit on a $T_W(P) \approx T(C_p^{max}(P))$.

En traçant la ligne de $T_x(P)$ et la ligne de maximum de C_p on constate (fig1.15) que pour des pressions inférieures à la pression critique P_c, les deux lignes sont parallèles. Autrement dit, la violation de la relation de SE dépend de la distance à la ligne de Widom. C'est précisément ce que nous avons dit plus haut.
On voit que pour des pressions supérieures à P_c, la ligne de Widom n'existe plus et la ligne de T_x s'éloigne de la ligne de C_p^{max}. On peut donc suspecter que la violation de la relation de SE n'est plus liée à l'approche du point critique.

C'est cette conclusion qui a suggéré aux auteurs de tester la dépendance de la relation

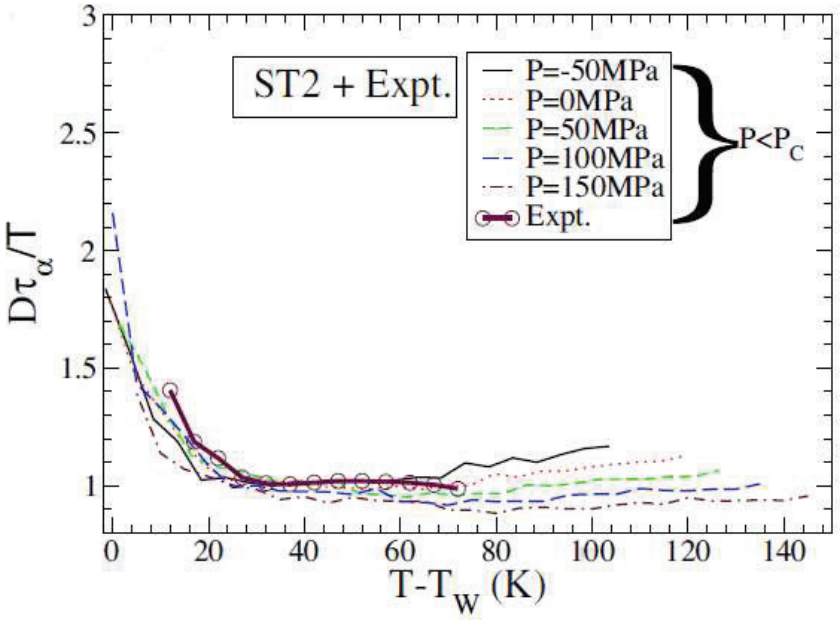

FIGURE 1.14 – Relations de SE (obtenues par simulation) pour différentes pressions ($P < P_C$) en fonction de $T - T_W$. [11]

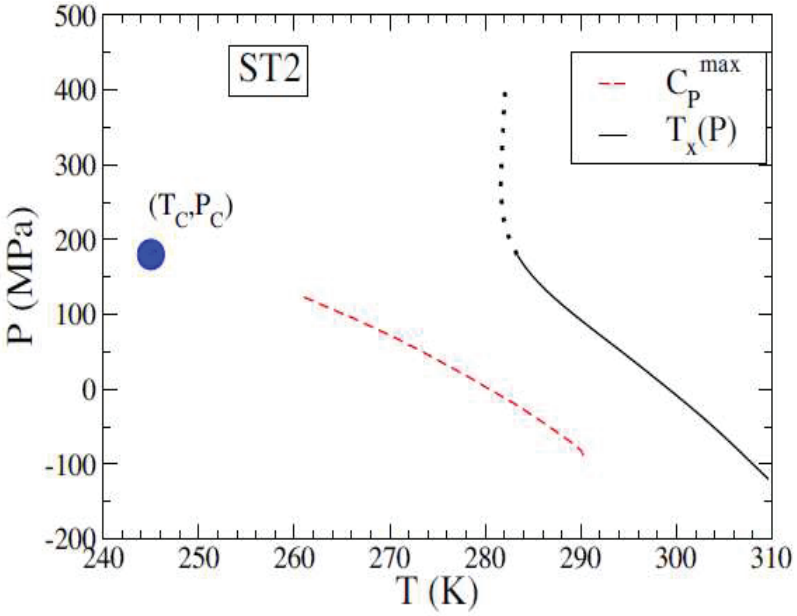

FIGURE 1.15 – Courbes du maximum de C_p et de $T_x(P)$ (obtenues par simulation). [11]

de SE pour des pressions supérieures à la pression critique. On voit (fig1.16) que pour des pressions inférieures à la pression critique, il y a violation de la relation de SE. Pour des pressions supérieures à P_c la violation de SE est de nouveau liée à la transition

vitreuse.

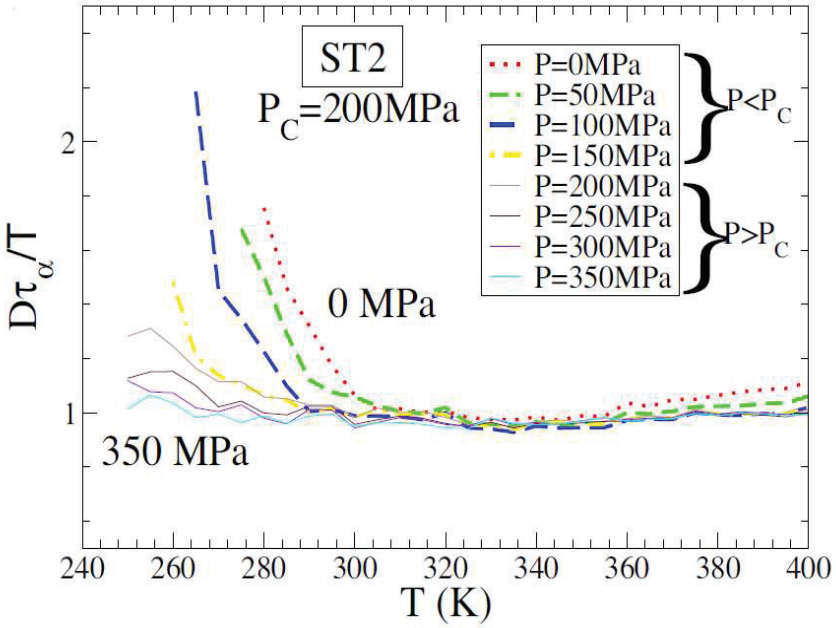

FIGURE 1.16 – Relation de SE en fonction de T (obtenue par simulation) pour différentes pressions. [11]

Cette évolution de la relation de SE avec la pression, en particulier la diminution de T_x, si elle était confirmée, serait un indicateur de l'existence du point critique, et donc de la transition liquide-liquide. Ceci a en partie motivé le travail de cette thèse qui consiste à mesurer la viscosité pour différentes pressions dans l'eau surfondue. Ainsi à partir de nos données de viscosité et de coefficient d'auto-diffusion à hautes pressions et dans l'eau surfondues que l'on trouve dans la littérature, il serait possible d'obtenir la relation de SE pour différentes pressions. On pourrait ainsi voir si on constate un changement de comportement de la relation de SE pour des pressions proches d'un éventuel point critique.

1.3.4 La violation de Stokes-Einstein : homogène ou hétérogène ?

Au paragraphe 1.3.2 nous avons vu la violation de la relation de SE comme une conséquence de la présence d'hétérogénéités dynamiques. La figure 1.11 montre que la violation de SE est due à la présence de particules rapides. Nous allons présenter les résultats de Becker [25] et al qui montrent le contraire. Dans cet article, il est montré que la violation de SE est spatialement homogène, c'est-à-dire que les zones de particules rapides et lentes présentent la même violation de SE. En utilisant le potentiel ST2, les auteurs étudient la dépendance de la relation de Stokes-Einstein fractionnaire SEF $D \approx (\frac{\tau}{T})^{-\xi}$ pour des températures différentes. La relation de SEF est une généralisation de la relation de SE. Cette relation est validé dans le cas de nombreux liquides. Le coefficient ξ représente en quelque sorte à quel point la relation de SE est violée. En fonction de la température la proportion de particules rapides et lentes varie. S'il s'avère que les molécules rapides sont responsables de la violation de SE

alors on devrait avoir un exposant ξ qui vaudrait 1 dans le cas où l'on a des particules lentes et ξ changerait lorsque le nombre de particules rapides augmenterait, c'est-à-dire en baissant la température.

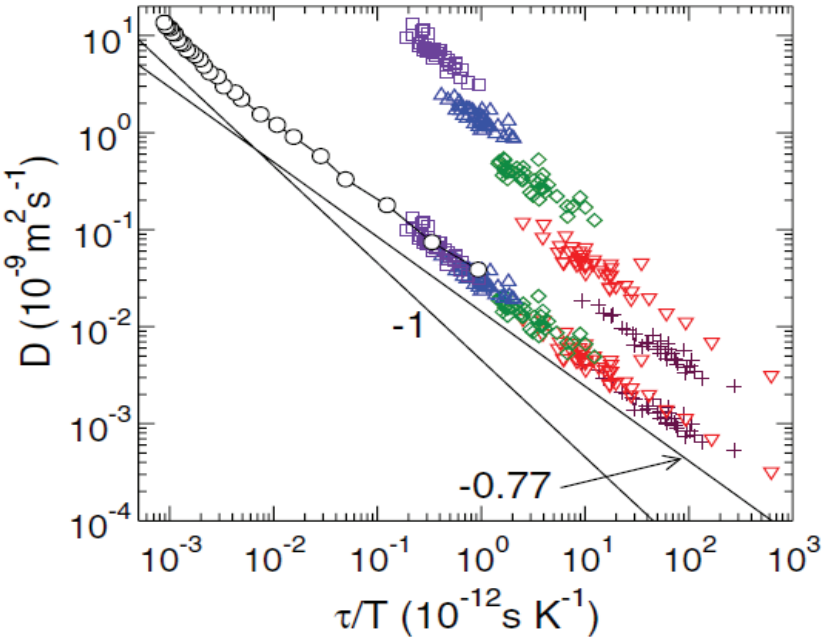

FIGURE 1.17 – Relation de SE fractionnaire (obtenue par simulation) pour différentes températures [25]. Chaque point correspond à un ensemble de 216 molécules à une température donnée. A chaque température, 40 simulation ont été réalisés. Les symboles couleurs correspondent aux différentes températures(255K(+), 260K(∇)...). En appliquant aux données de chaque températures un coefficient arbitraire, tous les points s'ajustent sur une même loi de puissance $D \propto (\frac{\tau}{T})^{-0.77}$. Cela montre que tous les ensembles, qu'ils soient dominés par des particules rapides ou lentes, obéissent à FSE.

On constate (fig1.17) que ce n'est pas le cas, quelle que soit la température on obtient le même exposant ξ soit -0.77. Les auteurs interprètent ce résultat comme le fait que la violation de SE n'est pas corrélée aux zones de particules lentes ou rapides mais qu'elle est spatialement homogène.
On voit donc d'après [25] qu'il est non trivial de relier la violation de SE à la présence d'hétérogénéités dynamiques.

1.4 Aspect structural de l'eau surfondue

Pour enrichir davantage le débat entre aspect homogène ou hétérogène, il est intéressant de regarder du côté de l'aspect structural de l'eau surfondue. Dans [4] Sellberg et al mesurent le facteur de structure $S(q)$ par diffusion de rayons X dans des microgouttelettes d'eau surfondues jusqu'à -46°C.On peut voir (cf figure 1.18) que les pics voient leurs intensités augmenter en baissant la température ce qui traduit une augmentation d'un ordre structural lorsque l'eau est d'autant plus surfondue.

Toujours dans [4] on peut voir l'évolution de la hauteur du second pic g_2 de la fonction de corrélation (oxygène-oxygène) $g_{OO}(r)$ en fonction de la température (cf figure 1.19).

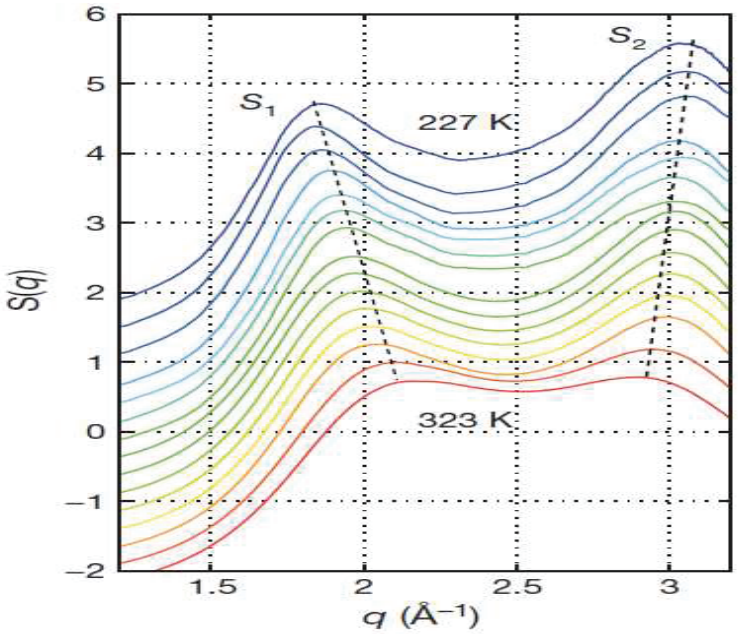

FIGURE 1.18 – Mesures de la dépendance en température des pics de diffusions de l'eau surfondue. [4]

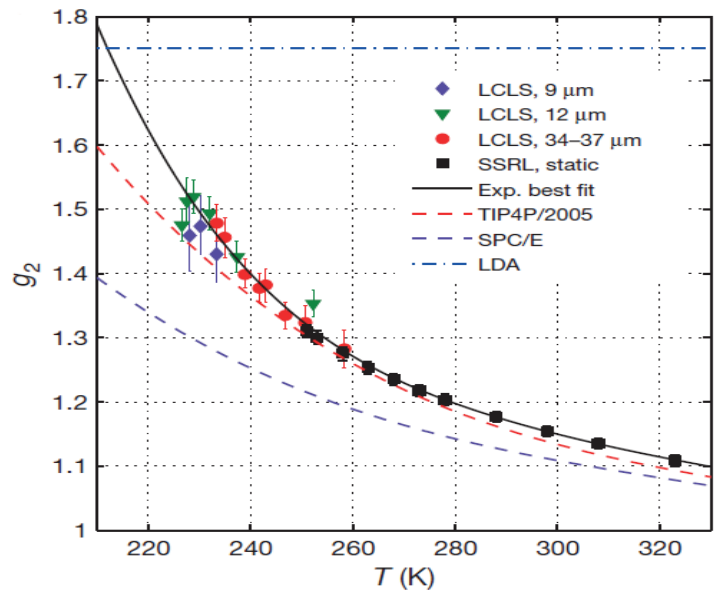

FIGURE 1.19 – Mesures de la dépendance en température de la hauteur du pic g_2. [4]

L'auteur nous dit : "We find that g_2 can be exploited as a good structural parameter to describe the tetrahedrality of liquid water, as demonstrated by the similar temperature dependences of g_2 and the tetrahedrality Q. De même que dans la figure 1.19 on constate que la dépendance en température de g_2 pour l'eau surfondue tend vers celle de la LDA. On voit donc que la tétrahédralité de l'eau augmente de plus en plus

rapidement dans la même zone où se produit la violation de la relation de SE, suggérant un rôle important des liaisons hydrogènes.

1.5 Tour d'horizon des mesures de viscosité et de coefficient d'auto-diffusion de l'eau surfondue

Dans ce paragraphe, nous allons présenter un historique des mesures de viscosité, de coefficient d'auto-diffusion et de temps de relaxation rotationnel de l'eau légère et lourde surfondues pour différentes pressions. On résume toutes ces données dans les tableaux ci-dessous :

1.5.1 La viscosité

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Colling[26]	1983	274.15-343.15	1	Viscosimètre capillaire	0.02-0.2
Hallet [13]	1963	249.15-298.15	1	Débit poiseuille dans un capillaire	1
Osipov[1]	1977	238.15-273.15	1	Débit poiseuille dans un capillaire	1.5-3

Table 1.1 – Tableau des données de viscosité de l'eau légère

Par la suite(chapitre 4), nous allons discuter de la cohérence de nos résultats avec ceux d'Hallet et d'Osipov. Nous présentons rapidement la technique expérimentale qu'a utilisée Hallet pour obtenir ses mesures. Malheureusement, mis à part les données d'Osipov nous n'en savons pas davantage sur le mode opératoire utilisé par Osipov pour obtenir ses mesures.

Hallet comme Osipov ont choisi de mesurer la viscosité de l'eau surfondue par débit Poiseuille dans un fin capillaire. On peut voir ci-dessous(1.20) un schéma du montage d'Hallet :

Le principe de l'expérience est de mesurer le débit d'eau surfondue passant dans un capillaire par écoulement Poiseuille. Le capillaire est plongé dans un bain thermostaté afin de contrôler la température. La surpression est obtenue par pression hydrostatique. Ainsi, cette surpression induit un débit qui dépend évidemment de la surpression mais aussi de la viscosité qui elle-même dépend de la température. On peut donc via la formule de Poiseuille en déduire la viscosité à une température donnée en mesurant le débit.

Dans cette expérience, le débit est obtenu en mesurant le temps nécessaire pour qu'un volume donné passe par le capillaire. Le volume contenu dans le capillaire est de $5.10^{-3} cm^3$ ce qui lui a permis de surfondre jusqu'à -24°. En utilisant des capillaires de 20 microns soit un volume de $8.10^{-5} cm^3$ nous avons pu surfondre jusqu'à -34°. Une explication de cette différence de surfusion est ce rapport de 60 entre le volume dans nos capillaires et ceux d'Hallet.

Du fait de l'incertitude de la mesure du temps de vol, du rayon et la longueur du capillaire, et du du fait de l'incertitude sur le volume : l'incertitude sur la viscosité est estimée à 1%.

Les mesures d'Osipov [1] sont les seules à descendre jusqu'à $-35^{\circ}C$ cependant, ces mesures ont été critiquées par Cho([2]). En effet, Cho soupçonne que les valeurs d'Osipov

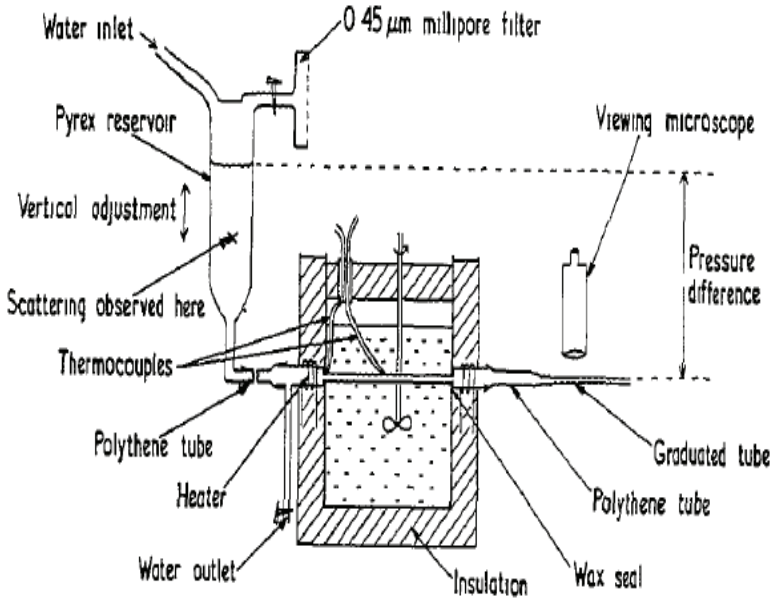

FIGURE 1.20 – Schéma du montage d'Hallet[13]

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Osipov[1]	1977	242.15-277.15	1	Débit poiseuille dans un capillaire	1.5-3

TABLE 1.2 – Tableau des données de viscosité de l'eau lourde

à basses températures soient fausses du fait de l'utilisation d'un trop petit capillaire (1 micron). Nous discuterons plus loin de la validité de ses mesures dans le §4.3.

1.5.2 Le coefficient d'auto-diffusion

Prielmeier et Price mesurent les coefficient d'auto-diffusion dans le cas de l'eau légère et l'eau lourde à pression atmosphérique pour Price et pour des pressions variants de 1 à 4000 bars chez Prielmeier. Prielmeier réussi à atteindre des températures de surfusion de 252K pour l'eau légère et 258K pour l'eau lourde. Price lui surfond l'eau légère jusqu'à 238K et l'eau lourde à 244K. Il est intéressant de remarquer que la température minimale de surfusion entre Price et Prielmeier est de 14K pour l'eau légère et l'eau lourde.

Chez Prielmeier et Price, le coefficient d'auto-diffusion est mesuré par pulsed-gradient spin-echo NMR. Cette technique s'appuie sur l'existence d'un moment magnétique porté par les particules subatomiques. Pour résumer très grossièrement, les spins magnétiques soumis à un champ magnétique précessent à une vitesse angulaire qui dépend du champ local. On donne le départ de la précession en appliquant une impulsion électromagnétique. A l'aide d'une seconde impulsion, on renverse les spins. Ils vont alors précesser

dans l'autre sens. Si les spins n'ont pas changé d'environnement, ils vont tous se réaligner et générer un signal d'écho. Mais s'ils diffusent spatialement, une partie de l'écho sera perdue. En mesurant une grandeur qu'on appelle l'atténuation de l'écho, on peut donc remonter au coefficient de diffusion des particules de l'échantillon. Pour plus de détails, on peut voir [27].

Ils utilisent de fins capillaires, ce qui correspond à des volume compris entre 1 et 10 μL pour Prielmeier et à 0.5 μL. D'où la différence de surfusion. entre les valeurs données par Prielmeier et Price, il y a un écart relatif moyen d'environ 3% ce qui est acceptable compte tenu des barres d'erreurs.

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Prielmeier[28]	1988	252-273	1-4000	NMR	5
Price[29]	1999	237.8-298.2	1	NMR	3
Bove[30]	2013	400	$(0.1-3)\times 10^4$	QENS	10

Table 1.3 – Tableau des données de coefficients d'auto-diffusion de l'eau légère

Dans son papier, Price [29] donne une incertitude de 1%. Cependant, la précision sur la température est de 0.2K à plus basses températures. Ceci montre une contradiction entre les incertitudes. Si on prend en compte la précision sur la température, on montre que ces valeurs sont précises à 3% et non à 1. Les mesures de Bove[30] sont faites le long d'isothermes pour des pressions allant jusqu'à $3Gpa$. Ces mesures montrent une violation de SE le long de ces isothermes alors qu'aucune transition liquide-liquide n'est attendue dans cette direction.

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Prielmeier[28]	1988	258-363	1-4000	RMN	5
Price[15]	2000	244-298	1	RMN	0.2-3

Table 1.4 – Tableau des données de coefficients d'auto-diffusion de l'eau lourde

1.5.3 Le temps de relaxation rotationnel

Dans le cas des mesures de temps de relaxation rotationnel, Qvist à obtenu des données dans l'eau légère et lourde par RMN. Les échantillons consistent endes émulsions d'eau (légère et lourde) dans une huile(nonionic emulsifier sorbitan tristearate). Les gouttelettes ainsi obtenues ont des diamètres compris entre 1 et 15 microns ce qui représente des volumes compris entre 10^{-6} et $10^{-4}\mu L$ d'où une surfusion très poussée à 236K et 240.9k pour respectivement l'eau légère et lourde.

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Qvist[31]	2012	236.2–309.8	1	RMN	0.5-1.5

Table 1.5 – Tableau des données de temps de relaxation rotationnel de l'eau légère

Premier auteur(ref)	Année	Gamme de température(K)	Gamme de pression(bar)	Technique utilisée	Précision %
Qvist[31]	2012	240.9–308.1	1	NMR	0.5-1.5

Table 1.6 – Tableau des données de temps de relaxation rotationnel de l'eau lourde

Chapitre 2

Présentation de l'expérience

"*L'homme d'une vertu supérieure est comme l'eau. L'eau excelle à faire du bien aux êtres et ne lutte point*"
— Tao Te King, Lao Tseu

2.1 Principe de base : Le mouvement Brownien

Le mouvement Brownien est un phénomène connu depuis 1827, il consiste en un mouvement aléatoire d'une particule micrométrique immergée dans un fluide porteur(cf fig 2.1).

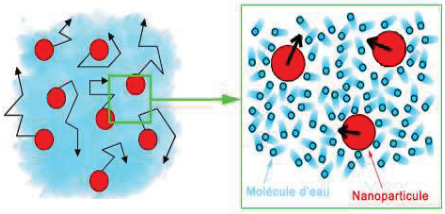

FIGURE 2.1 – représentation du mouvement Brownien

C'est ce phénomène que nous allons utiliser afin de mesurer la viscosité de l'eau surfondue.
Il s'agit à une température donnée de mesurer le coefficient de diffusion puis d'en déduire la viscosité grâce à l'équation de Stokes-Einstein.

$$\eta = \frac{k_B.T}{6\pi.a.D} \tag{2.1}$$

où D est le coefficient de diffusion mesuré, k_B la constante de Boltzmann, T la température et a le rayon hydrodynamique des particules.

Traditionnellement, le coefficient de diffusion est mesuré par tracking c'est-à-dire que l'on mesure la distance quadratique $< r(t)^2 >$ pour un certain nombre de particules et ensuite on applique la formule suivante :

$$\left\langle r(t)^2 \right\rangle = 2d.D.t \tag{2.2}$$

Ici d est la dimension dans laquelle le mouvement des particules a lieu (2 pour un plan, 3 pour un volume). Néanmoins le tracking est limité car il ne permet pas d'avoir une statistique importante. On utilisera donc une autre méthode qui permet d'obtenir une plus grande statistique : la microscopie dynamique différentielle (DDM).

Tout d'abord il faut poser une condition fondamentale sur la taille des particules afin de considérer le mouvement de celles-ci comme véritablement brownien. En effet, il faut que l'énergie thermique associée au mouvement Brownien des particules soit grande devant la variation d'énergie potentielle de pesanteur sur une distance d'un diamètre de particule. Autrement dit il faut que :

$$k_B T >> 2a.m_{eff}.g \tag{2.3}$$

avec m_{eff} la masse effective de la particule en prenant en compte la force d'Archimède. D'où une taille critique a_c donnée par :

$$k_B T \sim a.a^3.(\rho_{colloide} - \rho_{eau})g \tag{2.4}$$

$$a_c = (\frac{k_B T}{\Delta\rho g})^{\frac{1}{4}} \approx 1\mu m \tag{2.5}$$

On trouve que le mouvement est Brownien jusqu'à quelques microns, de plus la taille des particules doit aussi être grande devant la taille des molécules.

On dispose de particules de 70nm, 350nm, 450nm et $1\mu m$ ce qui est dans le bon intervalle.

2.2 Méthode de mesure : la DDM

Le principe de la DDM (Differential dynamic microscopy) [32] se base sur le fait que le mouvement brownien est un processus markovien, c'est-à-dire que l'état du système à un instant donné ne dépend pas de l'état à un instant antérieur. Autrement dit pour une particule brownienne la vitesse à un instant donné ne dépend pas de celle à un instant antérieur. Ceci a pour effet qu'au bout d'un temps long devant le temps de corrélation des vitesses(qui est très court, de l'ordre de$10^{-10}s$) les particules auront complètement "perdu" le souvenir de leurs anciennes positions.
Ainsi si on observe des images successives de particules browniennes on verra qu'au cours du temps les positions se décorrèleront d'autant plus vite que les particules diffusent vite. Il est possible de déduire un temps de décorrélation caractéristique des particules τ qui est directement relié à leur coefficient de diffusion D. La solution est placée sous un microscope. Les particules diffusent la lumière blanche, qui est récoltée par une caméra. La taille des particules est inférieure à la limite de diffraction du microscope. Néanmoins il n'est pas nécessaire de "voir" les particules car ce qui est importe est la lumière diffusée et la décorrélation de celle-ci. Ce temps de décorrélation s'obtient via le traitement des images des particules. Si on regarde des images successives(cf fig 2.2) il est bien sûr impossible de distinguer quoi que soit.

Cependant si on regarde la différence entre l'image au temps t et l'image initiale (cf fig 2.3) on constate que l'on voit apparaître une structure granuleuse qui devient de plus en plus marquée au cours du temps. Une explication possible de l'apparition de cette structure au cours du temps est la suivante : les images (cf fig 2.2) sont prises

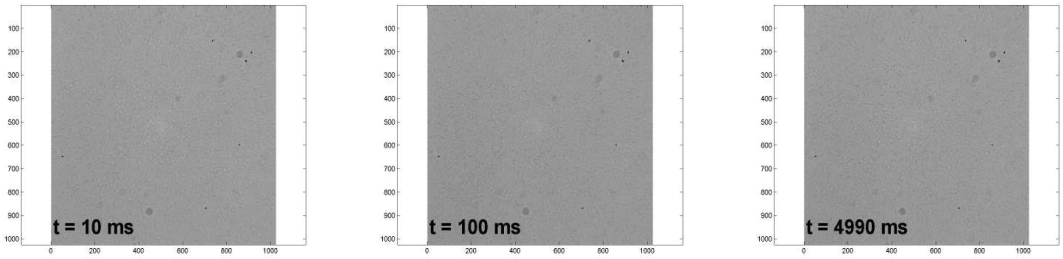

FIGURE 2.2 – Images de particules de 450nm au temps suivants :10, 100, 4990 ms

à une température de $T = 20^{\circ}C$ ce qui dans l'eau donne un coefficient de diffusion $D = 1.10^{-12}m^2/s$ pour des particules de 450nm, à partir de ce coefficient de diffusion on peut déduire le temps qu'il faut pour qu'une particule se déplace d'une fois son diamètre : $\Delta t = \frac{(2a)^2}{4D}$. On obtient ainsi $\Delta t = 50ms$. On voit que pour la première différence d'images à $\Delta t = 10ms$ on est encore en-dessous de $50ms$ ce qui veut dire que la plupart des particules ne se sont pas encore déplacées d'une fois leur diamètre, c'est pour cela qu'il n'y a pas encore apparition de cette structure granuleuse.
Cependant pour des temps supérieurs à $50ms$ la majorité des particules ont pu se déplacer d'une fois leur diamètre et ainsi certaines particules on pris l'ancienne place d'autres particules ce qui fait apparaitre un trou lorsqu'on fait la différence avec l'image initiale. Et cet effet augmente d'autant plus avec le temps, d'où cet aspect granulaire avec des trous. **Ceci est caractéristique d'une "perte de mémoire" de la position des particules**.

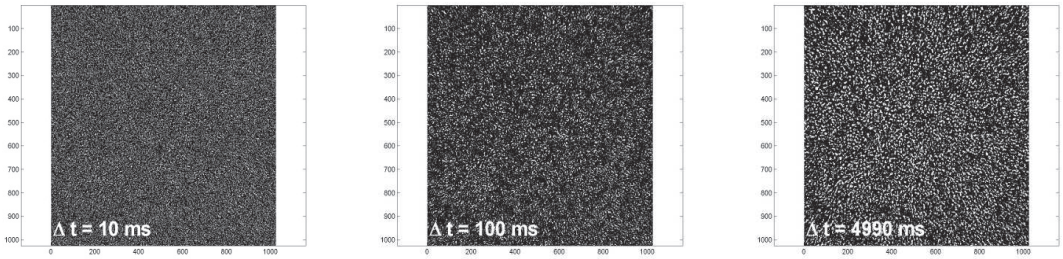

FIGURE 2.3 – Différence d'une image à un temps Δt avec l'image, où $\Delta t =: 0, 100, 4990ms$

Il est possible de quantifier cet effet en s'intéressant à la variance qui est définie comme suit :

$$\sigma(\Delta t)^2 = \int\int |\Delta I(x, y, \Delta t)|^2 dxdy \tag{2.6}$$

où $\Delta I(x, y, \Delta t) = I(x, y, \Delta t) - I(x, y, 0)$, ici $I(x, y, t)$ est l'intensité à un point (x,y) à un temps t ce qui correspond au niveau de gris de l'image. On peut voir ci-dessous fig 2.4 l'évolution de $\sigma(\Delta t)^2$ en fonction du temps Δt :

Comme on peut le voir fig 2.4, la variance atteint une valeur limite aux temps longs, ce qui confirme l'idée d'une décorrélation de l'image au cours du temps.

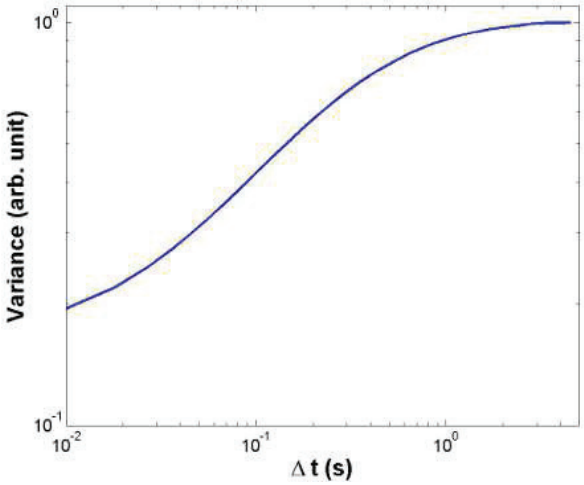

FIGURE 2.4 – Variance $\sigma(\Delta t)^2$ en fonction de Δt

Par la suite on s'intéresse à la transformée de Fourier de $\Delta I(x, y, \Delta t)$, définie comme suit :

$$\Delta \hat{I}(q_x, q_y, \Delta t) = \int\int \Delta I(x, y, \Delta t).exp(-i(q_x.x + q_y.y))dxdy \tag{2.7}$$

où q_x et q_y sont les coordonnées dans l'espace de Fourier.

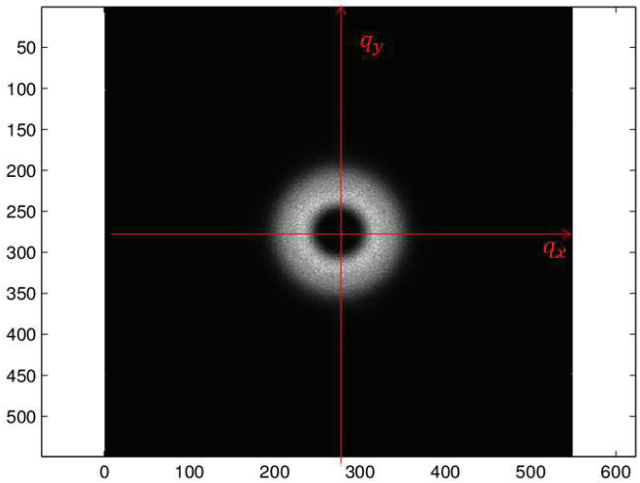

FIGURE 2.5 – $< \Delta \hat{I}(q_x, q_y, t) >$ à un temps t donné.

Il convient ici de préciser que dans le programme on calcule $\Delta \hat{I}(q_x, q_y, \Delta t)$ pour un Δt donné. Seulement, on fait le calcul pour tous les couples d'images séparées de Δt et on moyenne sur tous ces couples d'images. Rappelons qu'il est possible de faire cela car le mouvement brownien est un processus Markovien. Les événements sont donc indépendants les uns des autres. On peut résumer ceci à l'aide de la fig 2.6

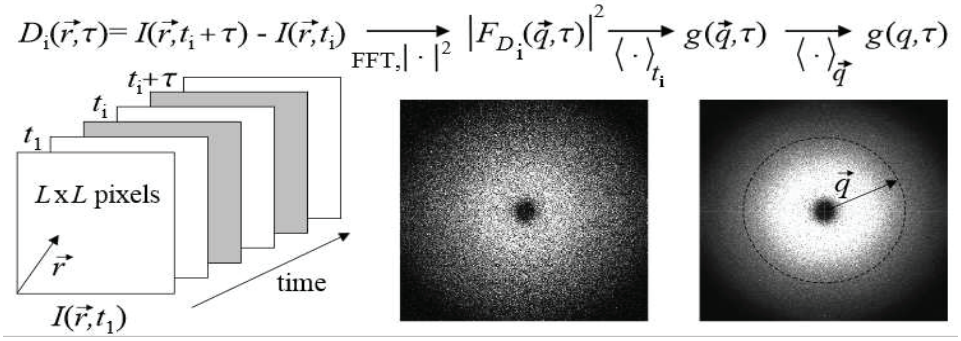

FIGURE 2.6 – Figure résumant les différentes étapes du traitement de la DDM[33]

Les particules étant disposées de manière homogène et se déplaçant de façon isotrope, on attend donc une invariance par rotation de $|\Delta\hat{I}(q_x, q_y, \Delta t)|$ dans le plan (q_x, q_y) (cf fig 2.5). On peut donc réduire la dépendance de $|\Delta\hat{I}(q_x, q_y, \Delta t)|^2$ à une variable que l'on définit par :

$$q = (q_x^2 + q_y^2)^{\frac{1}{2}} \tag{2.8}$$

Ainsi à un q donné on fait une moyenne azimutale des valeurs de $< |\Delta\hat{I}(q_x, q_y, \Delta t)|^2 >$. On obtient au final la quantité suivante :$|\Delta\hat{I}(q, \Delta t)|^2$.

Comme on peut le voir fig 2.7 $< |\Delta\hat{I}(q, \Delta t)|^2 >$ croît très vite et atteint un plateau comme pour la variance.

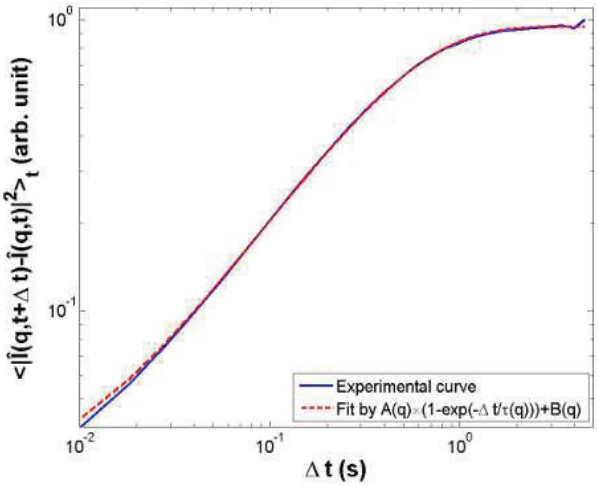

FIGURE 2.7 – Évolution de $< |\Delta\hat{I}(q_x, q_y, \Delta t)|^2 >$ en fonction de Δt pour une valeur de q donnée.

On peut quantifier la dépendance de $< |\Delta\hat{I}(q, \Delta t)|^2 >$ en fonction de q par l'expression suivante :

$$< |\Delta\hat{I}(q, \Delta t)|^2 >= A(q)[1 - \exp(-\Delta t/\tau(q))] + B(q) \tag{2.9}$$

Où $A(q)$, $B(q)$ et $\tau(q)$ sont des paramètres de fit, $\tau(q)$ est le temps caractéristique de décorrélation des images. La forme en exponentielle décroissante est caractéristique des phénomènes dans lesquels il y a une saturation. Le temps caractéristique s'exprime en fonction de q de la façon suivante

$$\tau(q) = \frac{1}{D.q^2} \tag{2.10}$$

On voit apparaître le coefficient de diffusion D. Cette forme en $1/q^2$ du temps de décorrélation est caractéristique du mouvement brownien. On ne s'intéresse pas aux grandeurs $A(q)$ et $B(q)$ qui n'interviennent pas dans la détermination de D. Ainsi pour un q donné on obtient un $\tau(q)$, il s'agit ensuite d'ajuster $\tau(q)$ par $1/q^2$ avec q_{min} et un q_{max} qui est conservé pour toutes les mesures (cf fig 2.8,$q_{min} = 1.10^6 m^{-1}$ et $q_{max} = 4.10^6 m^{-1}$) on en déduit D(cf fig 2.8). Comme on peut le voir $\tau(q)$ est parfaitement bien ajusté par $1/D.q^2$ ce qui montre que l'on a un bien un mouvement brownien. Afin d'être précis, il convient de dire que l'on ajuste non pas $\tau(q)$ par $1/Dq^2$ mais $ln(\tau(q))$ par $C - 2.ln(q)$, avec $D = e^{-C}$. Cette méthode est plus reproductible qu'en ajustant directement par $1/Dq^2$.

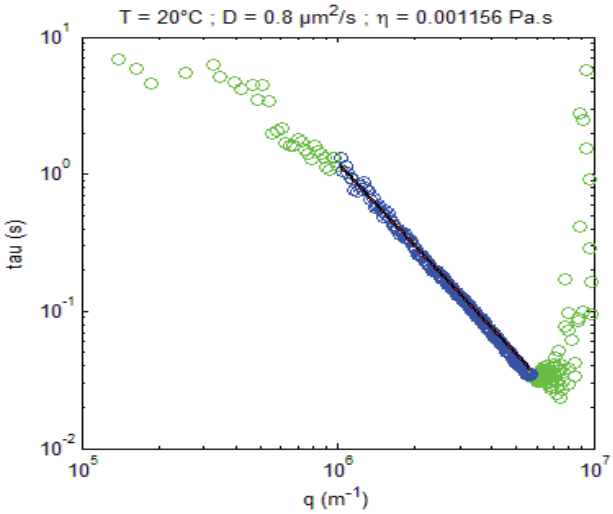

FIGURE 2.8 – Ajustement de $\tau(q)$ par $1/q^2$. La partie sur laquelle on applique le fit est en bleu.

On peut essayer de comprendre ce que l'expression (2.10) signifie physiquement. On voit que pour les grands q le temps de décorrélation sera court. Cela signifie que $< |\Delta\hat{I}(q, \Delta t)|^2 >$ atteindra très vite son maximum, autrement dit que les positions des particules seront très vite décorrelées. Cela est assez intuitif car des grands q correspondent à de petites distances donc des décorrélations très rapides en vertu de : $< r^2(t) >= 4.D.t$.
Pareillement pour de faibles valeurs de q soit de grandes distances le temps de décorrélation est plus grand, il faut donc attendre un certain temps pour qu'il y ait un déplacement moyen de quasiment toutes les particules sur ces plus grandes distances.

2.3 Conditions d'application et avantages de la DDM

-Tout d'abord il est important de relever que contrairement à la DLS (dynamic light scattering) classique qui se fait avec un laser, la DDM se fait avec la lumière blanche du microscope ce qui est moins contraignant.
- De plus elle est une alternative intéressante au tracking car pour des solutions concentrées il y beaucoup plus de statistique et le tracking devient très compliqué à faire. Par contre pour des solutions trop concentrées, la DDM pose des soucis de diffusion multiple de la lumière. Par contre la DDM permet d'avoir beaucoup plus de statistique, on a en effet des milliers de trajectoires traitées. On peut estimer le nombre de particules contenues dans l'image pour une solution de concentration massique de 0.01%. Sur une fenêtre de $(150\mu)^2$ et de 20μ de profondeur on compte environ 2000 particules ce qui représente une statistique confortable.
- La DDM est utilisable avec des particules dont la taille est bien inférieure à la limite de résolution du microscope puisqu'on peut faire des mesures avec des particules de 70nm. La raison en est que ce qui importe est la décorrélation de la lumière diffusée par es particules et non la vision directe de celles-ci. D'ailleurs ceci est très intéressant lorsqu'il s'agit de faire des mesures de hautes viscosités car le temps caractéristique $\tau \propto 1/D$ or $D \propto 1/a$ d'où $\tau \propto a$ où a est la taille des particules. En effet, on règle la fréquence d'acquisition en fonction de la viscosité, par exemple pour des particules de 450nm, pour une viscosité de $1mPa.s$(eau à 20°C) on a une fréquence d'acquisition de 100Hz, si on fait des mesures de la viscosité de glycérol à 20°C on a $1.5Pa.s$ donc 1500 fois plus, donc si on utilise les mêmes particules on devra attendre 2h5min pour un film, alors qu'en prenant des particules de 70nm on peut réduire ce temps d'acquisition à 19min.

- Une des conditions d'application de la DDM est la cohérence spatiale [34] c'est-à-dire que les rayons incidents doivent être le plus proche possible de l'axe optique. Ceci revient à une condition sur l'ouverture numérique N_s :

$$N_s << 1 \tag{2.11}$$

On testera cette condition au chapitre suivant.
- Une autre condition est la cohérence temporelle qui s'exprime (cf [34]) de la façon suivante :

$$q << \frac{1}{\Delta\lambda} \tag{2.12}$$

Ici $\Delta\lambda$ est la largeur spectrale de lampe $\Delta\lambda \approx 100nm$ d'où : $q << 10\mu m^{-1}$. Cependant on voit sur la figure2.8 que $q_{max} = 4.5\mu m^{-1}$ ce qui respecte tout juste la condition. Il semble donc que la tolérance sur cette condition soit relativement grande.

Chapitre 3

Vers la mesure

"*Elève ta parole et non ta voix car c'est la pluie qui fait pousser les fleurs non le tonnerre*"
— Rumi

3.1 Description de l'expérience

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, le principe de la mesure repose sur la DDM, il s'agit donc d'éclairer notre échantillon avec de la lumière blanche et de récolter la lumière diffusée par les particules sur la caméra. Par décorrélation des images on peut remonter à un temps de décorrélation caractéristique et donc au coefficient de diffusion des particules. Et par l'équation de Stokes-Einstein (SE) on peut en déduire la viscosité à une température donnée :

$$\eta = \frac{k_B.T}{6\pi.a.D} \tag{3.1}$$

où D est le coefficient de diffusion mesuré, k_B la constante de Boltzmann, T la température et a le rayon hydrodynamique des particules. En effet on est parfaitement dans la gamme d'applicabilité de la relation de SE car les particules sont assez grosses devant la taille moléculaire $a >> 0.1nm$ pour pouvoir considérer l'eau comme un milieu continu et assez petit pour observer un mouvement brownien $a < 1\mu m$

On verra plus loin §3.2.4 (taille des particules et interactions entre particules) que la formule 3.1 n'est pas utilisable directement car des effets comme l'interaction entre les particules et les parois du capillaire induisent **un préfacteur constant et indépendant de la température**. Ainsi donc, pour obtenir la viscosité dénuée de préfacteur, on utilisera la formule suivante :

$$\eta(T) = \eta(T_0).\frac{T}{T_0}.\frac{D(T_0)}{D(T)} \tag{3.2}$$

avec $\eta(T)$ la viscosité à une température donnée, $\eta(T_0)$ la viscosité à une température de référence (ici 20°C) dont on prend la valeur de la littérature. $D(T)$ et $D(T_0)$ sont les coefficients de diffusion **mesurée** respectivement à la température T et T_0.

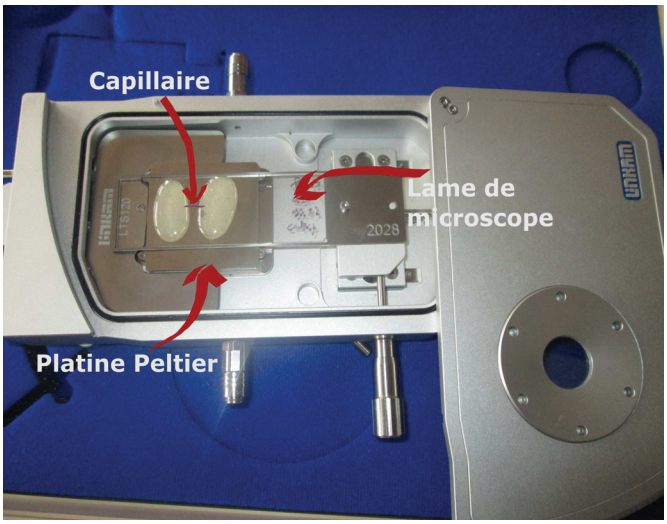

FIGURE 3.1 – Image de la linkam LTS 120. On peut voir la lame de microscope sur laquelle repose le capillaire (volontairement schématisé) scellé aux deux extrémités par de l'araldite.

Notre échantillon est un capillaire rectangulaire en silice (Vitrotubes) avec des cotes internes h de 20μm à 500μm et l de 200μm à 5mm cf fig 3.2. L'épaisseur des parois est égale à h. La tolérance sur ces longueurs est de 10%. Les capillaires sont remplis de la solution de billes par capillarité. Les billes sont en silice ou en polystyrène(Duke scientific), les diamètres varient entre 70nm et 1μm, la solution possède une concentration massique initiale de 1% .

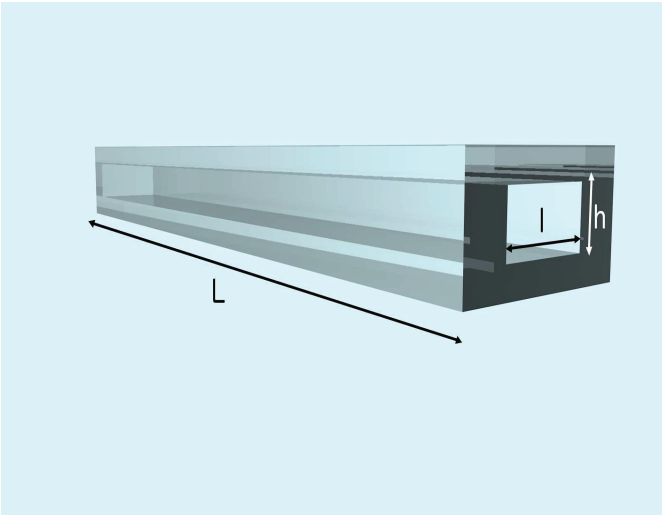

FIGURE 3.2 – Schéma d'un capillaire.

Le capillaire repose sur une lame de microscope de 1mm d'épaisseur, le capillaire est collé à la lamelle avec de la cire(Hampton Research) ou/et de la colle epoxy (araldite). Le tout repose sur une platine à effet Peltier (Linkam LTS 120) qui contrôle la température de -40°C à 100°C cf fig3.1.

La platine repose sur le microscope (Zeiss AxioScope) et la fenêtre d'observation de la platine est alignée avec l'axe optique du microscope (cf figure3.3). Le microscope possède un objectif×100 longue portée(Mitutoyo Plan Apo, NA 0.7). On enregistre le mouvement des particules avec une caméra CCD (Allied Vision Technologies Prosilica 6*1024x1024 pixels) dont on peut régler le temps d'exposition et la fréquence d'acquisition(jusqu'à $110Hz$).

FIGURE 3.3 – Image du microscope et de la platine Linkam.

3.2 Paramètres influençant la mesure

Dans cette section, nous allons énumérer et décrire tous les paramètres pouvant affecter les mesures de viscosité.

3.2.1 Aspects optiques

Ouverture numérique

Comme on peut le voir dans l'article de Cerbino et Trappe [34] l'une des conditions de l'application de la DDM est la cohérence spatiale de la lumière, qui se traduit par l'expression suivante (cf formule 18 dans l'article) :

$$N_s << 1 \tag{3.3}$$

où N_s est l'ouverture numérique de la source lumineuse. On rappelle que l'ouverture numérique est donnée par $N_s = n_0.sin(i_0)$ où n_0 est l'indice de réfraction du milieu de propagation et i_0 est l'angle entre l'axe optique et le rayon (le plus écarté de l'axe optique) qui entre dans la lentille. Pour le condenseur $N_s = 0.4$. On change l'ouverture numérique du condenseur en réglant l'ouverture d'un diaphragme. Ce diaphragmme permet de sélectionner les rayons plus proches de l'axe optique et donc les plus parallèles entre eux.
On teste l'effet de l'ouverture numérique du diaphragme du condenseur sur la valeur du coefficient de diffusion (cf fig 3.3) avec l'objectif $\times 50$. On voit que pour les trois ouvertures numériques différentes il n'y a pas d'influence sur D et ceci quelque soit la température. Il semble donc que la validité de la DDM s'étende au-delà de la restriction $N_s << 1$. Cependant on prendra par la suite une ouverture minimale de l'ouverture numérique du diaphragme du condenseur c'est-à-dire de 0.1.

Profondeur de champ

La profondeur de champ L_0 de l'objectif est définie comme étant la distance verticale sur laquelle l'échantillon est vu net. Celle-ci dépend de l'ouverture numérique N_0 de la façon suivante :

$$L_0 = \frac{n_0.\lambda}{2N_0^2} \tag{3.4}$$

Ici λ est la longueur d'onde que l'on prend comme la moyenne des longueurs d'onde du spectre lumineux soit 550nm et n_0 est l'indice de réfraction du milieu (ici l'air). Cela donne pour une ouverture numérique $N_0 = 0.55$ (l'objectif *50). $L_0 = 560nm$. Sur la figure 3.5 on constate que le coefficient de diffusion reste relativement constant lorsqu'on déplace le plan de focalisation sur $500\mu m$. Ainsi bien que le plan de focalisation soit sur la face supérieure du capillaire (à $z = 0$) on mesure malgré tout un coefficient de diffusion correct. Ainsi bien que la profondeur de champ soit d'un demi-micron on peut obtenir un coefficient constant sur $500/0.5 = 1000L_0$!!!.

Il semble donc que la DDM mesure la diffusion des particules bien au-delà de la profondeur de champ de l'objectif. Heureusement car du fait du mouvement brownien une particule sortirait de la profondeur de champ au bout d'un temps τ_0 :

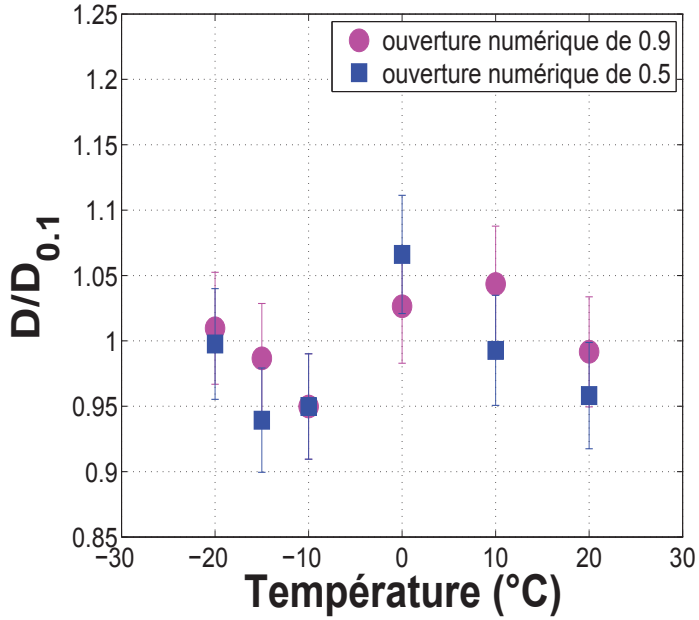

FIGURE 3.4 – $D/D_{0.1}$ pour une solution de billes de 450nm pour une concentration massique de 0.1% pour les ouvertures numériques du diaphragme suivantes : 0.5, 0.9 avec l'objectif ×50. D est le coefficient de diffusion pour les différentes ouvertures numériques et $D_{0.1}$ est choisi comme le coefficient de diffusion pour l'ouverture numérique de 0.1.

$$\tau_0 = \frac{L_0^2}{2D} \tag{3.5}$$

A $T = 20^{\circ}C$ on obtiendrait $\tau_0 \approx 0.1s$ ce qui est très petit devant le temps d'acquisition du film qui est de 5s a $20^{\circ}C$. On peut calculer la proportion κ de particules qui resteraient dans une tranche de liquide d'épaisseur L_0 après l'acquisition d'un film $\Delta t = 5s$. On a la densité de probabilité $P(z_0, t_0|z, \Delta t)$ pour qu'une particule se trouvant à une position z_0 arrive au bout d'un temps Δt à une position z. Cette densité de probabilité est donnée par [35] :

$$P(z_0, 0|z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi.D.\Delta t}} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{4D\Delta t}} \tag{3.6}$$

Soit une particule située dans la profondeur de champ à une positionz_0 cf 3.6. La probabilité de sortir de la profondeur de champ $P_{z_0}(L_0, \Delta t)$ par en bas ou par en haut en un temps Δt sachant que la position initiale est z_0 est donnée par :

$$P_{z_0}(L_0, \Delta t) = \int_{L_s - z_0}^{\infty} P(0|z, \Delta t)dz + \int_{-\infty}^{-z_0} P(0|z, \Delta t)dz \tag{3.7}$$

Il y a donc une proportion κ de particule qui sont sorties de la profondeur de champ en un temps Δt :

$$\kappa = \frac{1}{L_s} \int_0^{L_s} P_{z_0}(L_0, \Delta t)dz_0 \tag{3.8}$$

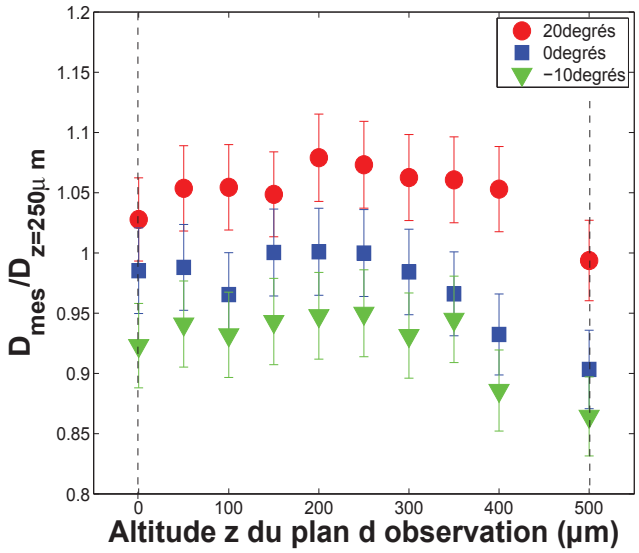

FIGURE 3.5 – $D_{mes}/D_{z=250\mu m}$ en fonction de l'altitude du plan d'observation dans un capillaire de 100μm. Il s'agit d'une solution de particules de 450nm pour une concentration massique de 0.01%. $z = 0$ correspond à la surface supérieure du capillaire et $z = 500\mu m$ à la face inférieure. D_{mes} est le coefficient de diffusion mesurée et $D_{z=250\mu m}$ est le coefficient de diffusion mesuré au milieu du capillaire. Les traits en pointillées indiquent les faces supérieure et inférieure du capillaire. Pour plus de visibilité on multiplie les valeurs de $D_{mes}/D_{z=250\mu m}$ pour $T = 20^{\circ}C$ et $T = -10^{\circ}C$ par respectivement : 1.07 et 0.95.

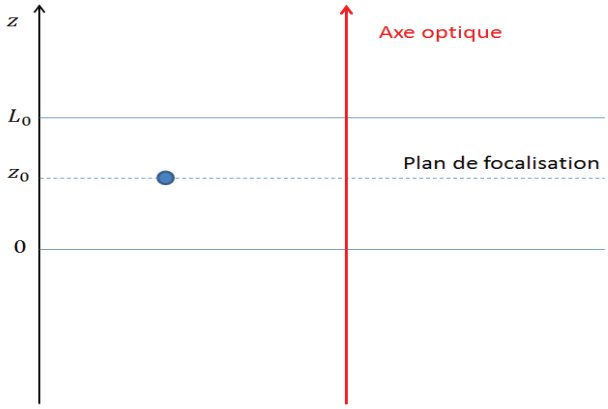

FIGURE 3.6 – Schéma d'une particule à une positionz_0

On voit figure 3.7 qu'au bout de $\Delta t = 5s$, 90% des particules ont quitté la profondeur de champ. C'est donc une chance que la DDM marche bien au-delà de la profondeur de champ.

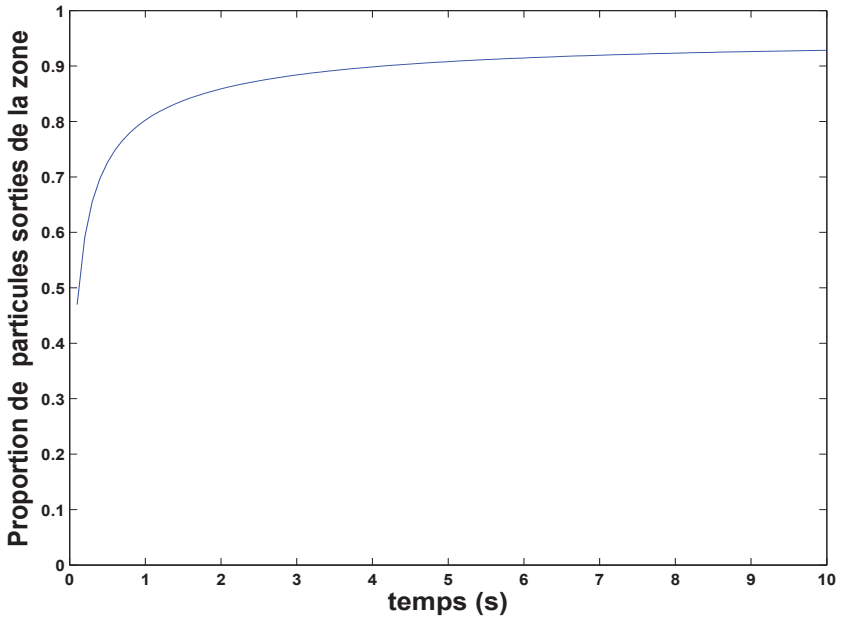

FIGURE 3.7 – Calcul de la proportion de particules sorties de la profondeur de champ en fonction de temps.

Acquisition de la caméra

Afin de mesurer le temps de décorrelation des images il est indispensable de connaître très précisément le temps pour lequel chaque image est prise. Ainsi il est nécessaire de contrôler de manière très précise la fréquence d'acquisition de la caméra. Pour ce faire nous prenons une succession d'images d'une LED qui clignote à fréquence moitié de la fréquence d'acquisition de la caméra. On suppose bien entendu que la fréquence de clignotement de la LED est parfaitement bien calibrée. La LED est alimentée par un GBF qui impose la fréquence du signal. Comme on peut le voir sur la figure 3.8 il y a alternance d'images blanches et noires. Cependant il est impossible de voir un quelconque décalage à l'oeil nu et surtout pas avec 6 images. Nous prenons donc 1000 images avec une fréquence d'acquisition de la caméra de 112Hz et un temps d'exposition de 3ms. On rappelle que le temps d'exposition T_e est le temps d'ouverture du diaphragme de la caméra. On se place dans la situation dans laquelle on couvre tous les niveaux de gris, ce qui pour un temps d'exposition donné implique un réglage de l'intensité de la luminosité pour ne pas saturer la caméra. On enregistre les images sous forme de matrice 1024*1024 dans laquelle chaque pixel peut prendre une des $2^8 = 256$ valeurs de niveau de gris (N_g). On moyenne ensuite tous les éléments de la matrice. Comme il y a alternance d'images blanches et noires il faut faire la différence consécutive entre la moyenne de la matrice de l'image $i+1$ et l'image i. Soit $D(i)$ cette grandeur :$D(i) =< N_g((i+1)) > - < N_g((i)) >$ en fonction de l'image i. On constate sur la figure 3.9 qu'il y a une variation de $D(i)$ de l'image 0 à l'image 999 de 0.06% soit sur deux images $1.2.10^{-4}$%. On peut conclure que le décalage en fréquence de la caméra est parfaitement négligeable.

FIGURE 3.8 – Images successives du clignotement d'une diode à demi-fréquence de la fréquence de la caméra

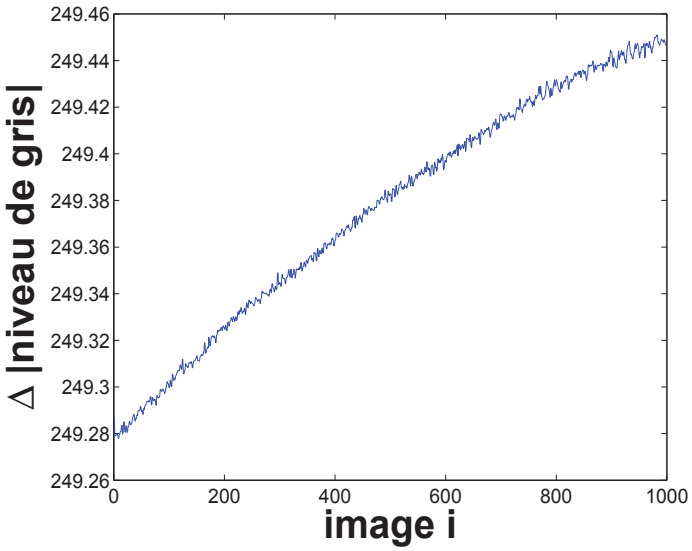

FIGURE 3.9 – Différence de la moyenne du niveau de gris sur toute l'image entre deux images successives. La fréquence d'acquisition est de 112Hz pour un temps d'exposition de 3ms, il y a 1000 images. La LED clignote à $1.5H_z$

3.2.2 Calibration en température

Mélanges eau-éthanol et eau-éthylène glycol

Un des paramètres important à contrôler est la température dans le capillaire qui n'est pas nécessairement identique à celle affichée par le contrôleur de la platine Linkam. En effet, le capillaire n'est pas parfaitement rectangulaire, il y a sûrement une petite convexité qui implique que le contact avec la lamelle de verre n'est pas parfait. D'autant plus que la face supérieure du capillaire est en contact avec l'air qui est à température ambiante, ce qui induit un transfert thermique, qui est d'autant plus important que le température du capillaire est basse. Il y a donc plusieurs sources de transferts thermiques qui pourraient induire un décalage en température entre l'intérieur du capillaire et la température de la platine (en supposant que celle-ci est bien calibrée).
Afin de calibrer la température dans le capillaire on utilise dans un premier temps une solution d'éthanol et d'éthylène glycol. En effet, les températures de fusion en fonction de la concentration massique en éthanol ou en éthylène glycol sont bien connues [36]. Deux méthodes sont utilisées pour déterminer la température de fusion :
- On descend en température jusqu'à ce que la solution gèle. Ensuite on remonte la température jusqu'à 2 à 3°C en dessous de la température(liquidus) de fusion tabulée

du mélange. On monte en température très doucement, typiquement à $0.3^{\circ}C/min$ et cela jusqu'à ce que la solution gelée soit totalement fondue et la température indiquée par la Linkam est telle que la température dans le capillaire est à température de fusion tabulée .
- La deuxième méthode est bien plus longue. De la même façon que pour la première méthode on descend en température jusqu'à ce que la solution gèle et ensuite on monte en température avec la vitesse maximale $30^{\circ}/min$ jusqu'à une température légèrement au-dessus de la température de fusion tabulée afin d'obtenir la fusion de la solution. On mesure ainsi le temps de fusion(Δt_f). On reproduit ce protocole tout en diminuant la température finale T. Le temps de fusion devient ainsi de plus en plus grand. On ajuste ensuite le temps de fusion en fonction de la température par le fit : $\Delta t_f \propto \frac{1}{T-T_f}$ où le paramètre d'ajustement T_f est la température de fusion effective du mélange.
Les deux méthodes donnent strictement le même résultat, cependant la première méthode est bien plus rapide. Toutefois une partie des valeurs de la température de fusion mesurées dans le cas des mélanges eau/éthanol et eau/éthylène glycol a été obtenue selon la deuxième méthode.

La figure3.10 montre la comparaison entre la température de fusion mesurée pour les deux mélanges eau/éthanol et eau/éthylène glycol en fonction de la concentration massique et la température de fusion tabulée.

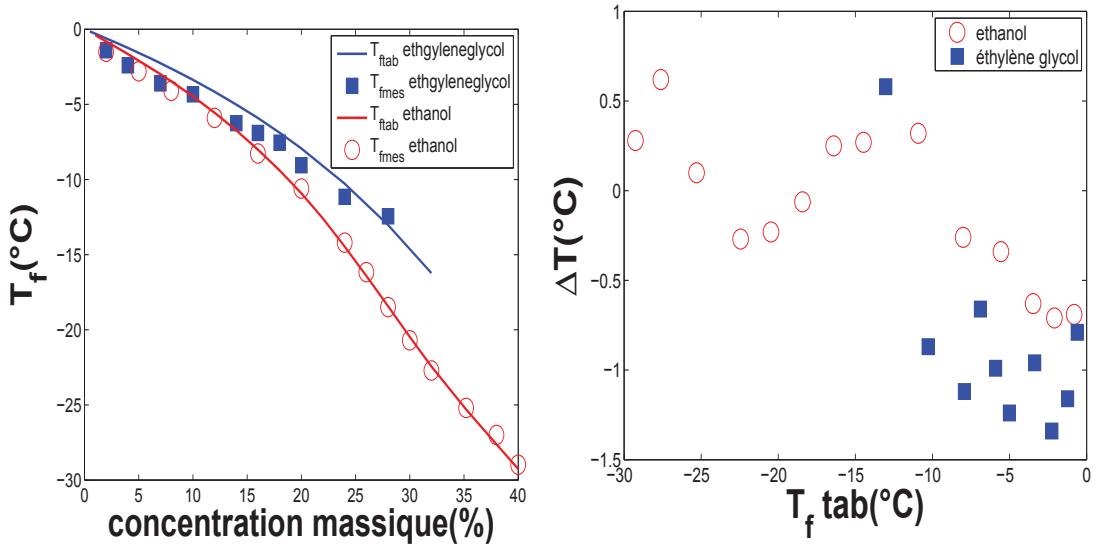

FIGURE 3.10 – A gauche : courbe de la température de fusion mesurée du mélange eau-éthanol et eau-éthylène glycol à une concentration donnée par rapport à la température de fusion tabulée. A droite : $\Delta T_f = T_f mes - T_f tab$ en fonction de $T_f tab$ pour l'éthanol et l'éthylène glycol

En regardant la figure 3.10 on constate que pour les deux solutions l'écart entre la température mesurée et celle tabulée ne dépasse pas $1.5^{\circ}C$ même à basse température($-30^{\circ}C$).

Pourtant on s'attendait à une augmentation de l'écart en baissant la température.
Il semble donc à première vue que la platine Linkam soit plutôt bien calibrée puisque d'après la fig 3.10 ΔT fluctue autour de 0. Or comme on va le voir il n'en est rien.
Sur la figure 3.11 on trace le rapport entre la viscosité mesurée et les données d'Hallett

[13] pour les températures négatives et celles de Huber [37] pour les températures positives. Nous obtenons nos données de viscosité en utilisant la formule 3.2, la valeur de référence [37] est à 20°.

On voit que ce rapport est loin d'être constant en fonction de la température que l'on attend si on fait confiance aux données d'Hallet. Au lieu de cela, ce rapport diminue de façon quasi monotone en baissant la température. En effet, il varie de 17% entre 20 et -20°ce qui est loin de la barre d'erreur de la mesure. Cela signifie que la température à l'intérieur du capillaire est plus élevée que celle lue car le coefficient de diffusion mesuré et plus élevé que ce que l'on attend. **Le décalage en température est indiscutable**, de plus il augmente en baissant la température ce qui est en accord avec notre précédente intuition. Ceci est en contradiction avec les mesures de températures de fusion qui n'indiquent pas un écart en température suffisant pour expliquer cela. Une explication permet d'expliquer ce paradoxe pour l'éthanol du moins. L'éthanol étant un produit hautement volatil il est possible que lors de la préparation de la solution une partie de l'éthanol se soit évaporée ce qui aurait comme effet de réduire la concentration en éthanol et donc d'augmenter la température de fusion réelle. Ainsi à une température donnée la température de fusion réelle du mélange serait plus haute que ce à quoi on s'attend ce qui irait dans le bon sens.

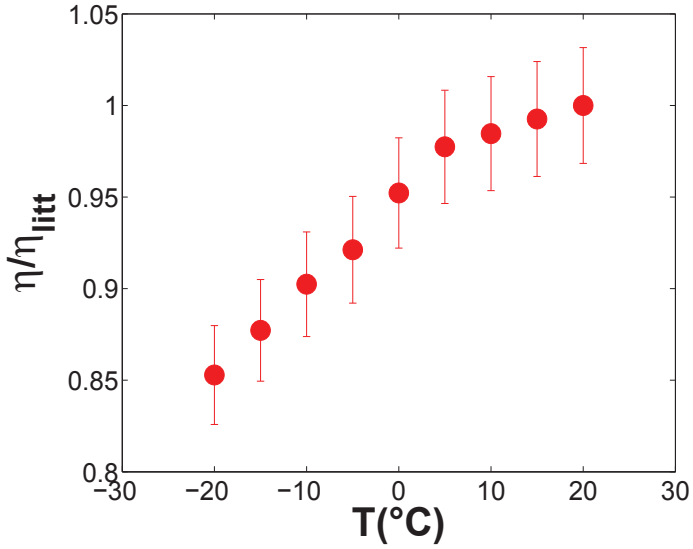

FIGURE 3.11 – Rapport entre la viscosité mesurée η et les donnée d'Hallett [13] pour les températures négatives et celles de Huber [37] pour les températures positives. Il s'agit ici de particules de 450nm dont la concentration de la solution est de 0.01%, le capillaire utilisé fait $50\mu m$.

Calibration par différents produits chimiques

Comme on a pu le voir précédemment, la calibration pour les mélanges eau/éthanol, eau/éthylène glycol ne permet pas d'expliquer l'augmentation anormale du coefficient de diffusion par rapport à celui obtenu à partir des données de viscosités d'Hallet[13]. Nous avons proposé une explication que la concentration réelle n'était pas la concentration attendue.
On peut clibrer le système autrement en utilisant des produits chimiques purs dont la température de fusion est bien connue. Les températures de fusion tabulées sont extraites de[36].
La méthode de détermination de la température de fusion est la première des deux discutées plus haut. La première calibration (cf tableau ci-dessous) date du 22/07/13 avec des températures extérieures autour de 30°C, il est possible qu'il y ait donc un effet sur la calibration. La deuxième date du 20/10/14 avec des température extérieures plus proche de 20°C. On voit qu'entre les deux il y a bel et bien une différence de température, jusqu'à 1°C pour le undécane . On évalue l'incertitude sur la température mesurée T_{linkam} sur une dizaine de capillaires différents, on voit qu'elle ne dépasse pas 0.2°C ce qui est relativement satisfaisant. En moyennant les incertitudes sur T_{linkam} on obtient 0.15°C. C'est cette valeur que l'on choisira par la suite. La température extérieure ayant manifestement une influence sur la température dans le capillaire, pour toutes les mesures que nous avons réalisées, nous avons refait une calibration en température, proche dans le temps.

produit	température de fusion tabulée °C	température de fusion mesurée °C	incertitude températures tabulées °C
tétradécane	5.87	5.3	0.010204
eau	0	-0.9	
tridécane	-5.35	-6.7	0.010204
dodécane	-9.55	-10.84	0.010204
undécane	-25.540	-27.89	0.025510
décane	-29.610	-32.13	0.010204
2-heptanone	-34.700	-37.6	0.20408

Table 3.1 – Température de fusion mesurée et température de fusion tabulée pour la première calibration

produit	température de fusion tabulée °C	température de fusion mesurée °C	incertitude températures tabulées °C
tétradécane	5.87	5.6	0.010204
eau	0	-0.33	0.118
dodécane	-9.55	-10.33	0.010204
diethyl-adipate	-20	-20.73	1.0204
undécane	-25.540	-26.83	0.025510
décane	-29.610	-31.3	0.010204
2-heptanone	-34.700	-36.9	0.20408

TABLE 3.2 – Température de fusion mesurée et température de fusion tabulée pour la deuxième calibration

Les données de la température tabulée T_{tab} en fonction de la température mesurée T_{linkam} sont très bien décrits par une droite(cf fig 3.12 en insert), cependant afin de bien se rendre compte de la différence entre les deux on trace $\Delta T = T_{tab} - T_{linkam}$ en fonction de T_{linkam}(cf fig 3.12). On prend en compte les incertitudes sur T_{linkam} soit 0.15°C, et les incertitudes sur T_{tab} qui sont données dans le tableau3.1 et 3.2. On cherche l'ajustement linéaire pour Δt en minimisant le χ_2. On voit fig3.12 que l'on peut bien modéliser ΔT par une droite. On peut donc obtenir pour une température souhaitée(qui équivaut à T_{tab}) la température effective (ici T_{linkam}) qu'il faut imposer. Par exemple pour obtenir une température de -29.610°C il faut imposer -31.3°C à la platine Linkam (selon le tableau3.2).

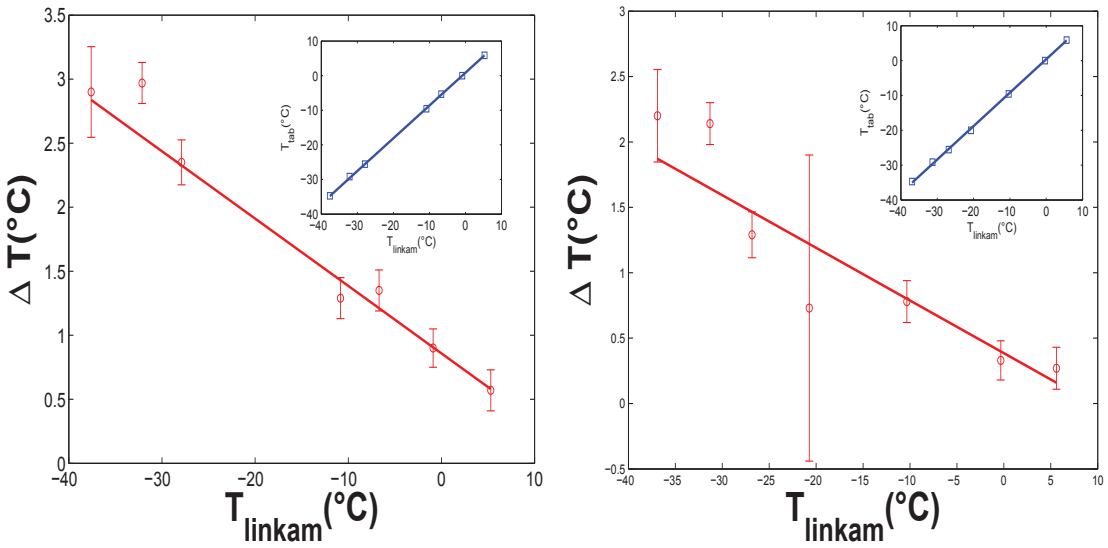

FIGURE 3.12 – A gauche, première calibration : ΔT de plusieurs produits chimiques en fonction de T_{linkam} et en insert T_{tab} en fonction de T_{linkam}. A droite, deuxième calibration

On peut voir (fig 3.13) l'effet de la calibration sur le rapport entre la viscosité mesurée et les données de viscosité d'Hallet [13] pour les températures négatives et [37] pour les températures positives. On utilise [37] comme donnée de référence à 20°pour

la viscosité. On constate qu'après calibration η/η_{Hallet}(carré bleu) est bien constant contrairement au cas où la correction en température n'était pas prise en compte.

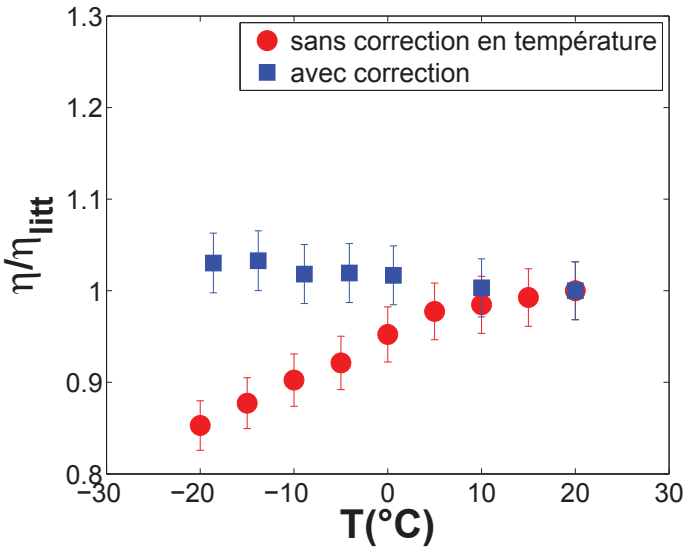

FIGURE 3.13 – Rapport entre la viscosité mesurée η et les données d'Hallett [13] pour les températures négatives et celles de Huber [37] pour les températures positives en fonction de la température. Dans le cas sans correction en température (ronds rouges) et dans le cas dans lequel on prend en compte la calibration à partir du tableau 1 (carrés bleus) . Il s'agit ici de particules de 450nm dont la concentration de la solution est de 0.01%, le capillaire utilisé mesure $50\mu m$.

3.2.3 Effets du scellage

Dans cette partie nous nous intéressons à l'effet du scellage des extrémités du capillaire sur la mesure. Comme nous l'avons précisé plus haut il y a deux composants servant au scellage : la cire et l'araldite.

La cire est inerte chimiquement ce qui signifie qu'on peut être sûre quant à la pureté de l'eau. Cependant elle supporte assez mal les basses températures, elle commence à se craqueler entre $-20^{\circ}C$ et $-24^{\circ}C$. En ce craquelant elle peut engendrer des entrées d'airs et donc des mouvements de convection de l'eau ce qui a pour effet de perturber le mouvement brownien des particules. Quant à l'araldite elle est beaucoup moins neutre chimiquement mais elle a l'avantage de très bien tenir aux basses températures. Cependant bien que non neutre chimiquement il est peu probable que la dissolution de l'araldite dans l'eau se fasse durant les expériences. On peut estimer le temps de diffusion vers la zone d'observation de l'araldite. Sachant qu'elle est déposée aux extrémités du capillaire et que le capillaire mesure environ 2cm de long, l'araldite étant composée de polymères expoxyde on suppose que la taille est d'environ $r = 10nm$ on peut donc déduire via la relation de Stokes-Einstein le coefficient de diffusion d'une chaîne de polymère D_p de $10nm$ dans l'eau $D_p = \frac{k_b T}{6\pi\eta_{eau} r}$. On obtient donc un temps de diffusion qui est donné par :

$$\Delta t = \frac{L^2}{2D_p} = 27j \tag{3.9}$$

On est donc très loin de la durée d'une expérience.

Cependant afin d'en avoir le cœur net on compare les mesures de viscosité dans deux cas(cf figure 3.14) :

Le cas où le capillaire est scellé uniquement à la colle et le cas où il est scellé à la cire , recouverte de colle afin d'assurer l'étanchéité aux basses températures.

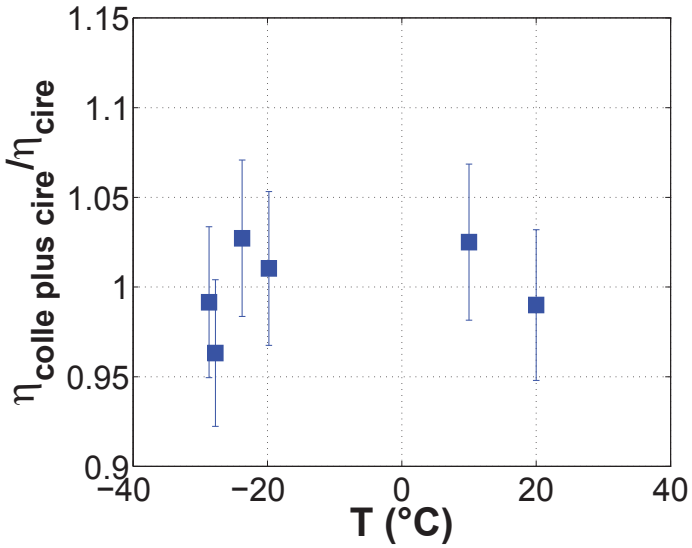

FIGURE 3.14 – Rapport entre la viscosité dans le cas cire plus colle et la viscosité avec de la cire seulement.

On peut en conclure d'après la figure 3.14 qu'il n'y a aucun effet de diffusion de

l'araldite ce qui confirme le calcul fait précédemment.

3.2.4 Les particules

Taille des particules

Un des paramètres dont il convient d'avoir une bonne connaissance est la taille des particules. En effet, le rayon **hydrodynamique** a des particules intervient dans l'équation de Stokes-Einstein. Cependant si on considère qu'il est constant en fonction de la température alors un décalage de la taille n'apportera qu'un facteur correctif constant pour la viscosité. Il convient donc tout d'abord de bien montrer que le rayon r physique est indépendant de la température.

Dans le cas d'un matériaux isotrope on peut écrire :

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta T \tag{3.10}$$

or :

$$V = \frac{4\pi.r^3}{3} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta r}{r} \tag{3.11}$$

d'où

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\alpha}{3}\Delta T \tag{3.12}$$

Ici α est le coefficient de dilatation thermique qui vaut environ $70.10^{-6}K^{-1}$ pour le polystyrène. Pour un écart de 20°C à -40°C (cas extrême) $\frac{\Delta r}{r} = 0.14\%$ ce qui est négligeable devant les incertitudes expérimentales. On peut donc affirmer que la taille des particules sera constante en fonction de la température. On cherche néanmoins à quantifier ce décalage constant de la taille des particules. On mesure la taille des particules de 70 et 450 nm avec un appareil nommé le zeta-sizer. Cet appareil permet entre autres de mesurer la taille des particules. La méthode utilisée pour la mesure de la taille est la diffusion dynamique de la lumière avec un laser qui est la même méthode que la DDM sauf que la lumière est monochromatique. On rentre certaines caractéristiques concernant les particules telles que l'indice de réfraction, la densité... Et à partir de la viscosité bien connue de l'eau à 20°il en déduit le rayon hydrodynamique des particules.

On peut voir figure 3.15 des mesures de la taille des particules de 70 et 450nm au zeta-sizer. Les rayons hydrodynamiques ainsi mesurés sont respectivement 35.53nm et 271.3nm. On a effectué des mesures au Zetasizer de 20°C à 5°C tous les 5 °C sans voir de changement sur les rayons hydrodynamiques. Il y a 1.4% d'écart entre le rayon constructeur et la mesure au zeta-mètre pour les particules de 70nm et 20% pour les particules de 450nm. En effet, on voit fig 3.16 la viscosité mesurée pour des particules de 450nm normalisée par la viscosité mesurée pour des particules de 70nm, la valeur du rapport ne dépend pas de la température comme on l'a prédit plus haut. Il ya bien un écart constant qui vaut environ 1.1 ce qui donnerait 10% d'erreur sur la taille or la mesure au Zetamètre nous donne 20%. Un effet des parois sur le coefficient de diffusion des particules (que l'on verra en détail dans le paragraphe : interactions avec les parois) est à prendre en compte si on veut estimer le rayon hydrodynamique des particules. L'équation qui permet d'obtenir le rayon hydrodynamique r_H est la suivante :

$$\frac{r_H}{r_{eff}}(1 - \frac{9}{8}\frac{r_H}{h - 2r_H} ln(\frac{h}{r_H} - 1)) = 1/1.1 \tag{3.13}$$

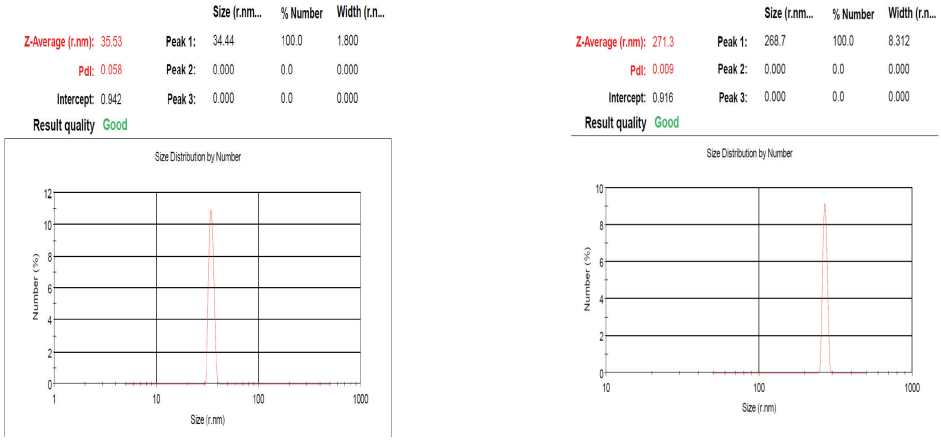

FIGURE 3.15 – Mesure du rayon hydrodynamique par zeta-sizer pour des particules dont le diamètre constructeur est de 450nm et de 70nm. La donnée qui s'agit de prendre est le Z-average

où r_{eff} est le rayon effectif qui permet d'obtenir la viscosité tabulée à $20^{\circ}C$, ici $r_{eff} = 247nm$. h est la distance entre les parois du capillaire qui est $50\mu m$. En résolvant numériquement cette équation, on obtient un rayon hydrodynamique $r_H = 232nm$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur constructeur qui donne un rayon hydrodynamique $227nm <= r_H <= 240nm$. Il y a donc eu un problème au niveau de la mesure avec le Zeta-sizer.

Interactions entre particules

Un des aspects fondamentaux de la mesure est la possibilité d'interactions entre les particules. On dénombre trois interactions possibles entre les particules plus ou moins importantes selon les caractéristiques de ces particules. Il s'agit de :
- L'interaction hydrodynamique qui est une force en $\frac{1}{r^2}$ [38]. De plus l'influence de l'interaction hydrodynamique sur le coefficient D dans le cas des suspensions diluées est donnée par [38] : $\frac{D(c_v)}{D_0} = 1-2.10.c_v$ où c_v est la concentration volumique en particules et D_0 est le coefficient de diffusion libre de toutes interactions. Dans le cas de la solution initiale dont la concentration massique est de $cm = 1\%$, $c_m = \frac{\rho_{particule}}{\rho_{eau}} c_v$ on obtient un rapport $\frac{D(c_v)}{D_0} = 0.98$.
- L'interaction coulombienne qui est aussi une force en $\frac{1}{r^2}$
- L'interaction de Van Der Waals qui est en $\frac{1}{r^7}$ dans le cas où $r >> a$ (Où a est la taille des particules) et en $1/r^2$ dans le cas $r \approx a$ [39].
Ce qui permet avec certitude d'affirmer qu'il y a présence de force coulombienne et de Van Der Waals est le fait que l'ajout de sel provoque l'agrégation des particules. En effet, on observe qu'il y a floculation des particules de 70nm et 450nm pour une concentration en sel comprise entre 0.1et $1mol/L$. Le phénomène est le suivant : les particules sont toutes chargées avec le même signe. Il y a donc répulsion entre elles. Lors de l'ajout de sel les ions de charges opposées viennent neutraliser la charge des particules. L'interaction de Coulomb est donc écrantée et il ne reste plus que l'interaction de Van Der Waals qui elle est attractive. D'où une agrégation des particules. Ceci permet d'affirmer qu'il

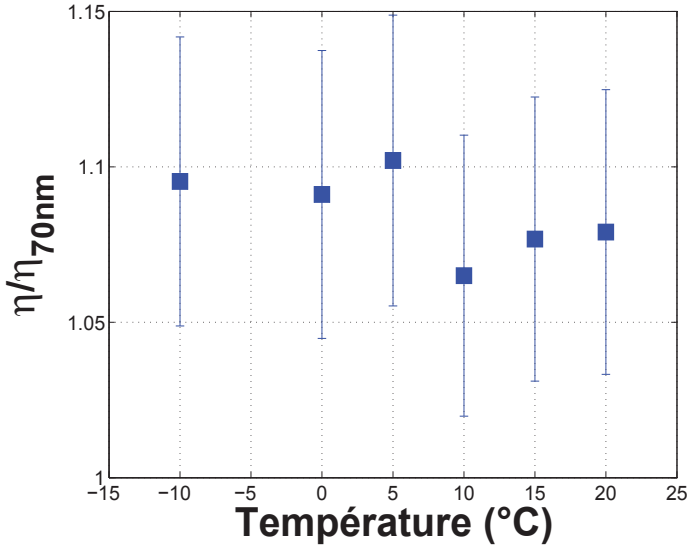

FIGURE 3.16 – On normalise la viscosité η mesurée pour des particules de 70 et 450nm par la viscosité mesurée avec des particules de 70nm. Les mesures sont faites dans un capillaire de 50μm les particules de 450nm sont diluées 100 fois et les particules de 70nm ne sont pas diluées.

existe bel et bien ces deux forces.

La distance entre les particules r est donnée par par :

$$r = (\frac{4\pi}{3}.\frac{\rho_{particule}}{\rho_{eau}}.\frac{1}{c_m})^{\frac{1}{3}}.a \tag{3.14}$$

Où a est la taille des particules et c_m la concentration massique des particules en %. Les particules sont en polystyrène, sa masse volumique est très proche de celle de l'eau $\rho_{polystyrene} = 1.05g/cm^3$. A titre d'exemple la solution initiale a une concentration massique de 1% ce qui donne une distance entre particules de $r = 7.6a$. Pour une concentration massique de 0.01% qui est la concentration que nous avons le plus souvent utilisée, on a $r = 35a$ on est donc dans le cas où la force de VDW est en $1/r^7$ donc négligeable. Pour cette concentration l'effet hydrodynamique sur le coefficient est de 2.1% cependant il s'agit d'un écart constant il est donc intégré dans le facteur correctif de la viscosité.

Afin de tester l'effet de la concentration on mesure le coefficient de diffusion(cf figure 3.17) aux concentrations suivantes : 1, 0.1, 0.0033, 0.002% ce qui correspond à une dilution de la solution initiale respectivement 0, 100, 300, 500 fois. Et on normalise par le coefficient de diffusion mesuré de la solution commerciale à 1%. On constate que toutes les valeurs quelles que soit les températures sont en accord entre elles aux barres d'erreurs près. Cependant, le coefficient de diffusion de la solution commerciale est systématiquement au-dessus des solutions diluées. En effet, pour la solution à 1% on a l'effet de l'interaction hydrodynamique entre les particules qui donne $\frac{D(c_v)}{D_0} = 0.98$. Pour les autres dilutions de 0.01%, 0.0033 et 0.0025% cet effet est parfaitement négligeable. On a doit donc avoir un rapport entre le coefficients de diffusion pour une solution diluée et la solution commerciale qui vaut 0.98. On constate sur la fig 3.17 que c'est bien le cas. On en déduit que les interactions entre particules sont négligeables.

Par la suite on fixera la concentration des particules à 0.01% pour des particules

de 350nm afin d'avoir un bon rapport signal/bruit car la limite de concentration qui permet d'avoir un signal correct est de 0.002%.

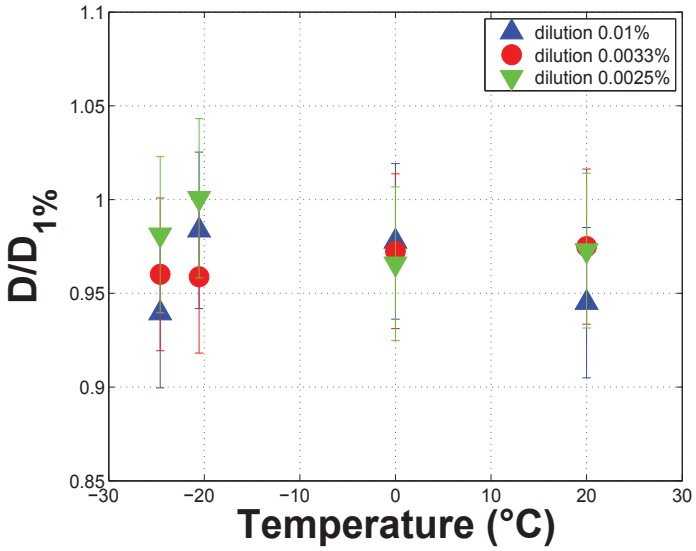

FIGURE 3.17 – $D/D_{1\%}$ en fonction de la température pour des dilutions différentes. D est le coefficient de diffusion pour des particules de 350nm dans un capillaire de 20μm pour les concentrations suivantes : 1% (solution non diluée), 0.01% (solution diluée 100 fois), 0.0033% (300 fois), 0.002% (500 fois).$D_{1\%}$ est choisi par convention comme le coefficient de diffusion dans la solution de concentration 1%(solution commerciale)
.

Par ailleurs pour les particules de 70nm au-delà d'une solution 7 fois dilués le signal n'est plus satisfaisant, ainsi on choisit par la suite de ne pas utiliser ces particules car la faible dilution possible limite considérablement la surfusion.

Décantation

Un autre effet à prendre en compte est la décantation. Il s'agit ici de voir pour les différentes particules si la décantation est significative ou non. On identifie les forces en jeu :
- La poussé d'Archimède
- La force gravitationnelle
- La force de frottement de Stokes

En projetant ces forces sur l'axe vertical (dans le sens de la gravité) on obtient l'équation suivante :

$$m\ddot{z} = (\rho_{particule} - \rho_{eau})\frac{4.\pi}{3}a^3.g - 6\pi\eta a\dot{z} \tag{3.15}$$

Ce qui fait apparaitre un temps caractéristique qui est :

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta a} = \frac{2}{9}\frac{a^2\rho_{particule}}{\eta} \tag{3.16}$$

On atteint 99% de la vitesse finale a 5τ, ce qui représente pour des particules de 450nm, a $20^{\circ}5\tau = 6.10^{-8}s$ autant dire que le régime stationnaire est instantané.
La vitesse limite ainsi atteinte est :

$$v_l = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho.a^2g}{\eta} \tag{3.17}$$

Pour différentes hauteurs h de capillaires calculons le temps de décantation τ_d au bout duquel toutes les particules ont décanté au fond du capillaire pour les particules de 70nm, 350nm, 450nm, et$1\mu m$ sachant que les particules de $1\mu m$ sont en silice($\rho = 2.65g/cm^3$) contrairement aux autres qui sont en polystyrène $\rho = 1.05g/cm^3$. On fixe la température à 20°C. Sachant que la viscosité de l'eau ne fait qu'augmenter en diminuant la température, on se trouve dans le cas où le temps de décantation est le plus faible possible parmi les températures explorées.
Le temps de décantation est donc donné par :

$$\tau_d = \frac{9}{2}\frac{h.\eta}{\Delta\rho a^2g} \tag{3.18}$$

hauteur de capillaire (μm)	particules de 70nm	350nm	450 nm	$1\mu m$(sillice)
20	42h	1h40min	1h	22s
50	105h	4h10min	2h30	55s
100	8j et 18h	8h20min	5h	110s
500	43j et 18h	49h40min	25h	9min

TABLE 3.3 – Temps de décantation à 20°C pour des tailles de capillaires différentes et des particules différentes.

On voit donc que les particules de silice sont à exclure car le temps de décantation est trop court. Cependant pour la configuration qui nous intéressera par la suite c'est-à-dire un capillaire de $20\mu m$ contenant des particules de 350nm, le temps de décantation est largement satisfaisant car l'acquisition d'un film est de $5s$ à 20°C et $40s$ à -30°C, après un temps de thermalisation de 5 min. Ainsi pour une température donnée le temps total ne dépasse pas les 18 min on est donc largement dans la condition dans laquelle le temps de mesure est largement inférieur au temps de décantation.

Interactions avec les parois

Une autre source d'influence sur le coefficient de diffusion est l'interaction entre les particules et les parois. Une nouvelle fois on peut répertorier trois interactions possibles :
- Une interaction hydrodynamique.
- Une interaction de Van der Waals
- Une interaction coulombienne.

L'effet de l'interaction de Van der Waals des parois sur les particules est négligeable. En effet, si on ajoute du sel dans la solution de particule les ions Na^+ et Cl^- vont venir écranter les charges des particules et les parois si celle-ci est électriquement chargée, et cela quelle que soit la configuration de charge des particules/paroi(même charges particules/paroi ou charges opposées). Ainsi, on s'attend à ce que la force de VDW prenne le dessus et donc qu'il y ait une dépendance de celle-ci en fonction de la concentration

en sel. Or on voit d'après la fig 3.18 que l'effet de l'ajout de sel n'influence pas le coefficient de diffusion par rapport au cas de l'eau pure pour deux concentrations en sel : $10^{-2}mol/L$ et $10^{-4}mol/L$ mais que le rapport $D/D_{eaupure}$ est autour de 1 pour les deux concentrations. Ce qui nous permet d'affirmer avec certitude qu'il y a bien existence d'une interaction de VDW et Coulombienne entre les particules et la paroi est que lorsqu'on ajoute une concentration en sel de $10^{-1}mol/L$ une partie des particules forment des clusters entre elles mais au bout d'un certain temps (quelques heures) certaines se retrouvent collées sur les parois du capillaire.

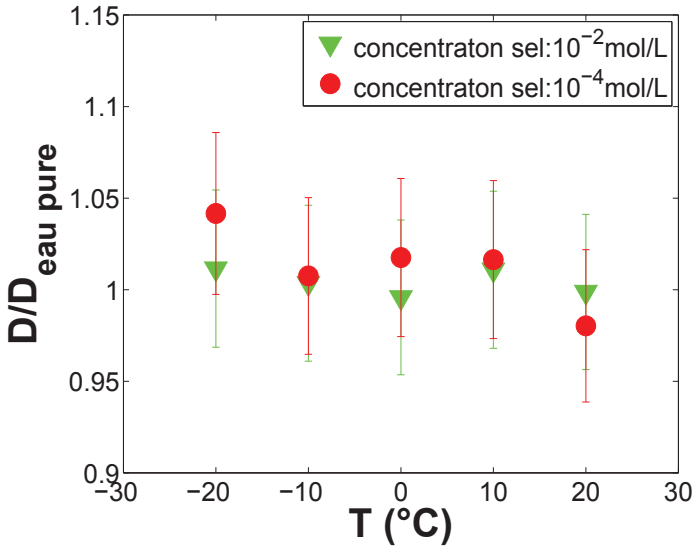

FIGURE 3.18 – Evolution de $D/D_{eaupure}$ en fonction de la température pour deux concentrations en sel $10^{-2}mol/L$ et $10^{-4}mol/L$. La dilution de la solution est de 0.01% les particules font 450nm, le capillaire a une hauteur de $50\mu m$.

Un argument supplémentaire est que la force de VDW entre un plan et une particule varie en $\frac{1}{r^4}$ et on a vu précédemment que l'interaction de VDW entre des particules est négligeable car elle est en $\frac{1}{r^2}$. Cependant la plupart des particules sont beaucoup plus loin des parois que de leurs voisines, il est donc raisonnable que la dépendance en $\frac{1}{r^4}$ rende négligeable l'interaction de VDW des parois sur les particules.

On peut appliquer le même raisonnement pour l'interaction Coulombienne, sachant que l'interaction de VDW est négligeable, l'ajout de sel écrantant les charges cela a pour effet de diminuer l'interaction Coulombienne et donc il y aurait une dépendance en concentration de $D/D_{eaupure}$ or on voit qu'il n'en est rien.
Reste l'interaction hydrodynamique des particules avec la paroi. Selon Oseen [40] il y a deux effets sur le coefficient de diffusion de l'interaction hydrodynamique. L'un est l'effet sur le coefficient de diffusion parallèle $D_{//}$ aux parois donc perpendiculaire à l'axe optique et l'autre est un effet sur le coefficient de diffusion perpendiculaire $D_{\perp}$ aux parois donc parallèles à l'axe optique. On a vu précédemment que le coefficient de diffusion ne dépendait pas de l'altitude du plan de focalisation$z$(cf le §profondeur de champ) du moins sûr au moins 300 à $400\mu m$. Le coefficient de diffusion qui nous intéresse ici est bien sur le coefficient de diffusion parallèle, l'influence du coefficient de

diffusion le long de l'axe optique est négligeable. L'expression donnée pour $D_{//}$ est :

$$\frac{D_{//}}{D_0} = 1 - \frac{9a}{16}(\frac{1}{z} + \frac{1}{h-z}) \tag{3.19}$$

où a est le rayon de la particule, h est la hauteur du capillaire, z est la distance de la paroi au centre de la particule fig3.19.

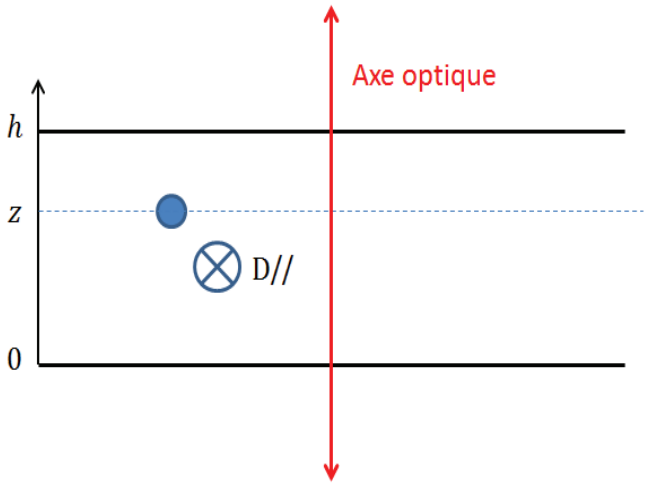

FIGURE 3.19 – Schéma du capillaire

Cependant il s'agit ici de la correction d'une particule à une distance z donnée. Il faut donc intégrer sur toute la profondeur du capillaire afin d'avoir l'effet moyen sur l'ensemble des particules.

$$\left\langle \frac{D_{//}}{D_0} \right\rangle (h) = \frac{1}{h-2a} \int_a^{h-a} \frac{D_{//}(z)}{D_0}.dz = 1 - \frac{9}{8}\frac{a}{h-2a} ln(\frac{h}{a} - 1) \tag{3.20}$$

La figure 3.20 montre l'évolution de $D(h)/D(20\mu m)$ en fonction de la température pour différents capillaires. On peut voir D diminue lorsqu'on réduit la taille du capillaire, ce qui correspond à l'intuition physique : les particules diffusent d'autant plus que les parois sont éloignées.

On peut comparer le résultat théorique avec les valeurs mesurées en moyennant :D/D_0 pour toutes les températures, en normalisant ensuite par la valeur de D/D_0 pour le capillaire de $500\mu m$, afin de se débarrasser du pré-facteur sur la taille des particules. On s'intéresse finalement à la grandeur suivante qui représente le rapport entre D_{mesure} sur un capillaire de hauteur h et D mesuré sur celui de $500\mu m$, à T donné :

$$f_{normalise,mesuree}(h) = \langle \frac{D(h)}{D(500\mu m)} \rangle \tag{3.21}$$

Du côté théorique, on utilise l'équation 3.19 en négligeant l'effet sur la largeur l car on a $l = 10h$

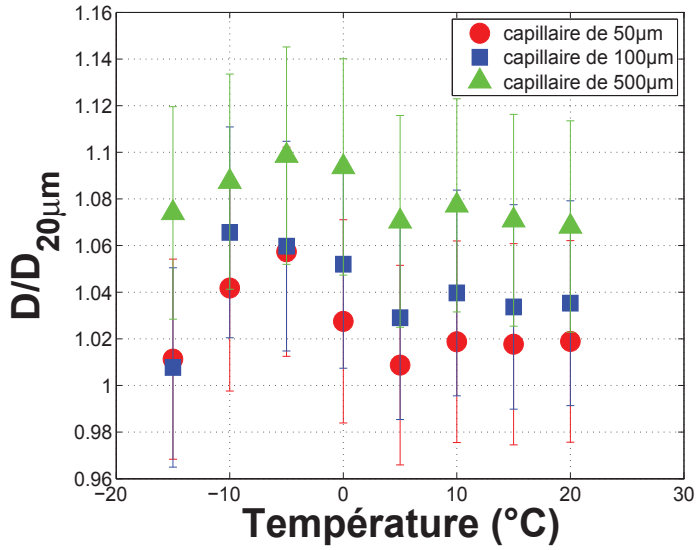

FIGURE 3.20 – Evolution de $D/D_{20\mu m}$ en fonction de la température pour des tailles de capillaires différents. La concentration massique de la solution est de 0.01%. Les particules font 450nm. D est le coefficient de diffusion dans un capillaire de taille donnée (50,100 et 500μm) et $D/D_{20\mu m}$ est le coefficient de diffusion dans le capillaire de 20μm

Ici il est important de prendre non pas a le rayon "constructeur" de la particule mais bien le rayon hydrodynamique r_h car c'est lui qui est effectif dans les phénomènes physiques. On a vu plus haut que le rayon hydrodynamique pour des particules dont $a = 225m$ est d'après ce que l'on a obtenu plutôt $r_H = 232nm$.

On obtient finalement pour $f_{normalise,mesuree}$ vs $f_{normalise,theorique}$ la figure suivante :

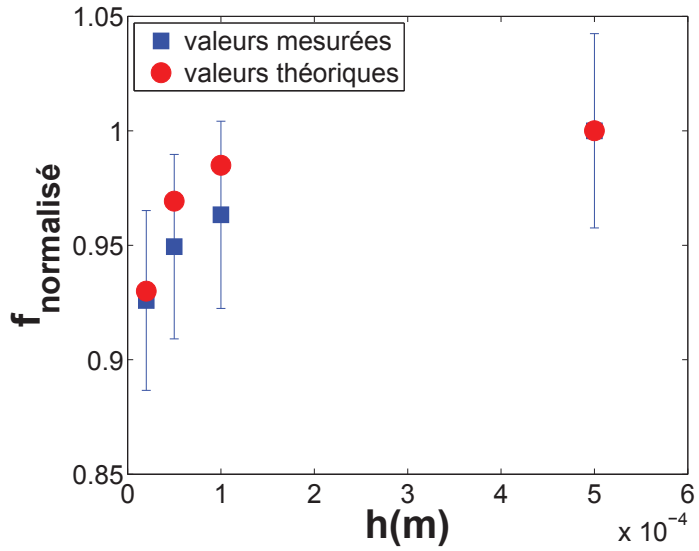

FIGURE 3.21 – Comparaison entre la théorie et la mesure à $T = 20^{\circ}C$ pour la grandeur $f_{normalise}$. Les particules utilisées ont un diamètre (constructeur) 450nm, la concentration massique est de 0.01%.

On constate que le modèle est tout à fait satisfaisant(cf fig3.21). Ce qui montre une

fois encore que la seule interaction à prendre en compte est l'interaction hydrodynamique avec les parois . Cet effet introduit un facteur constant qui sera par la suite "noyé" dans un facteur englobant aussi les autres effets systématiques sur le coefficient de diffusion. Cependant c'est un point important à prendre en considération car par la suite il nous permettra d'être en cohérence avec les valeurs de rayon hydrodynamique donné par le constructeur. Comme le montre l'équation 3.18, le décalage ne dépend ni de la température ni de la viscosité. On a ainsi un paramètre constant à prendre en compte, valable quelle que soit la température.

Pureté de la solution

Une des questions qui ont pu se poser concerne la pureté de la solution initiale. En effet, comment les particules, malgré l'interaction de VDW, ne s'agglomèrent pas au bout d'un certain temps ? Il est probable qu'au bout d'un temps long le mouvement brownien permet aux particules de franchir la barrière énergétique. On s'attend donc au bout d'un temps long à voir apparaitre des clusters de particules.
Or on constate qu'il n'en rien, ceci pourrait s'expliquer par une force de déplétion supplémentaire qui empêcherait les particules de s'approcher. Cette force serait induite par un ajout de surfactants par le fabricant. Ainsi la mesure de la viscosité s'en trouverait altérée. Ceci est cependant peu probable étant donné que l'on a vu précédemment que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration.

Afin d'en avoir le cœur net il faut pouvoir se débarrasser des éventuelles molécules présentes dans la solution initiale. Pour ce faire on suit le protocole suivant :
- On prend une certaine quantité de la solution de particules, ici des particules de 350nm que l'on place dans une centrifugeuse. On impose une accélération de $4000g$ pendant 5 min ce qui est suffisant pour voir apparaître deux phases bien distinctes : une au fond où se trouve presque toutes les particules et une au-dessus constituée essentiellement d'eau.
On enlève ensuite la partie supérieure avec une pipette, on enlève alors beaucoup de molécules de surfactants s'il y en avait au départ. On rajoute le même volume d'eau distillé, exempte de surfactants. On répète la procédure 5 fois. Sur la figure 3.22 on peut voir le rapport entre le coefficient de diffusion sans centrifugation et avec. Les points fluctuent autour de la valeur 1 tout à fait en accord avec la barre d'erreur.

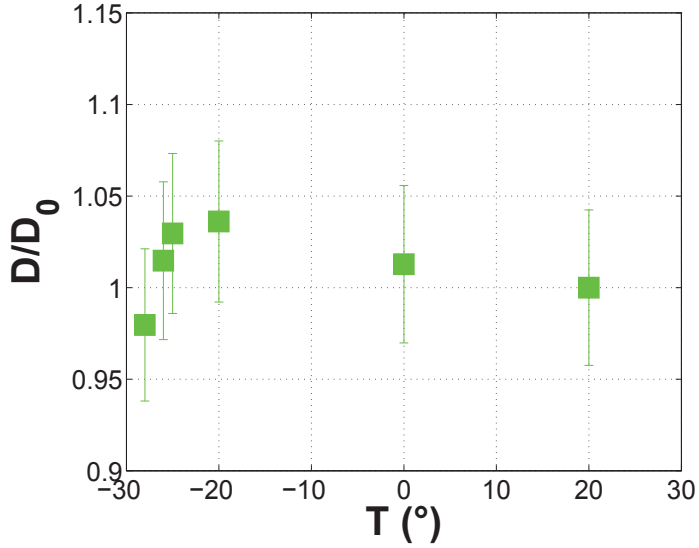

FIGURE 3.22 – Evolution de D/D_0 en fonction de la température où D est le coefficient de diffusion mesuré pour des particules de 350nm issu d'une solution centrifugée pour une solution à 0.02%. D_0 est le coefficient de diffusion mesuré sans centrifugation.

Chauffage par éclairage

Un des aspects qu'il est important de prendre en compte est le fait qu'il est possible que les particules de polystyrènes absorbent de la chaleur sous l'effet de l'éclairage par la lumière du microscope et éventuellement la transmettent à leur milieu ambiant ce qui induirait une augmentation locale de la température. Cet effet serait d'autant plus important que la température serait basse.
Afin de tester cet effet on considère deux protocoles différents :
Protocole 1 : On impose une température donnée tout en éteignant la lumière, et au moment de l'acquisition du film on allume la lampe. On fait cela de 20° à −20°(cf figure 18 les ronds rouges). Cependant on peut argumenter qu'il est possible que l'absorption et l'émission de chaleur se soient faites pendant le temps très court entre l'allumage et la prise du film. D'où la nécessité d'établir un autre protocole.
Protocole 2 : Afin de révéler cet hypothétique effet d'absorption/émission de chaleur par les particules on se place à la plus basse température possible, en l'occurrence -32°C. On impose un éclairage minimal et on règle en conséquence le temps d'exposition à $40ms$ pour être dans la condition où on possède tout le spectre de niveau de gris, et on prend un film dans ces conditions. Dans un deuxième temps, avec un nouveau capillaire on refait la même procédure mais pour un éclairage maximal, on diminue le temps d'exposition à $5ms$ pour avoir tout le spectre de niveau de gris.
On a donc un rapport en temps d'exposition de $40/5 = 8$ d'où un rapport d'intensité lumineuse d'un facteur 8 aussi.

On voit sur la figure 3.23 que pour le protocole 1 le rapport entre les coefficients de diffusion mesurés avec lumière avant la mesure et celui sans lumière avant est constant. De même pour le cas du protocole 2 le rapport des coefficients de diffusion entre le cas l'éclairage faible et de l'éclairage fort est très proche de 1 ; l'écart est de 0.8% ce qui est largement dans la barre d'erreur.

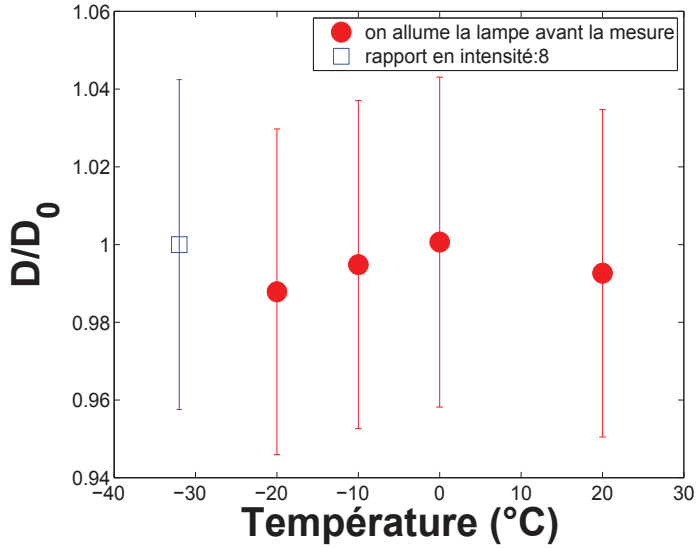

FIGURE 3.23 – D/D_0 pour deux cas différents : (en rouge) il s'agit du rapport entre le coefficient de diffusion mesuré D juste après allumage de la lampe et le coefficient de diffusion D_0 pour lequel la lampe est allumée bien avant la mesure. (En bleu) il s'agit du rapport entre le coefficient mesuré D à -32°C à un éclairage donné et un coefficient de diffusion mesuré D_0 pour un éclairage 8 fois plus intense

3.3 La surfusion

Dans cette partie on compare les configurations (particules/capillaire) afin de déterminer celle pour laquelle la surfusion est la meilleure. Tout d'abord on se souvient que pour les particules de 70nm il n'est pas possible de diluer la solution initiale plus que 7 fois, si on dilue la solution plus cela que le rapport signal/bruit obtenu n'est plus satisfaisant. Cela limite considérablement la surfusion de la solution des particules de 70nm puisqu'à $T = -24^{\circ}C$ la solution cristallise systématiquement. On va donc se tourner vers les particules de 450 et 350nm. En effet leur taille étant proche de la longueur d'onde de la lumière visible, les particules diffusent beaucoup plus la lumière de manière isotrope(diffusion de Mie) que les particules de 70nm qui est plus anisotrope(diffusion de Rayleigh) la direction de l'objectif étant favorisé cela permet donc de beaucoup plus de diluer la solution, on a vu précédemment qu'on pouvait diluer les solutions de particules de 350 et 450nm jusqu'à 500 fois, cependant on fixe la dilution à 100 fois afin d'optimiser le signal obtenu.
Un autre point important est le volume du capillaire. Le taux de nucléation homogène et hétérogène augmente lorsqu'on augmente le volume d'eau. D'une part dans le cas de la nucléation hétérogène la probabilité de trouver des impuretés augmente avec le volume du capillaire. De même pour la nucléation homogène la probabilité de créer un germe de nucléation dépassant la taille critique (au-delà de laquelle les effets de tension superficielle cessent de favoriser le liquide) diminue. Pour une concentration de particules (350, et 450nm) fixée à 0.01% on compare les températures maximales de surfusion pour les capillaires de $20 * 200\mu m$ et $50 * 50\mu m$ car ce sont les plus petits que nous possédions.
Le protocole est le suivant : on scelle les capillaires avec de la cire et de laraldite afin d'éviter l'intrusion d'air dans le cas du craquèlement de la cire à basse température, car

l'entrée d'une bulle d'air a pour effet de limiter la surfusion du fait de ces oscillations qui engendrent des perturbations dans le milieu et d'engendrer des écoulements parasites empêchant l'analyse du mouvement brownien.
On baisse ensuite à température relativement doucement à $2^{\circ}C/min$ afin de pouvoir avoir le temps de lire la température atteinte lors de la cristallisation et surtout pour ne pas trop perturber le système car de grande variation de températures induisent de grand flux thermiques donc des écoulements, ceci augmente la probabilité de cristallisation. On reproduit l'expérience deux à trois fois afin d'avoir plus de statistique.

taille du capillaire (μm)	taille des particules(nm)	température de surfusion max °C
20*200	450	-28.4
20*200	350	-31.6
50*50	450	-27
50*50	350	-28.7

TABLE 3.4 – Tableau de la température de surfusion maximale en fonction des différentes configurations particules-capillaires

On 3.4 voit que la configuration dans laquelle l'eau surfond à la plus basse température obtenue est pour le capillaire de $20\mu m$ avec des particules de 350nm et ceci bien que le volume soit $4000/2500 = 1.6$ fois plus important que pour le capillaire $50 * 50\mu m$ C'est donc cette configuration que l'on choisira par la suite. On verra de plus par la suite que la température de surfusion maximale atteinte n'est pas $-31.5^{\circ}C$ mais $-34^{\circ}C$ ce qui est normal étant donné que pour les mesures nous avons utilisé beaucoup plus de capillaires augmentant la possibilité de surfondre davantage dans certains cas .

3.4 Protocole pour la mesure de la viscosité dans le D_2O

On s'intéresse ici au protocole permettant de mesurer la viscosité de l'eau lourde D_2O. En effet, les particules sont initialement en solution dans de l'eau légère. Il convient donc de s'en débarrasser afin de la remplacer par de l'eau lourde. On applique donc le protocole suivant :

On prend la solution de particules de 350nm dont on dépose une goutte de masse environ $m \approx 0.03g$ dans un bécher. On chauffe ensuite celui-ci à $90^{\circ}C$ jusqu'à voir l'apparition de la vapeur d'eau qui s'échappe du bécher, à partir du moment ou on observe l'apparition des premières vapeurs d'eau on laisse chauffer le bêcher pendant 1 min. On ne laisse pas davantage car la solution serait trop sèche et il serait donc impossible de la re-dissoudre dans l'eau lourde à cause de l'interaction de Van Der Waals, il ya donc forcément encore un peu d'eau légère. Comme nous l'avons vu précédemment la force de Van Der Waals attractive est d'autant pus importante à courte distance. Le fait d'augmenter la concentration des particules en chauffant rapproche les particules et il y a une distance critique à ne pas dépasser sinon l'interaction de Van Der Waals est tel que les particules s'agglomèrent et il est alors impossible de les re-dissoudre dans l'eau lourde. Voila pourquoi il ne faut ni chauffer trop fort ni trop longtemps. En repesant après chauffage la masse de la goutte restante est en moyenne de $0.003g$. On a donc enlevé 90% de l'eau. Ensuite on dilue avec de l'eau lourde de façon à obtenir une concentration molaire d'eau lourde au minimum de 99.9%. Or cette concentration est

supérieure à la concentration molaire de l'eau lourde initiale qui est de 99.8%.
Un effet qui peut changer la concentration est l'eau contenue dans l'air.

En effet la fraction molaire d'eau dans l'air est donnée par :

$$\phi_{H_2O} = \frac{P_{sat}}{P}.HR \tag{3.22}$$

où HR est l'humidité relative (%) et P_{sat} la pression de vapeur saturante qui dépend de la température. A Lyon l'humidité relative moyenne est de 76% ce qui donne a $20^{\circ}\phi_{H_2O} = \frac{P_{sat}}{P}.HR = 1.7\%$

Pour un volume V_{air} donné et un volume V_{D_2O} donné on a une concentration d'eau par rapport à l'eau lourde qui est :

$$\phi_{H_2O/D_2O} = 0.017.\frac{n_{air}}{n_{D_2O}}$$

(3.23)

$$\frac{n_{air}}{n_{D_2O}} = \frac{P_0.V_{air}}{RT}.\frac{1}{\frac{\rho_{D_2O}.V_{D_2O}}{M_{D_2O}}} = \frac{P_0.M_{D_2O}}{\rho_{D_2O}RT}.\frac{V_{air}}{V_{D_2O}} \tag{3.24}$$

où P_0 est la pression atmosphérique, R la constante des gaz parfait, ρ_{D_2O} la masse volumique de l'eau lourde, M_{D_2O} la masse molaire de l'eau lourde.

On obtient donc $\phi_{H_2O/D_2O} = 0.0013\%.\frac{V_{air}}{V_{D_2O}}$ ce qui est parfaitement négligeable car V_{air} est typiquement le volume du bécher.

Chapitre 4

Résultats et analyses

"*Tout tombe à l'eau mais rien ne s'enfonce dans les puits profonds*"
— Friedrich Nietzsche

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord voir les résultats "bruts" pour l'eau et le D_2O, ensuite nous allons utiliser différentes lois phénoménologiques et théoriques afin d'essayer d'en tirer une interprétation physique. En fin de chapitre on traitera du cas de la violation de la relation de Stokes-Einstein dans le cas de l'eau et du D_2O. Là aussi on essaiera d'extraire une interprétation.

4.1 Viscosité de l'eau jusqu'à -34°C

4.1.1 Présentation des différentes configurations

Pour les mesures de viscosité de l'eau quatre runs ont été fait. Les deux premiers runs ont été fait suite à la première calibration en température (cf paragraphe 3.2.2). Le premier run est le cas d'un capillaire scellé à l'araldite uniquement tandis que le second run est un capillaire scellé à la cire et ensuite à l'araldite. Nous avons montré plus haut que les deux conditions sont parfaitement équivalentes(cf 3.2.3). Les deux derniers runs correspondent à la deuxième calibration en température cf paragraphe 3.2.2.

On peut voir dans le tableau ci-dessous les températures maximales de surfusion pour chaque run :

numéro du run	température de surfusion max °C/(K)
1	-33.7°/ $239.43K$
2	$-28.7^\circ/244.45K$
3	-31.3°/ $241.86K$
4	$-33.88^\circ/239.27K$

Table 4.1 – Tableau de la température de surfusion maximale en fonction des différents runs

Ainsi on surfond jusqu'à pratiquement -34° ce qui est 10° en-dessous de la température atteinte par Hallet[13] qui surfond jusqu'à -24°. Seul Osipov [1] qui a pu mesurer la viscosité jusqu'à -35°C.

4.1.2 Facteur correctif et rayon hydrodynamique

Comme il a été expliqué plus haut, deux effets non maîtrisables et mal connus, mais indépendant de la température influent sur la valeur de la viscosité : l'interaction hydrodynamique des billes avec la paroi, qui change le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique, qui n'est pas le même que le rayon donné par le constructeur et ceci change la valeur de la viscosité lorsqu'on applique la relation de SE. Il y a donc un facteur indépendant de la température à appliquer à la valeur de la viscosité déduite du coefficient de diffusion mesuré en utilisant le rayon physique des particules. Il convient donc de normaliser par un facteur correctif issu d'une valeur fiable provenant de la littérature. On choisit la valeur de la viscosité à 20°C $\eta_0(20^\circ C) = 1.0016 \pm 0.0017 mPa.s$ [37]. Le facteur correctif est obtenu en prenant la moyenne des viscosités sur 12 capillaires différents à $20^\circ C$ soit $< \eta(20^\circ) >= 1.129 mPa.s$. On obtient donc un facteur correctif de $1.0016/1.0832 = 0.9246$ que l'on applique à toutes les températures. Une façon équivalente est de déduire directement le rayon hydrodynamique à partir de la moyenne des coefficients de diffusion sur les 12 capillaires où $< D >= 1.134 \pm 0.026 \mu m^2/s$ est d'utiliser la valeur de viscosité de $1.0016 mPa.s$. On déduit via l'équation de SE un rayon effectif $r_{eff} = 189nm$ ce qui est supérieur au rayon hydrodynamique donné par le constructeur qui est $179 \pm 5nm$. Voyons si on peut retrouver la valeur constructeur en utilisant la formule d'Oseen moyennée(eq3.18) en prenant un capillaire de $20\mu m$ en cherchant à calculer quel rayon hydrodynamique doit-on prendre pour avoir $\eta_0/\eta_{//} = 0.9246$? C'est-à-dire quel est le rayon hydrodynamique r_H réel tel que :

$$\frac{\eta_0}{\eta_{//}} = \frac{\frac{k_B T}{6\pi . D_0 . r_{eff}}}{\frac{k_B T}{6\pi . D_{//} . r_H}} = \frac{D_{//} . r_H}{D_0 . r_{eff}} = \frac{r_H}{r_{eff}}(1 - \frac{9}{8}\frac{r_H}{h - 2r_H} ln(\frac{h}{r_H} - 1)) = 0.9246 \tag{4.1}$$

En résolvant numériquement la dernière équation on obtient $r_H = 180 \pm 4nm$ ce qui est compatible avec la valeur donnée par le constructeur qui est $179 \pm 5nm$.

4.1.3 Valeurs de viscosités

En mesurant la viscosité de 20° à la température maximale de surfusion on obtient pour les 4 runs un total de 369 valeurs.

Afin de générer des valeurs lissées, on choisit d'ajuster les 369 points par une loi en puissance donnée par $\eta = \eta_0(\frac{T}{T_s} - 1)^{-\gamma}$ avec $T_s = 224.80K$,$\gamma = 1.7044$ et $\eta_0 = 1.3069.10^{-4} Pa.s$. En effet, ce fit est tout à fait satisfaisant car son χ_2 réduit est $\chi_2 = 0.79$ de plus il a l'avantage de contenir peu de paramètres par rapport aux exponentiels ou autres polynômes. On peut voir fig 4.1 la viscosité lissée par ce fit en fonction de la température jusqu'à -34° C :

4.1.4 Estimation de la barre d'erreur

Encore une fois en prenant les 12 valeurs de viscosités à 20° C avec 12 capillaires différents on obtient un écart type relatif de 2.3%. Afin de prendre en compte la variation de l'écart type avec la température on utilise la loi en puissance de la viscosité vue plus haut : $\eta = \eta_0(\frac{T}{T_s} - 1)^{-\gamma}$. On a vu dans la section 3.2.2 que l'incertitude sur la température est comprise entre $0K$ et $0.19K$ lorsqu'on baisse la température de $6^\circ C$ à $-35^\circ C$. On peut choisir un compromis de $0.15K$ sur toute la gamme de température. Ainsi on peut

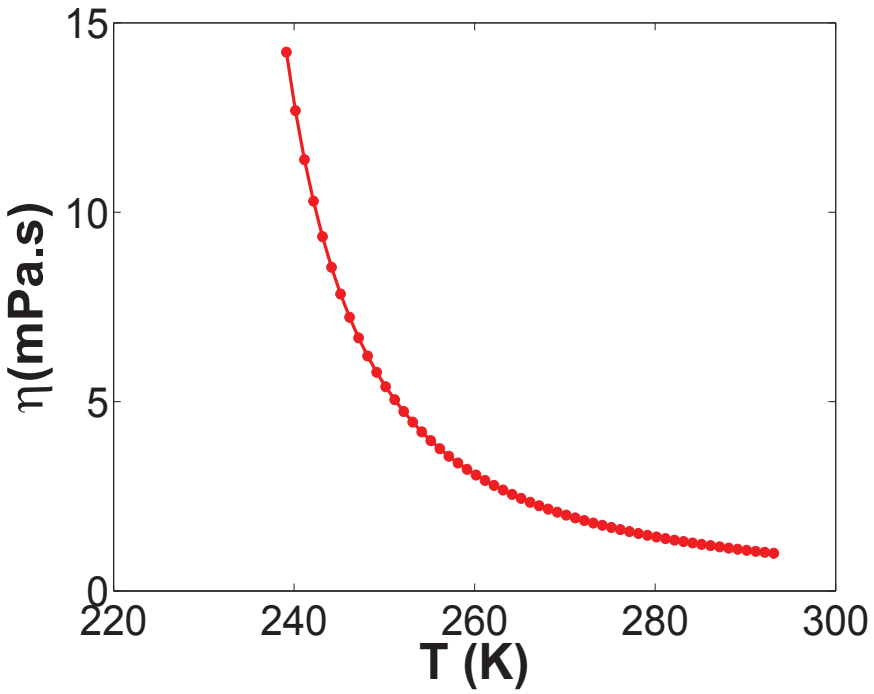

FIGURE 4.1 – Viscosité(lissée) de l'eau de $20^{\circ}(293.15K)$ à $-34^{\circ}(239.15K)$ à chaque degrés

reporter l'incertitude de la température sur l'incertitude en viscosité en utilisant la loi de puissance de la viscosité. On obtient donc :

$$\frac{\Delta\eta_T}{\eta_T} = \gamma.\frac{\Delta T}{T - T_s} \tag{4.2}$$

avec $\Delta T = 0.15K$

Ainsi on a d'une part une incertitude à une température donnée qui traduit tous les effets qui peuvent influer sur la viscosité : traitement des films, taille du capillaire, contact thermique...

D'autre part on a un effet de l'incertitude sur la température réele qui se retrouve dans la viscosité. Les deux effets étant indépendants on en déduit finalement une incertitude totale comme étant la combinaison des deux incertitudes. On a donc :

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = [(0.023)^2 + (\frac{\Delta\eta_T}{\eta_T})^2]^{1/2} = [(0.023)^2 + \gamma.\frac{\Delta T}{T - T_s}^{2}]^{1/2} \tag{4.3}$$

Avec $\Delta T = 0.15K$. On obtient ainsi une incertitude comprise entre 2.3% et 2.9% à -34°C.

On peut visualiser de manière plus confortable les différentes valeurs de viscosité en traçant les résiduels . Les résiduels sont définis par : $(\eta_{exp} - \eta_{fit})/\Delta\eta$, où $\Delta\eta$ est l'incertitude expérimentale. On obtient ainsi pour les 4 runs la figure 4.2 :

On peut de plus voir la répartition des points dans un histogramme pour chaque valeur de résiduel fig4.3. On peut ajuster cet histogramme par une gaussienne. Ainsi la gaussienne représente bien la dispersion des points. Ceci nous montre qu'il y a cohérence entre le choix du fit et de l'incertitude. En effet la largeur à mi-hauteur de la gaussienne

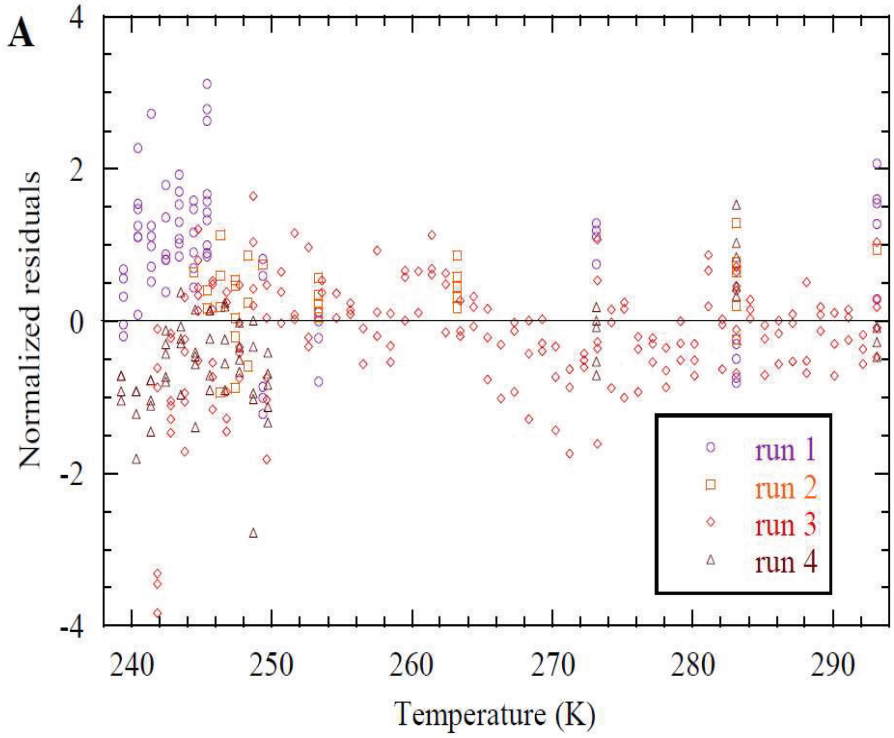

FIGURE 4.2 – Résiduels normalisés de chaque point de mesure de la viscosité de H_2O par rapport à la courbe lissée définis de la façon suivante : $Res = (\eta_{exp} - \eta_{fit})/\Delta\eta$

vaut environ 1 ce qui montre que le choix de prendre une incertitude de 2.3 à 2.9% est tout à fait satisfaisant. Les résidus des différents runs sont groupés autour de valeurs moyennes différentes. Il reste donc des écarts systématiques d'un capillaire à l'autre qu'on a intégrés dans la barre d'erreur générale.

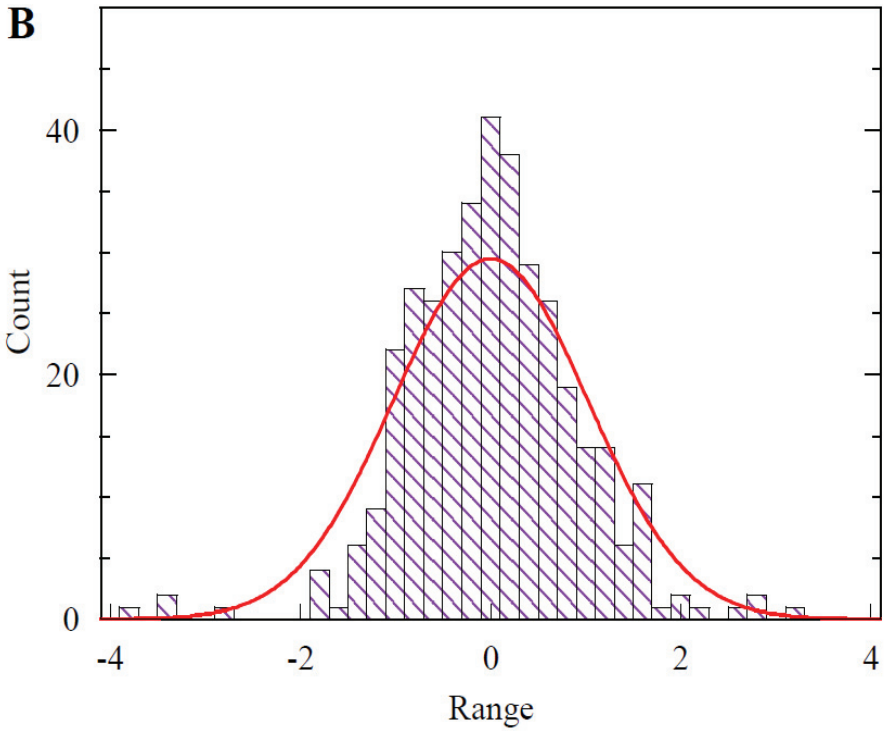

FIGURE 4.3 – Histogramme des résiduels normalisés pour H_2O

4.2 Comparaison avec les valeurs de viscosités de la littérature

On peut visualiser cf fig4.4 la déviation relative pour un ensemble de données de viscosité que l'on trouve dans la littérature [13],[1],[26] par rapport à nos données lissées. Nos données sont en accord avec les données de Hallet[13] et de Colling[26] dans l'intervalle 293.15K à 249.15K.

On constate cependant un biais croissant avec Hallet en dessous de 255K. L'explication possible est à chercher au niveau de la température. Dans [13] on peut lire :"The temperature was maintained uniform, and could be measured to $\pm 0.1^{\circ}C$ for an individual measurement. At the lowest temperature, the uncertainty was somewhat larger,± 0.3, as equilibrium had not been attained. Par exemple a 249K, $0.3^{\circ}C$ correspondent à 2% d'incertitude sur la viscosité. De plus Hallet ajoute :"possible defect in this technique is that the warmer water which enters the measuring system is not cooled sufficiently quickly to the bath temperature, leading to apparently smaller values of viscosity. On constate effectivement une sous-estimation des valeurs de viscosité d'Hallet par rapport à nos valeurs en dessous de 255K.
Il donne ensuite trois explications qui montre que cet effet est négligeable en comparaison avec les barres d'erreurs : "The agreement between the form of the viscosity-temperature relation at temperatures above 0°C. (The results of Bingham and Jackson (1918)[41]. (ii) Raising the temperature of the inlet water to as high as + 50°C did not produce any significant change in the time of flow when the capillary was maintained at a constant temperature of 0 °C. (iii) The flow rate was directly proportional to the

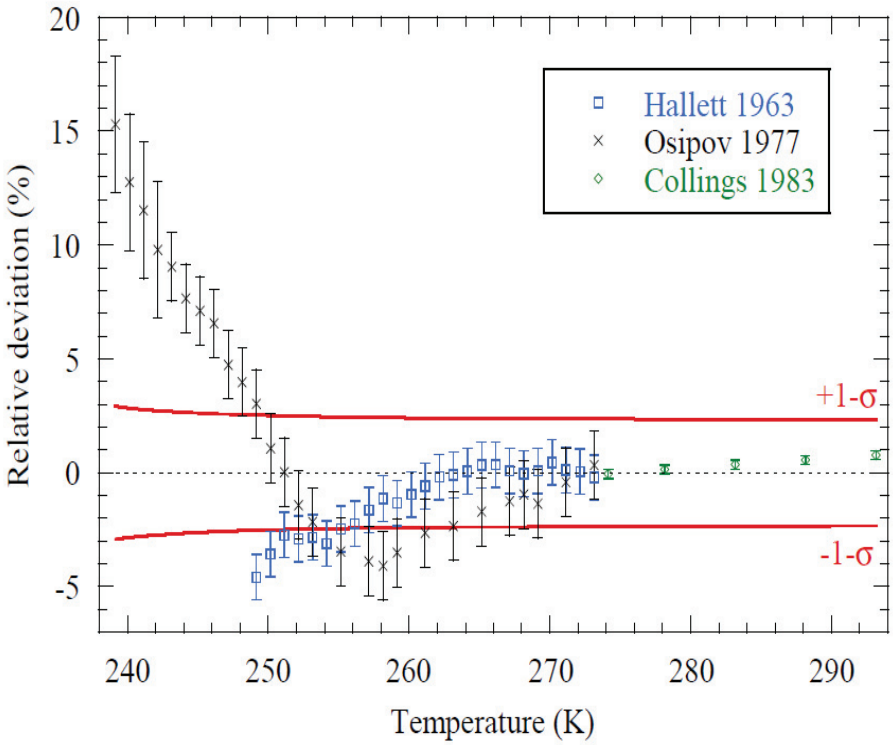

FIGURE 4.4 – Écart relatif des données de la littérature par rapport à nos données lissées. On peut voir les données de [13],[1],[26] avec leurs barres d'erreurs respectives. Les deux traits rouges représentent notre incertitude expérimentale avec 68% de confiance.

head of water over the range of 2 to 30 cm at constant temperature.
Ainsi on peut conclure que la faible sous-estimation des valeurs d'Hallet à basses températures n'est pas significative.

Cependant cela n'est pas le cas pour les valeurs d'Osipov [1]. En effet, l'écart relatif des valeurs de [1] dépasse de loin nos barres d'erreur, cet écart atteint jusqu'à 15% d'écart à 239.15K.
On explique cet écart dans la section suivante.

4.3 Explication de l'écart entre nos données et celles d'Osipov[1]

Comme nous l'avons vu dans la section précédente il y a un important écart de nos données avec celle d'Osipov à basses températures puisque cet écart peut atteindre jusqu'à 15% à 239.15K. Cho et al [2] ont écarté les valeurs d'Osipov à basses températures en invoquant les résultats "curieux" de la densité dans les petits capillaires de $4\mu m$ observés par Hare et Sorensen[42]. Nous proposons ici une explication. Un effet qui peut expliquer notre désaccord est l'effet électro-osmotique[43]. Osipov a mesuré la viscosité par technique Poiseuille. Dans un capillaire de quartz de rayon $1\mu m$ en quartz on impose une surpression ce qui implique un écoulement. En mesurant le débit il remonte à la viscosité. Cependant le capillaire en quartz contient surement des charges à la surface, ainsi lorsqu'il y a écoulement, des charges sont advectées , ce qui a pour effet de créer un courant de charge. On peut voir le capillaire comme un circuit ouvert, le déplacement des charges induit entre les deux extrémités du capillaire un champ électrique donc d'une différence de potentiel. Cette tension engendre un contre-écoulement opposé à l'écoulement de Poiseuille, ce qui au final donne un débit effectif plus petit qu'un débit purement Poiseuille. Voyons comment mettre ceci en équation :

On peut résumer l'effet électro-osmotique avec une matrice qui décrit les effets de couplage entre les effets hydrodynamiques et électriques. Cette matrice relie le débit volumique Q_v et le débit électrique imposé Q_e au gradient de pression ∇P et au gradient de potentiel électrique $\nabla\phi$. Cette matrice est la suivante :

$$\begin{pmatrix} Q_v \\ Q_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{vv} & L_{ve} \\ L_{ve} & L_e \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} -\nabla P \\ -\nabla\phi \end{pmatrix} \tag{4.4}$$

$Q_e = 0$ car le circuit électrique est ouvert. On a :
- $L_{vv} = \frac{\pi R^4}{8\eta}$ qui correspond à la loi de Poiseuille.
- $L_{ee} = \pi.R^2\sigma_e$ qui correspond à la loi d'Ohm avec σ_e et la conductivité électrique de l'eau.
- $L_{ve} = L_{ev} = -\pi.R^2.\frac{\epsilon.\epsilon_0\phi_s}{\eta}$ ce qui représente le terme de couplage, où $\epsilon.\epsilon_0$ est la permittivité diélectrique et ϕ_s le potentiel de surface. Si on se remet dans les conditions de mesure d'Osipov dans lesquelles on mesure Q_v on peut exprimer Q_v en fonction d'une nouvelle viscosité "effective" η_{eff} :

$$Q_v = -\frac{\pi.R^4}{8\eta_{eff}}\nabla P \tag{4.5}$$

avec :

$$\eta_{eff}(T) = \frac{\eta(T)}{1 - \frac{a(T)}{\eta(T)}} \tag{4.6}$$

et :

$$a(T) = \frac{8\epsilon_0^2}{R^2}.\frac{\epsilon^2(T).\phi^2(T)}{\sigma(T)} > 0 \tag{4.7}$$

Ce modèle donne la bonne dépendance, on obtient une viscosité surestimée comme on en a eu l'intuition plus haut. De plus cette correction décroît en $1/R^2$ ce qui devient négligeable pour les grands capillaires, ce qui explique que Hallet[13] n'ai pas été dérangé par cet effet car bien qu'Hallet ait utilisé la même méthode d'écoulement de Poiseuille, il

a utilisé un capillaire de $100\mu m$, ce qui rend l'effet négligeable. Voyons s'il est possible de vérifier ceci quantitativement. On doit prendre en compte de la dépendance de $\epsilon(T)$ et de $\sigma(T)$ en température, pour cela on extrapole les données à partir de respectivement pour $\epsilon(T)$[36] et $\sigma(T)$[44].

On obtient :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} - \frac{D}{T^3}\right) , \tag{4.8}$$

avec $\sigma_0 = 100\mu Sm^{-1}$, $A = -1.7756$, $B = -903.75K$, $C = 0.41340\,10^6 K^2$ et $D = 0.81046\,10^8 K^3$, et

$$\epsilon(T) = \epsilon_1 + \epsilon_2 T + \epsilon_3 T^2 , \tag{4.9}$$

avec $\epsilon_1 = 249.21$, $\epsilon_2 = -0.79069K^{-1}$ et $\epsilon_3 = 7.2997\,10^{-4}K^{-2}$.

On suppose cependant que ϕ est lui indépendant de la température. On obtient ainsi pour la valeur de $\phi = 4mV$ qui reproduit au mieux les points d'Osipov. On obtient donc la courbe suivante :

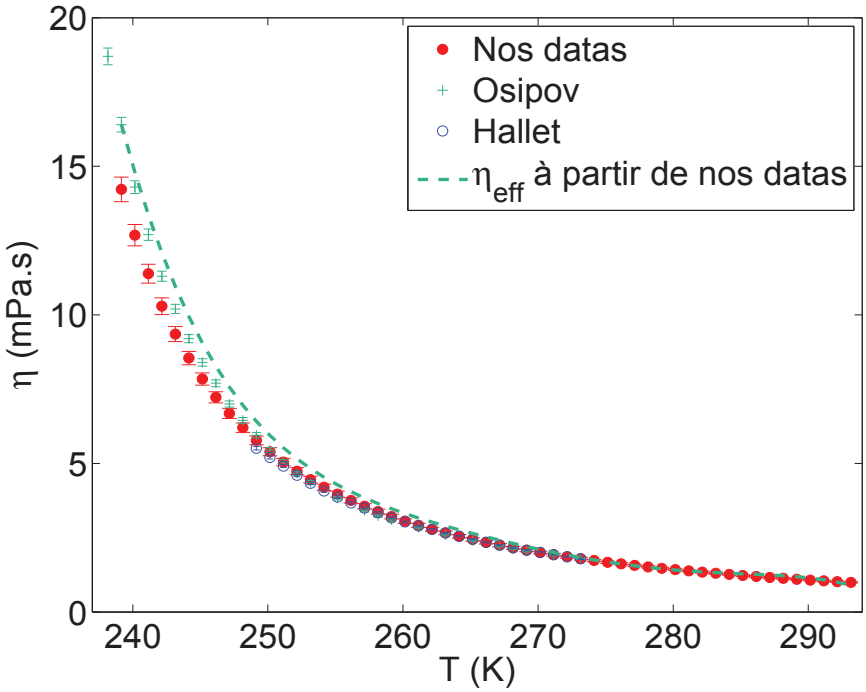

FIGURE 4.5 – Test de l'équation 4.6(trait en pointillé vert) à partir de nos valeurs, et les valeurs d'Ospiov en vert

On peut voir sur la figure 4.5 que la courbe de η_{reff} approche assez bien les valeurs d'Osipov. On peut conclure que le modèle que nous proposons, malgré ses approximations, est relativement satisfaisant ce qui nous permet d'expliquer le désaccord avec les

valeurs d'Osipov en dessous de 250K. D'ailleurs on peut voir fig 4.4 que les valeurs d'Osipov s'écartent de celles de Hallet à partir de 253K ce qui confirme ce que nous disons.

4.4 Viscosité de D_2O jusqu'à -25°C

4.4.1 Les différentes configurations

Nous avons vu dans le chapitre précédant le protocole pour la mesure de la viscosité dans le D_2O. Comme dans le cas de l'eau légère on procède à la centrifugation pour supprimer les effets des éventuels surfactants. Nous arrivons dans les cas sans/avec centrifugation à des concentrations de 99.8% et de 99.9% en D_2O.

Nous obtenons donc quatre configurations :

- Le D_2O à 99.8% sans centrifugation.
- Le D_2O à 99.8% avec centrifugation.
- Le D_2O à 99.9% sans centrifugation.
- Le D_2O à 99.8% avec centrifugation.

Dans le tableau ci-dessous on peut voir les températures de fusion maximales pour les différentes configurations :

configuration	température de surfusion max °C/(K)
99.8% sans centrifugation : run 1	$-25^{\circ}C/$ 248.15K
99.8% avec centrifugation : run 2	$-22^{\circ}C/251.15$
99.9% sans centrifugation(1) : run 3	$-16^{\circ}C/$ 257.15K
99.9% sans centrifugation(2) : run 4	$-18^{\circ}C/$ 255.15K
99.9% avec centrifugation : run 5	$-18^{\circ}C/255.15K$

TABLE 4.2 – Tableau de la température de surfusion maximale en fonction des différentes configurations

On constate cf tab 4.2 qu'on surfond le mieux avec la solution à 99.8% sans centrifugation avec une température maximum de surfusion de $-25^{\circ}C/248.15K$. Il est surprenant de constater que l'on surfond pratiquement de $10^{\circ}C$ au-dessus de l'eau légère. On retrouve pratiquement cet écart dans la littérature[45]. On peut donc supposer que la différence de températures de nucléation homogène provient d'une différence structurale entre H_2O et D_2O. Soper [46] montre qu'il y a des différences au niveau quantique entre l'eau lourde et légère. Il montre par exemple que la liaison hydrogène dans le cas de l'eau légère est 4% plus courte.
Il semble cependant très difficile de faire le lien entre les différences quantiques et la différence entre les degré maximal de surfusion.
Dans la littérature on ne trouve qu'Osipov[1] qui a des mesures dans l'eau lourde surfondue. Hardy [47] a fait des mesures dans l'eau lourde cependant jusqu'à $5 \deg C$. Ce qui n'est pas surfondu car la température de fusion de D_2O est de $3.8 \deg C$.

De la même façon que pour l'eau légère on obtient l'incertitude en prenant cette fois-ci 5 capillaires à 20°C, ce qui fait 12 mesures. On obtient ainsi une incertitude de 2%. Comme pour le cas de l'eau légère, on lisse nos valeurs par une loi de puissance , mais dans le cas de l'eau lourde on applique ce lissage uniquement sur nos valeurs de 293.15K à 248.15K. On obtient un $\chi_2 = 3.52$ ce qui est correct. Les paramètres de fit sont les suivants : $\eta_0 = 1.2313.10^{-4} Pa.s$,$T_s = 228.29K$,$\nu = 1.8525$.

On peut voir figure 4.6 les données lissées de la viscosité de l'eau légère et lourde par la loi de puissance.

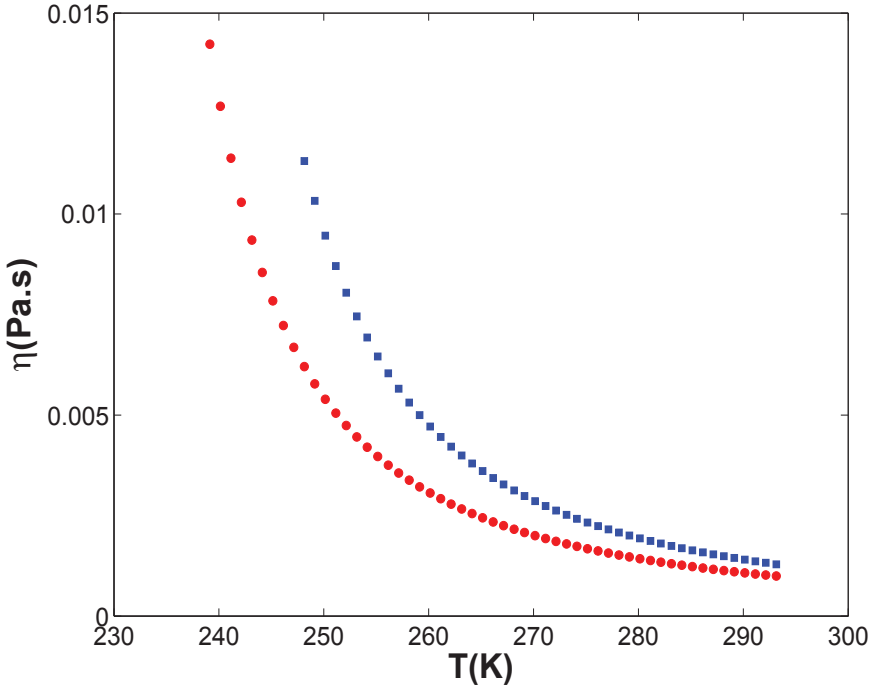

FIGURE 4.6 – Viscosité de l'eau lourde jusqu'à 248.4K (carrés bleus) et la viscosité de l'eau légère jusqu'à 239.15K(ronds rouges).

En appliquant l'effet de l'incertitude de la température via le lissage en loi de puissance, on obtient une incertitude totale qui varie entre 2.32 et 2.51% à plus basse température.

On peut visualiser la dispersion des valeurs pour les différents runs en traçant les résiduels qui sont définis par : $(\eta_{exp} - \eta_{fit})/\Delta\eta$, avec $\Delta\eta$ est l'incertitude expérimentale. La figure obtenue est la suivante(fig 4.7) :

De plus, on peut voir la répartition des points dans un histogramme pour chaque valeur de résiduel fig4.8. En ajustant l'histogramme par une gaussienne, on peut constater que le choix des incertitudes est relativement satisfaisant.

4.4.2 facteur correctif et rayon hydrodynamique

De la même manière que pour l'eau légère, on obtient le facteur correctif en moyennant les viscosités à 20°C sur les 12 mesures. Pour obtenir ce facteur correctif, on utilise une valeur de viscosité obtenue par Hardy[47] précise à 0.1%. On obtient donc un facteur correctif qui est : 1.2514/1.3478 = 0.92848 que l'on applique à toutes les températures. En résolvant l'équation $\frac{r_H}{r_{eff}}(1 - \frac{9}{8}\frac{r_H}{h-2r_H}ln(\frac{h}{r_H} - 1)) = 0.92848$ avec $r_{reff} = 188.48nm$ et $h = 20\mu m$ la hauteur du capillaire, on obtient un rayon hydrodynamique de $184.05 \pm 4nm$. Ce qui est tout à fait satisfaisant puisque pour l'eau légère, on obtenait 180 nm. On est donc dans la barre d'erreur.

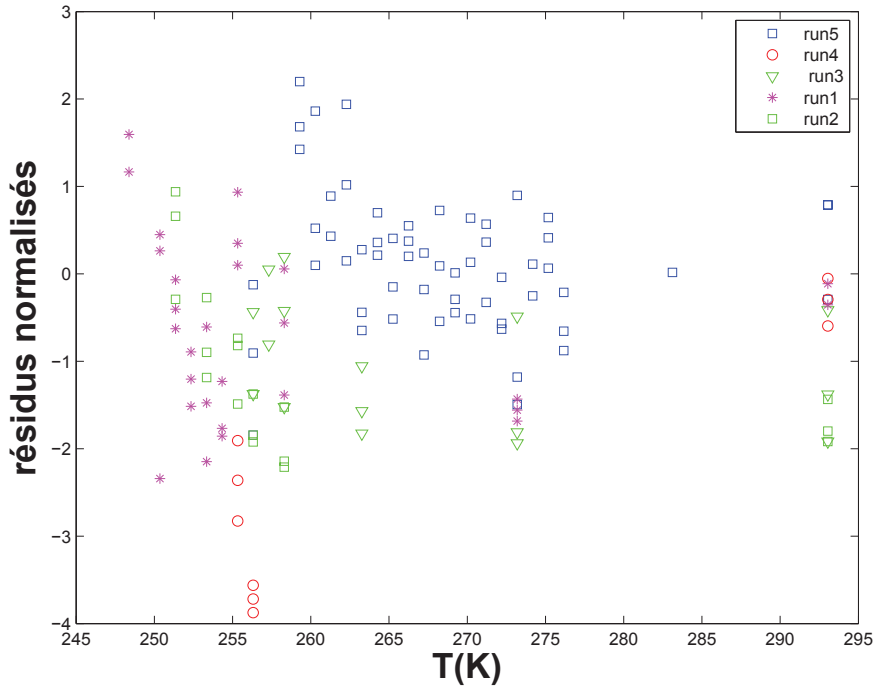

FIGURE 4.7 – Résiduels normalisés de chaque point de mesure de la viscosité de D_2O par rapport à la courbe lissée définis de la façon suivante : $Res = (\eta_{exp} - \eta_{fit})/\Delta\eta$

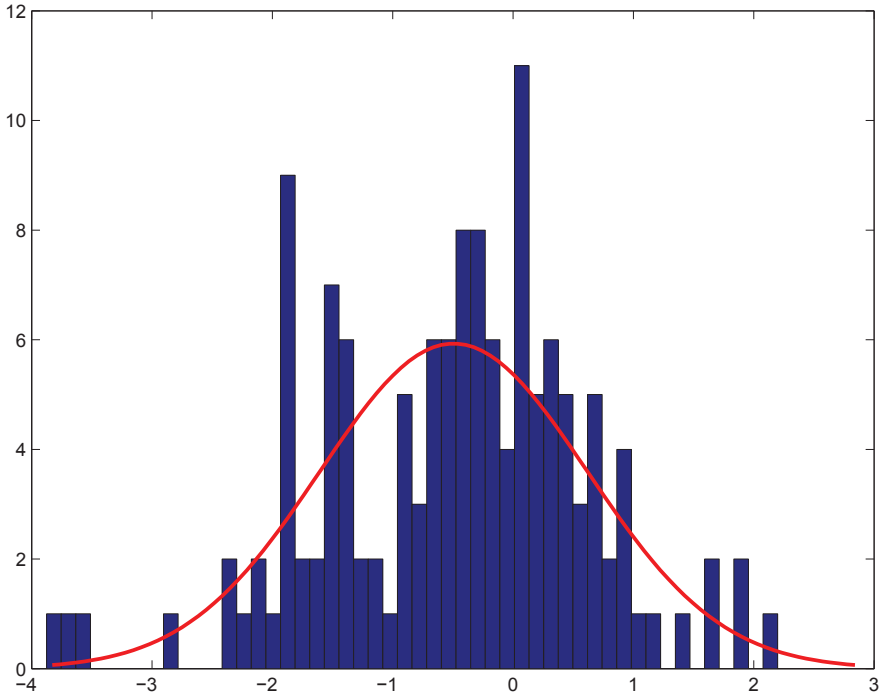

FIGURE 4.8 – Histogramme des résiduels normalisés pour D_2O

4.5 Différents fits de $\eta(T)$

Dans cette partie nous allons tester certain ajustements "classiques" que l'on retrouve souvent dans la littérature de la transition vitreuse comme la loi d'Arrhenius, la loi de Vogel Fulcher Tammann(VFT) etc. Nous allons tester certains modèles comme celui de Tanaka[48] et essayer d'en tirer une interprétation physique. Pour chaque plage de températures, nous utilisons les données les plus précises existantes.

Dans les tableaux et on trouve les références des données utilisées pour les différents fit.

Premier auteur	Précision %	gamme de température mesurée(K)	gamme de température choisie K
Hallett[13]	1	249.15-273.15	250.15-273.15
Collings[26]	0.2	274.15-343.15	274.15-343.15
Kestin[49]	0.5	297.85-491.95	343.35-491.95
Nos données lissées	2.9-2.3	239.15-298.15	239.15-249.15

Table 4.3 – Tableau des données de viscosité utilisées pour l'eau légère

Premier auteur	Précision %	gamme de température mesurée(K)	gamme de température choisie (K)
Hardy[47]	0.1	278.15-398.15	278.15-398.15
Nos données lissées	2.46-2.08	248.15-293.15	248.15-276.15

Table 4.4 – Tableau des données de viscosité utilisées pour l'eau lourde

4.5.1 Loi d'Arrhenius

Nous commençons avec la très fameuse loi d'Arrhenius qui décrit les liquides dits "forts" en opposition aux dits faibles. La loi d'Arrhenius est la suivante :

$$\eta = \eta_0 . \exp(E_a/k_B.T) \tag{4.10}$$

où E_a est l'énergie d'activation, elle correspond à l'énergie potentielle du puits dans lequel se trouve une molécule, autrement dit c'est l'énergie nécessaire pour faire se déplacer une molécule entre deux autres. Les liquides forts sont bien décrits par cette loi, dans ce cas l'énergie d'activation est constante, c'est le cas par exemple de la silice SiO_2 cf fig4.9.

D'autre part, on peut voir sur le diagramme cf fig qu'il y a d'autres liquides dits fragiles, dont la viscosité varie plus vite en température qu'avec une loi d'Arrhénius. En effet, ce comportement peut être décrit par une dépendance de l'énergie d'activation avec la température (cette dernière augmente lorsque la température diminue). Ainsi, pour un verre très fragile comme le o-terphenyl, quand la température passe de 3 à

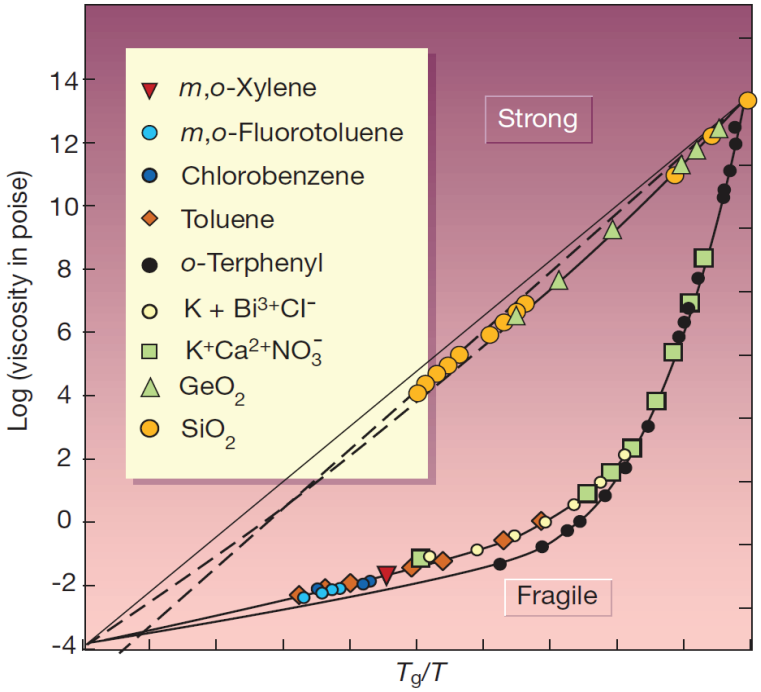

FIGURE 4.9 – Diagramme d'Angell montrant la différence entre les liquides forts et faibles sur l'évolution de leur viscosité avec la température [50].

$1.5T_g$, l'énergie d'activation est 5 fois plus grande. Une explication qualitative peut-être donnée[51] : "on peut voir une molécule comme dans une "cage" de molécules voisines. Quand la température diminue, chaque molécule est de plus en plus bloquée car la densité augmentant, la contrainte exercée par les voisines est de plus en plus forte. On peut donc imaginer que cette contrainte de plus en plus forte aboutisse à une augmentation de l'énergie E_a, comme si le nombre effectif de molécules à déplacer augmentait lorsqu'on va vers les basses températures. Ainsi, lorsque la température diminue, le mouvement individuel des molécules, existant à haute température, serait remplacé par le déplacement d'un groupe de molécules corrélées et plus la température est basse, plus le nombre de molécules corrélées augmenterait".

Traçons la viscosité en fonction de T_g/T [52] avec T variant de 372.76K à 239.15K afin de tester la loi d'Arrhénius :

On voit clairement(fig 4.10) que l'on n'obtient pas un comportement Arrhénius sur toute la gamme de températures. Cependant jusqu'à $0.45T_g$ on obtient une bonne droite. On peut donc penser qu'il y a un comportement liquide-fort à hautes températures et faible à basses températures. L'énergie d'activation est donnée par :$Ea = k_B.T(\ln(\eta) - \ln(\eta_0)$ qui doit être constant à hautes températures. On obtientη_0 en ajustant $\ln(\eta)$ par une droite sur la plage de températures pour laquelle $\ln(\eta)$ est linéaire. L'énergie d'activation augmente en baissant la température ce qui confirme le comportement non-Arréhnius de l'eau(lourde et légère). Cependant, à hautes températures l'énergie d'activation est constante.

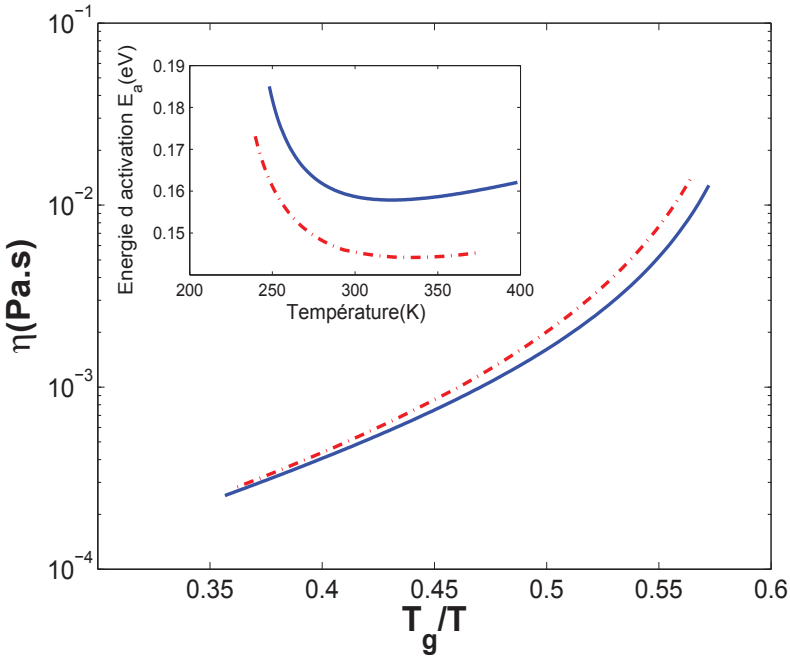

FIGURE 4.10 – η en fonction de $T_g/T.H_2O$ en pointillés et D_2O en trait plein. Avec $T_g(H_2O) = 136K$[52](figure principale) et $T_g(D_2O) = 142K$ [28]. L'énergie d'activation E_a en fonction de T(représenté en insert).

4.5.2 VFT

La seconde loi qu'il est courant de tracer est la loi de Vogel Fulcher Tammann(VFT) qui permet de décrire le comportement d'un liquide faible. Cette loi s'utilise généralement proche de T_g pour les verres pour rendre compte de l'augmentation rapide de la viscosité en baissant la température.

$$\eta = \eta_0 . \exp(\frac{B.T_0}{T - T_0}) \tag{4.11}$$

En effet, dans le cas de certains verres la viscosité augmente de 14 ordres de grandeur ce qui laisse prévoir une divergence de la viscosité à une température particulière(ici T_0). Ainsi il s'agit plutôt d'une loi phénoménologique car la température T_0 n'a pas un sens physique bien établi. Le modèle d'Adam-Gibbs en donne une interprétation, cependant elle ne peut s'étendre à tous les aspects de la transition vitreuse.

On trace $ln(\eta)$ en fonction de $1/(T - T_0)$ fig 4.11 :

Avec $B = 2.288$, $\eta_0 = 4.44210.10^{-5} Pa.s$, et $T_0 = 168.9K$ pour H_2O et $B = 2.6228$, $\eta_0 = 3.7592.10^{-5} Pa.s$, et $T_0 = 168.45K$.

On voit que la loi de VFT décrit relativement bien les données pour H_2O et D_2O , sauf aux basses températures.

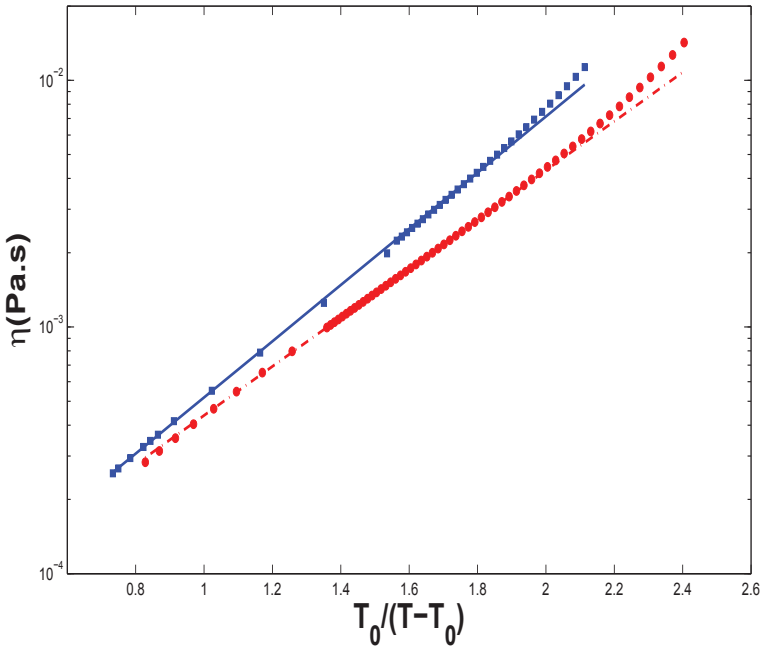

FIGURE 4.11 – Comparaison entre les données expérimentales(ronds pour H_2O et carrés pour D_2O) et le fit VFT(trait plein pour H_2O et en pointillé pour D_2O) en semi-log.

4.5.3 Test du fit de Speedy-Angel

Un autre fit peut être essayé, il s'agit d'une loi de puissance dite loi de Speedy-Angell. Ce fit est le suivant :

$$\eta = \eta_0(\frac{T}{T_s} - 1)^{-\gamma} \tag{4.12}$$

C'est justement le fit qui nous a servi pour lisser nos valeurs expérimentales dans une gamme de température restreinte. Comparons donc les données expérimentales et les données issues de la loi de puissance sur toute la gamme en température(239.15 à 491.95 pour H_2O) et (248.15 à 398.15 pour D_2O).

On a $T_s = 225.66K$,$\eta = 1.3788.10^{-4}Pa.s$ et $\gamma = 1.6438$ pour H_2O. Et $\eta_0 = 1.3311.10^{-4}Pa.s$,$T_s = 235.8031K$,$\nu = 1.5231$ pour D_2O. On constate que le fit en loi de puissance décrit très bien pour l'eau légère avec $\chi_2 = 0.91$, il y a toutefois un décrochage à hautes températures. Pour l'eau lourde, la loi de puissance marche beaucoup moins bien avec $\chi_2 = 5.8$. Il s'agit tout de même du meilleur ajustement puisque pour respectivement H_2O et D_2O les χ_2 pour la loi VFT donne 10.5 et 30.

4.5.4 Modèle à deux états

Un modèle dû à Tanaka[48] décrit l'eau comme un mélange de deux "types de structures" différentes. Une structure ordonnée par les liaisons hydrogènes noyée dans une mer d'un liquide dont la structure est désordonnée. La proportion de ces structures ordonnées/désordonnées dépend de la température. Ainsi, les anomalies de l'eau se-

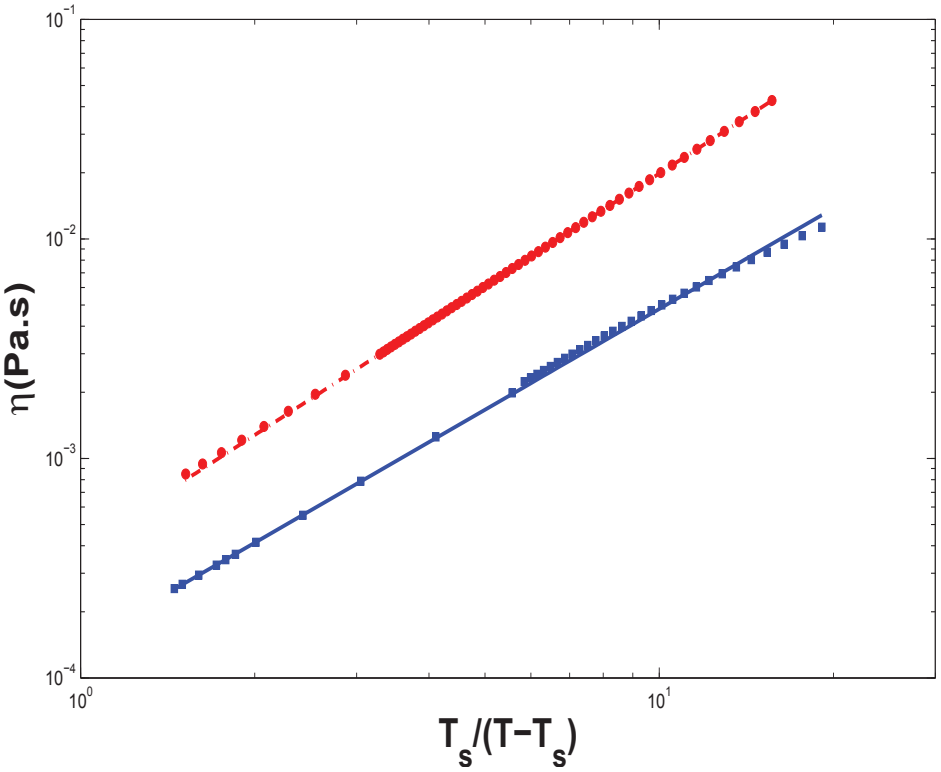

FIGURE 4.12 – Comparaison entre les données expérimentales(ronds pour H_2O et carrés pour D_2O) et le fit Speedy-Angell(trait plein pour H_2O et en alterné pour D_2O) en log-log.

raient dues à la présence de cette structure ordonnée. Selon l'auteur :"the anomaly of "bulk water" is a direct consequence of short-range bond ordering and it is not due to the thermodynamic singularity". Ce modèle tente de prédire le comportement de certaines quantités physiques comme la capacité calorifique, la densité, la compressibilité isotherme et aussi la viscosité, par l'expression :

$$\eta(T) = \eta_0 T^{\frac{3}{2}}.\exp(\beta.E_a(T)) \tag{4.13}$$

avec $\beta = 1/k_B T$, $E_a(T) = E_a^b + \Delta E_a.\hat{S}$est l'énergie d'activation , $\hat{S} \approx \frac{g_s}{g_p} e^{\beta \Delta E}$ est le ratio nombre de molécules ordonnées/nombre de molécules désordonnées. ΔE est le gain énergétique dû à la formation d'une structure ordonnée.

Comme on peut le voir fig4.13, le modèle suit assez bien les données expérimentales à hautes températures jusqu'à 250K. A plus basses températures la déviation augmente jusqu'à atteindre 20% à 239.15K. Dans [48], Tanaka suppose que $\hat{S} << 1$ ce qui s'avère ne pas être le cas. En effet à 246K on obtient $\hat{S} = 0.12$. Ainsi l'hypothèse $\hat{S} << 1$ est à revoir. Il convient donc d'affiner le modèle afin de rendre compte de ce décalage à plus basse température.

Un autre modèle dû à [53] donne une très bonne concordance avec nos valeurs et ce quelle que soit la température. Ce modèle est aussi un modèle à deux états. L'eau serait un mélange de deux liquides VFT à basse et à haute densité. Bien ce modèle soit satisfaisant quantitativement, il l'est moins théoriquement puisqu'il ne décrit pas une

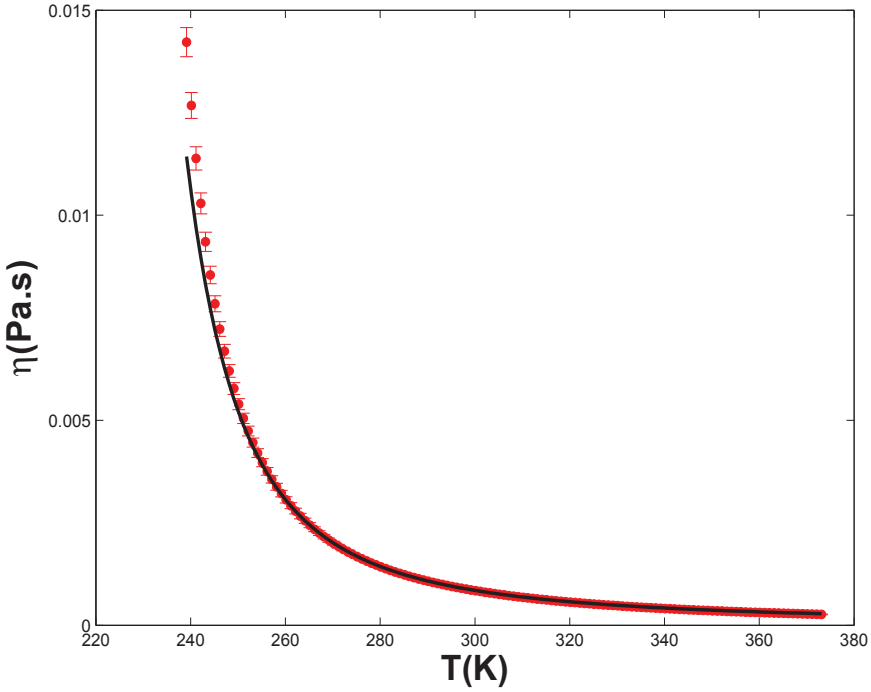

FIGURE 4.13 – Comparaison entre les données expérimentales (ronds) et le modèle de Tanaka(trait plein).Les paramètres du modèle sont : $\eta_0 = 2.508.10^{-10} Pa.s$, $E_a^b = 1859 k_B$,$\Delta E_a.g_s/g_p = 0.212 k_B$,$\Delta E = 1800 k_B$.

situation physique réelle. Il s'agit plutôt d'un modèle phénoménologique.

4.5.5 Discussions

Comme on le voit sur la figure 4.14 et 4.15 le fit en loi de puissance est le meilleur. On peut comparer les différents modèles en les traçant les uns à côté des autres et en indiquant les résiduels réduits c'est-à-dire : $res = \frac{\eta_{exp} - \eta_{fit}}{\sigma_{exp}}$. En effet, pour H_2O les résiduels réduits sont compris entre 3 et -3 alors que pour le fit VFT les résiduels sont compris entre 8 et -8. De même pour D_2O les résiduels réduits sont compris entre 12 et -5 pour la loi de puissance alors que pour le fit VFT ils sont compris entre 10 et -60.

IL est bien connu[54] que pour des pressions inférieures à 150MPa, la loi de puissance pour le temps de relaxation $\tau(T)$s'avère meilleur que le fit VFT. Au-dessus de 150MPa c'est l'inverse. On suppose que ceci est applicable à η si l'on a toujours : $\tau \propto \eta$.

Il est difficile de donner une réalité physique à ces ajustements. Cependant, dans le cas de la loi de puissance, on peut voir les températures T_0 et T_s comme des température effectives pour lesquelles les molécules seraient complètement bloquées. En effet, le nombre de molécules corrélées augmenterait en baissant la température, déplacer une molécule impliquerait de déplacer tout un ensemble de molécules corrélées. Il y aurait donc une température critique pour laquelle les molécules serait complètement bloquées, d'où une divergence de la viscosité. Le fit VFT sous-estime des valeurs de la viscosité à basses températures, il donne donc un T_0 trop bas. Du côté de la loi de puissance T_s est à presque 100K de T_g. Une augmentation de la longueur de corrélation est un indicateur de la présence d'un point critique. Le fait que T_s soit à 100K de T_g pourrait indiquer la

présence de cet hypothétique point critique de transition liquide-liquide. Dans [11], la température de transition liquide-liquide obtenue par simulation avec le modèle TIP5P donne $T_c = 217K$. Ce qui est approximativement la température T_s.

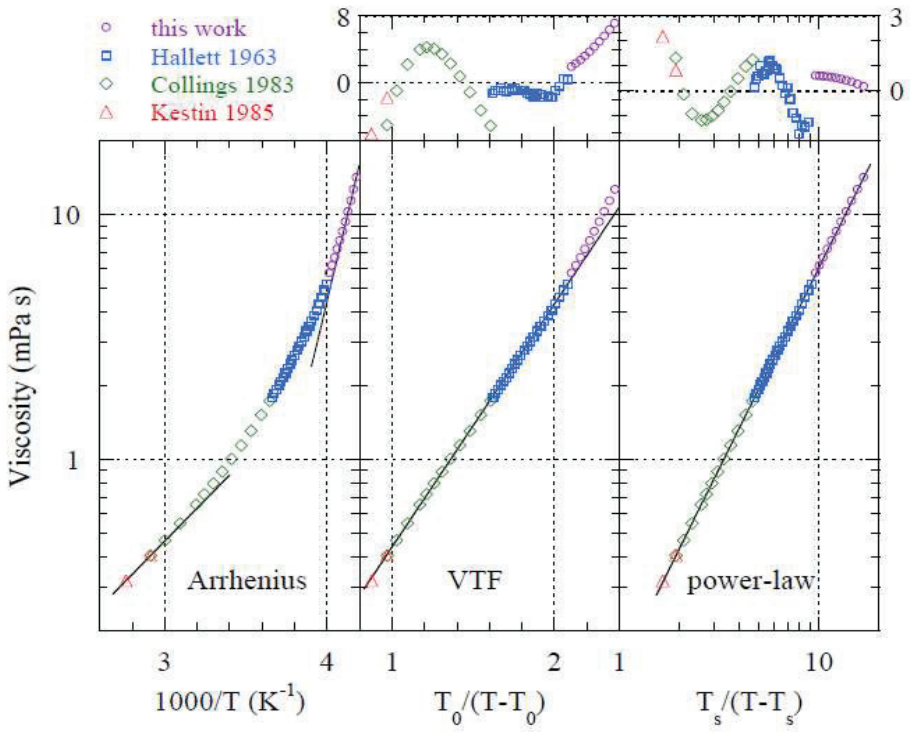

FIGURE 4.14 – Comparaison pour l'eau légère entre les données expérimentales (pointillés) et les différents fits. Au-dessus on trace les résiduels réduits

4.6 De H_2O à D_2O : le modèle de Robinson et al[2]

On a pu constater que le comportement de la viscosité de H_2O et de D_2O présente une forte ressemblance. On peut donc penser que les isotopes de l'eau présentent la même physique. C'est l'idée qu'a développé Cho [2]. Il affirme que les viscosités des différents isotopes de l'eau sont les mêmes si on considère qu'il y a un décalage en température et un pré-facteur qui est $(\frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}})^{\frac{1}{2}}$ où M est la masse molaire.

On aurait donc :

$$\eta_{D_2O}(T) = (\frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}})^{\frac{1}{2}}.\eta_{H_2O}(T + \Delta T) \tag{4.14}$$

Dans son papier [2] Cho obtient le ΔT on fittant les données de viscosités provenant de la littérature par l'expression suivante :

$$\eta(T) = A[(T - T_0) + a(T - T_0)^2 + b(T - T_0)^3 + c(T - T_0)^4]^{-\gamma} \tag{4.15}$$

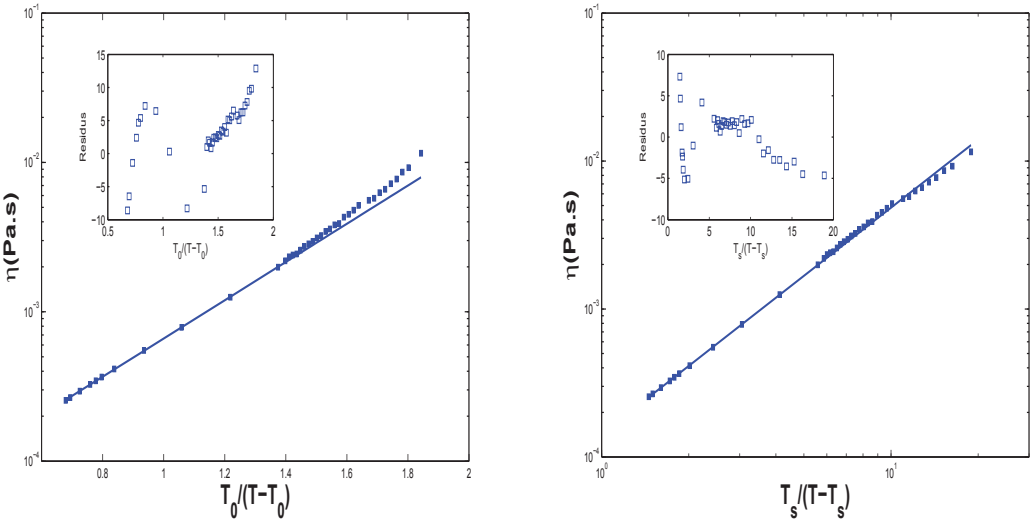

FIGURE 4.15 – Comparaison pour l'eau lourde entre les données expérimentales (pointillés) et les différents fits(à gauche VFT et à droite la loi de puissance). En insert on trace les résiduels réduits

En appliquant ce fit il obtient un $T_0(H_2O)$ et un $T_0(D_2O)$. Notre ΔT n'est autre que :$\Delta T = T_0(D_2O) - T_0(H_2O)$. On trouve la valeur de $\Delta T = 6.498K$ pour passer de H_2O à D_2O.

On peut tester ce modèle à partir de nos données de D_2O. On a pris nos données lissées de 248.15K à 278.15K et de 278.15 à 398.15K les données de Hardy[47].

On constate que le modèle marche à peu près correctement pour les basses températures jusqu'à 320K. Au-dessus, le modèle ne marche plus très bien puisqu'on obtient des résiduels réduits pouvant aller jusqu'à 4.5. On pourrait objecter que la valeur de ΔT utilisée est obtenue à partir des données d'Eicher et de Zwolinski[55] qui ne mesurent la viscosité de H_2O qu'entre 30°et -5°C et les données de Hardy[47] qui mesure la viscosité de D_2O entre 5°C et 125°C. On peut tester l'effet d'un changement de ΔT sur les résiduels réduits afin de voir s'il y a une amélioration. On trace les résiduels réduits(fig4.17) pour chaque valeur de ΔT allant de 5°C à 7°C par pas de 0.2°C.

On peut donc conclure que contrairement à ce qui a été avancé par Cho, il n'est pas possible de "calquer" le comportement de l'eau légère sur les isotopes. La physique des isotopes semble avoir une réalité propre. On constate fig4.17 que quelle que soit la valeur de ΔT prise, le modèle de Cho ne fonctionne pas sur toute la gamme de températures.

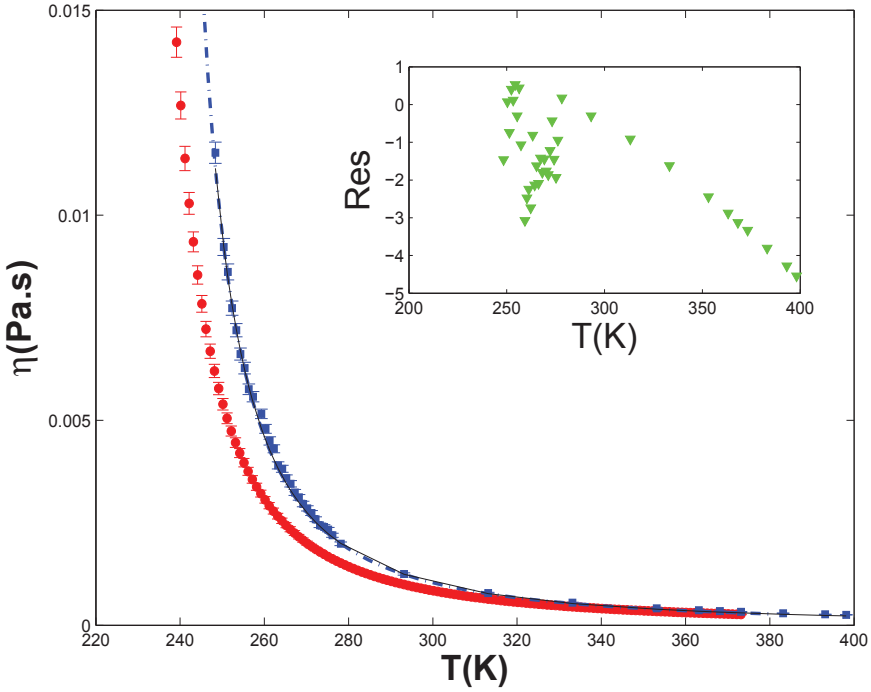

FIGURE 4.16 – Comparaison entre les données de η_{D_2O} et le modèle de Cho. En insert on trace les résiduels réduits : $\frac{\eta_{fit}-\eta_{D_2O}}{\Delta\eta_{D_2O}}$

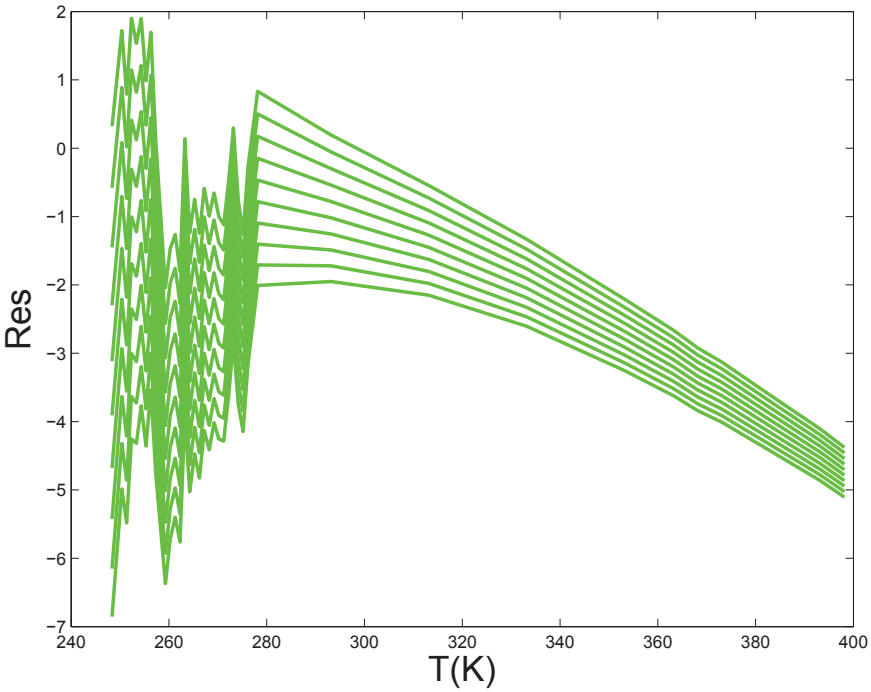

FIGURE 4.17 – Résiduels réduits pour chaque valeurs de ΔT allant de 5°C à 7°C par pas de 0.2°C

4.7 La violation de la relation de Stokes-Einstein(SE)

Dans ce paragraphe, on se propose de tester la relation de SE pour les molécules d'eau. On rappelle une nouvelle fois la relation :

$$\frac{\eta D_a}{T} = \frac{k_B}{6\pi.a_H} = cst \tag{4.16}$$

avec D_a est le coefficient **d'auto-diffusion** des molécules et a_H est le rayon hydrodynamique des **molécules**. On suppose qu'a_H est constant. En effet, $\rho \propto \frac{1}{a_H^3}$ ainsi entre 498.2K et 239.15K la densité varie de 0.83373g/ml ($T = 498.2K$ pour $P(vapsat)$[56]) à 0.9786g/ml ($T = 239.74K$ $P = Patm$ [57]), ce qui implique une variation de a_H de 4.5% ce qui comme on va le voir est négligeable devant la variation de $\frac{\eta.D_a}{T}$. On trace la relation de SE de 239.15K à 498.2K. Au-delà de 373.15K on a pris les valeurs à pression de vapeur saturante afin de toujours être en phase liquide. La viscosité ainsi que le coefficient de diffusion varient tellement peu avec la pression, que dans cette gamme de pression on peut associer les valeurs de η et de D_a à pression de vapeur saturante à celles à pression atmosphérique.

Ainsi pour l'eau légère, de 239.15K à 373.15K on utilise les données lissées de η. De même, pour le coefficient d'auto-diffusion on lisse sur toute la gamme de températures les données avec la loi de puissance suivante :$D = D_0(\frac{T}{T_s} - 1)^{-\gamma}$ où $T_s = 213.96K$,$D_0 = 16077\mu m^2/s$ et $\gamma = -2.08$. Pour les données au-dessus de 373.15K on utilise les données de [49] pour la viscosité. Les références et les barres d'erreurs se trouvent dans le tableau suivant4.6 :

gamme de température(K)	incertitude D_a	incertitude η
239.15-273.15	[29] 3%	Nos datas 2.9-2.3%
274.15-363.15	[16],[14]0.2%	[49]0.5%,[26]0.5%
373.15-498	[58] 5%	[49]0.5%

TABLE 4.5 – Tableau des incertitudes pour les données de η et de D_a pour les différentes plages de températures.

Pour l'eau légère la relation de SE est normalisée à 362.25K.

Pour le D_2O on a lissé les données de coefficient de diffusion [15], [28] avec une loi de puissance : $D = D_0(\frac{T}{T_s} - 1)^{\nu}$ avec $D_0 = 1.46.10^{-8}m^2/s$ $T_s = 216.37K$ et $\nu = 2.16$. On a utilisé nos données lissées de viscosité de 253.15K à 276.15K et les données de Hardy[47] de 278.15 à 363.15K. Les références et les barres d'erreurs se trouvent dans le tableau suivant :

gamme de température(K)	incertitude D_a	incertitude η
253.15-276.15	[15] 3%	Nos datas 2.5-2.3%
278.15-298.15	[15] 3%	[47]0.1%
313.15-363.15	[28] 5%	[47]0.1%

TABLE 4.6 – Tableau des incertitudes pour les données de η et de D_a pour les différentes plages de températures.

Pour les valeurs du coefficient de diffusion de Price, on troue dans [15]des barres

d'erreurs comprises entre 0.5 et 3%. Nous avons montré dansle §1.4.2 qu'étant donnée la précision qu'il donne pour la température, une précision de 3% serait plus justifiée.

Pour l'eau lourde la relation de SE est normalisée à 353K.

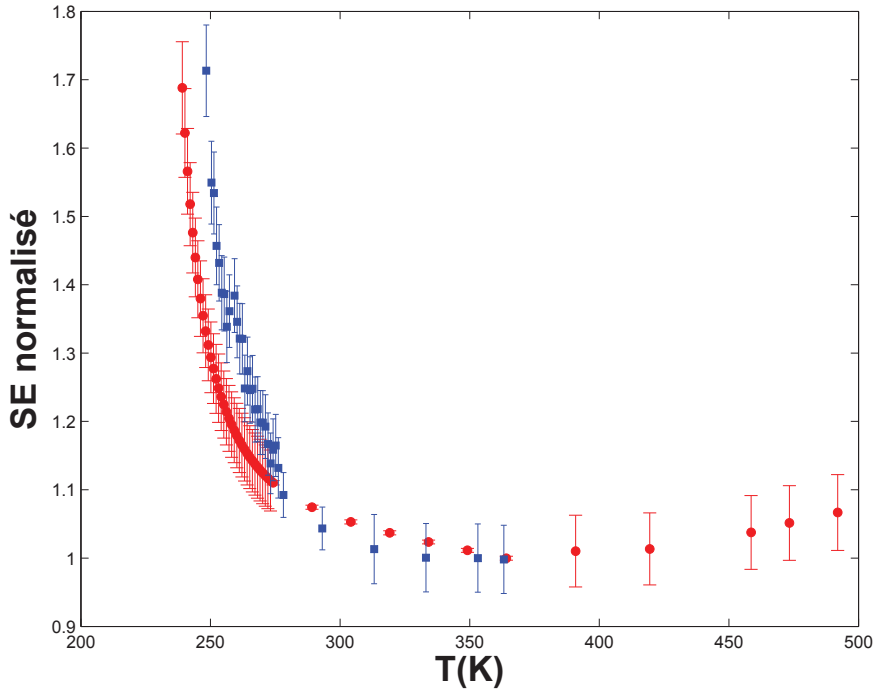

FIGURE 4.18 – Relation de Stokes-Einstein en fonction de la température(ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde).

On constate que pour H_2O la relation de SE tient aux hautes températures jusqu'à environ 350K. A 239.15K la valeur de SE augmente de 70% par rapport à la valeur de normalisation soit 362.25K. Il y a bien violation de la relation de SE, en particulier dans l'eau surfondue. Pour D_2O la relation de SE est violée entre 310 et 330K, la valeur de SE augmente jusq'à 70% à 248.15K. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 la violation de SE se fait très loin de T_g $2.6T_g$ pour l'eau légère et $2.25T_g$ pour l'eau lourde alors que dans les liquides "normaux", SE est violé plutôt entre 1.4 et $1.6T_g$ [12]. Il a été proposé que cette violation serait associé à la présence d'hétérogénéités dynamiques (cf §1.3.2). Ces hétérogénéités dynamiques verraient leurs tailles augmenter lorsqu'on s'approcherait de cet éventuel point critique de transition liquide-liquide, ce qui impliquerait un découplage entre η et D_a augmentant en se rapprochant du point critique. Il est intéressant de noter que la violation de SE se fait pour H_2O 30K plus haut que pour D_2O. La violation se fait à $2.6T_g$ pour H_2O contre $2.25T_g$ pour D_2O. Ce qui donnerait l'impression que le D_2O serait moins "anormal" que son homologue H_2O.

4.8 La violation de la relation de Stokes-Einstein-Debye(SED)

De même il est possible de tracer la relation de Stokes-Einstein-Debye(SED). Cette relation relie la viscosité au coefficient de diffusion **rotationnel** D_r par la relation

suivante :

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta.a^3} \tag{4.17}$$

avec D_r définit comme suit :

$$< \theta^2 >= 2D_r.t \tag{4.18}$$

avec θ est l'angle de rotation des molécules.

Mesurer D_r pour les molécules d'eau s'avère être difficile, c'est pour cela que l'on mesure plutôt le temps de relaxation rotationnel τ_r.
On suppose donc que :

$$\tau_r \propto \frac{1}{D_r} \tag{4.19}$$

Nous discuterons plus bas du bien-fondé de cette hypothèse.

Ainsi à partir de l'équation de SED on attend :

$$\frac{\eta}{\tau_r.T} = cst \tag{4.20}$$

On trace donc $\frac{\eta}{\tau_r.T}$ en fonction de T.

Encore une fois, pour H_2O on ajuste τ_r par une loi de puissance de 239.15K à 451.63K pour H_2O. Les paramètres de fit pour H_2O étant : $T_s = 223.05K$, $\gamma = 1.876$ et $\tau_{r0} = 217.89fs$.

Les références et les barres d'erreurs se trouvent dans le tableau suivant :

gamme de température(K)	incertitude τ_r	incertitude η
239.15-273.15	[31] 0.5-1.5%	Nos datas 2.9-2.3%
274.15-309.8	[31] 0.5-1.5%	[26]0.5%
312.5-451	[59] 2.5%	[49]0.5%

TABLE 4.7 – Tableau des incertitudes pour les données de η et de τ_r pour les différentes plages de températures.

Pour D_2O, on ajuste τ_r par une loi de puissance donnée par [31] pour T allant de 248.15K à 308.1K. Les paramètres de fit pour D_2O étant : $T_s = 230.4K$, $\gamma = 1.839$ et $\tau_{r0} = 232.2fs$. Les références et les barres d'erreurs se trouvent dans le tableau suivant :

gamme de température(K)	incertitude τ_r	incertitude η
248.15-276.15	[31] 0.5-1.5%	Nos datas 2.5-2.1%
278.15.15-293.15	[31] 0.5-1.5%	[47]0.1%
298.15-304.5	[31] 0.5-1.5%	[49]0.5%

TABLE 4.8 – Tableau des incertitudes pour les données de η et de τ_r pour les différentes plages de températures.

Pour H_2O la relation de SED est valable au-dessus d'environ 375K. En-dessous la violation de SED atteint 20% à 239.15K ce qui est plus faible que pour la violation de SE qui elle atteint 70 %. Pour D_2O la relation de SED est valable jusqu'à environ 256K.

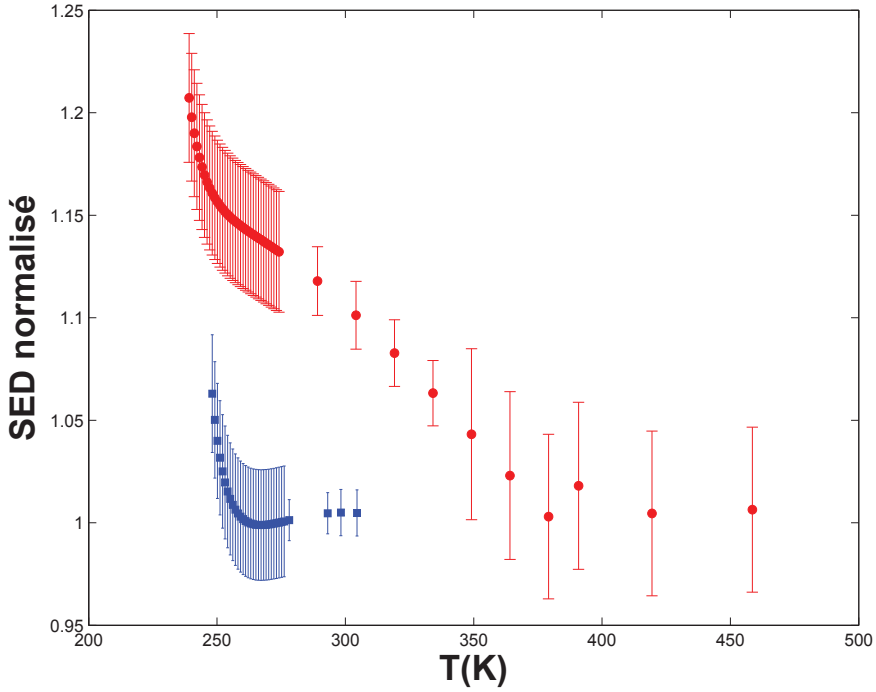

FIGURE 4.19 – Relation de Stokes-Einstein-Debye en fonction de la température(ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde).

La violation atteint tout juste 6%. On remarque qu'entre 256 et 375K il y a 2 un écart de plus de 100K alors pour SE l'écart entre D_2O et H_2O est de 30K. Nous tenterons plus loin d'apporter une explication à cette différence entre la violation de SE et SED.

4.9 SE et SED fractionnaires

A la quête d'un modèle qui prédit la relation entre η et D_a et entre η et τ_r, on teste les relations dites de Stokes-Einstein fractionnaire(SEF) et Stokes-Einstein-Debye fractionnaire(SEDF).

Il s'agit de rajouter un exposant à SE et SED, c'est-à-dire :

$$(\frac{\eta}{T})^{\nu} \propto D_a \tag{4.21}$$

$$(\frac{\eta}{T})^{\zeta} \propto \tau_r \tag{4.22}$$

Dans la plupart des liquides ces relations fractionnaires donnent une bonne description [60]. Pour SEF, Harris [60],[61] a proposé l'idée qu'il y aurait une transition entre deux relations de SEF avec des exposants ζ différents 0.94 et 0.67. Cependant ces exposants étaient basés sur les valeurs de viscosité d'Osipov [1] que nos mesures contredisent.

A partir de nos datas, on confirme la nécessité de faire appel à deux exposants différents que ce soit pour H_2O ou pour D_2O. On trouve comme paramètre de fit respectivement pour H_2O et le D_2O les exposants -0.8 et -0.83 à basses températures

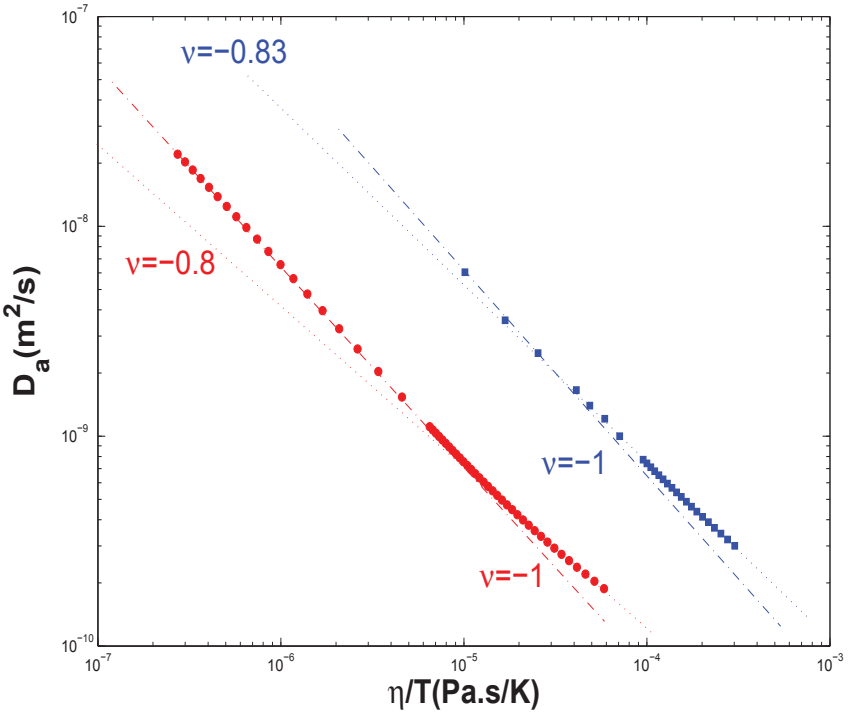

FIGURE 4.20 – Test de Stokes-Einstein fractionnaire. On trace D_a en fonction de η/T (ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde). Pour plus de visibilité on a multiplié $\eta(D_2O)$ par 10.

et naturellement -1 pour les hautes températures car on a vu plus haut que la relation de SE est valable à hautes températures.

Pour SEDF on constate qu'un coefficient proche de 1 convient sur toute la gamme de températures, que ce soit pour H_2O ou pour D_2O, on obtient respectivement $\zeta = 0.988$ et $\zeta = 0.97$.

4.10 Le modèle de Sposito

Un modèle dû à Sposito [62] décrit les molécules d'eau comme des sphères rigides entourées par un fluide continu et visqueux. L'hypothèse de base utilisée est la suivante :

Si on considère le temps caractéristique de décorrélation des vitesses, appelé aussi

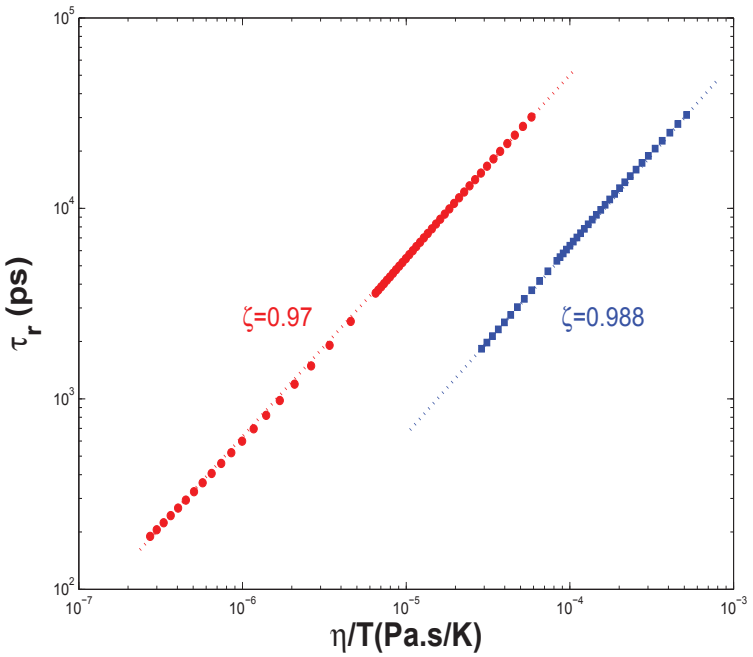

FIGURE 4.21 – Test de Stokes-Einstein-Debye fractionnaire. On trace τ_r en fonction de η/T respectivement de (ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde). Pour plus de visibilité on a multiplié $\eta(D_2O)$ par 10.

le temps de relaxation structural τ_c on trouve $\tau_c \approx 1ps$ pour des températures positives. Si on compare le temps parcours diffusif d'une molécule d'eau, on trouve (pour T=273.15K) :$\tau_d = \frac{2a^2}{3D} = 9ps$ avec $a = 0.144nm$ la taille d'une molécule d'eau. On a donc $\tau_c << \tau_d$, ce qui est d'autant plus vrai à basse température puisque le coefficient de diffusion baisse quand la température baisse. Fort de cette remarque l'auteur en déduit que la molécule ne "voit" pas les différentes fluctuations locales durant son mouvement translationnel ou rotationnel. Ceci permet à l'auteur de supposer que l'on peut ainsi négliger les considérations structurelles au niveau moléculaire, considérant ainsi que la molécule d'eau est plongée dans un bain continu. On peut ainsi appliquer un simple modèle hydrodynamique.

L'auteur rappelle la relation de Stokes-Einstein dans le cas le plus général. C'est-à-

dire, dans le cas ou le liquide est entre les deux cas limite : glissement nul et frottement nul à la surface de la sphère. Dans le cas limite glissement nul(stick) on a :$D = \frac{k_B.T}{6\pi.a.\eta}$ et dans le cas limite frottement nul(slip) on a $D = \frac{k_B.T}{4\pi.a.\eta}$. La formule générale est la suivante :

$$D = \frac{k_B T}{4\pi.\eta.a} \frac{(1+f)}{(1+\frac{3}{2}f)} \tag{4.23}$$

avec $f = \beta.a/3\eta$, β est le coefficient de glissement qui vaut 0 dans le cas slip et tend vers l'infini dans le cas stick.

Ainsi on doit donc avoir $f.\eta = cst$. On teste cette équation en utilisant nos données de 491.5K à 239.15K et les données de D et en calculant f à partir de 4.23.

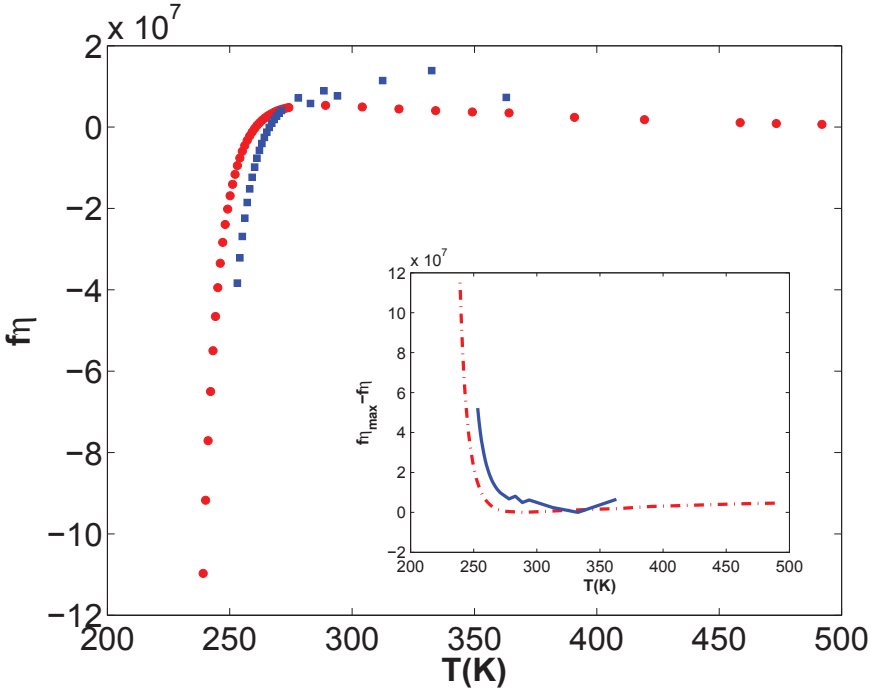

FIGURE 4.22 – $f.\eta$ en fonction de la température(ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde). En insert on trace $(f.\eta)_{max} - (f.\eta)$

On constate que $f.\eta$ est constant entre 273 et 318K ce qui correspond à la plage de températures sur laquelle l'auteur a testé son modèle. Cependant à toutes les autres températures le modèle ne marche pas ni pour H_2O ni pour D_2O. On peut en déduire que l'hypothèse initiale est surement fausse. Cette hypothèse est d'ailleurs en contradiction avec la vision des hétérogénéités dynamiques qui suppose des mouvements de coopération entre molécules et une longueur de corrélation qui augmente en baissant la température. On obtient même $f < 0$, ce qui n'a pas de sens physique.

4.11 Discussions autour de SE et SED

Comme on l'a vu plus haut la violation de SE atteint environ 70% alors que la violation de SED n'atteint que 20%. Ceci est en contradiction avec ce que donnent des simulations de dynamique moléculaire en utilisant le modèle ST2[25]. Ces simulations prédisent une violation plus forte de SED que celle de SE. Une explication possible est que l'hypothèse que $\tau_r \propto 1/D_r$ n'est pas correcte. On trouve en effet dans [25] SED en utilisant d'une part D_r et d'autre part en utilisant $1/\tau_r$ et les résultats sont très différents puisqu'en utilisant $1/\tau_r$ au lieu de D_r ces simulations montre que SED n'est jamais validé quelle que soit la température. De plus dans les simulations on n'utilise généralement pas la viscosité mais plutôt le temps de relaxation-alpha τ_α. On suppose donc qu'on a : $\eta \propto \tau_\alpha$ cependant, des simulations d'un modèle pour l'orthoterphényl [63] ont montré que cette hypothèse n'était pas toujours valable. Il est montré que la relation de SE n'est pas identique selon que l'on utiliseη ou bien τ. Ainsi il est possible que pour toutes ces raisons, le fait que SEDF soit valide avec un seul coefficient ne soit pas satisfaisant. Il est possible qu'en prenant D_r à la place de $1/\tau_r$ on ait besoin d'utiliser deux exposants comme dans le cas de SEF. Une autre explication de la différence entre SE et SED est donnée par la théorie de couplage de mode qui prédit : $\eta \propto 1/D \propto \tau_r$. Pour de nombreux systèmes vitrifiant, cette relation est satisfaite au voisinage de la température de couplage de mode qui vaut typiquement 1.3 Tg [64]. Notons toutefois que des expériences sur un alliage métallique ont trouvé que la relation $\eta.D = cst$ était vérifiée même au-dessus du point de fusion, à une température allant jusqu'à environ $2T_g$. On trace fig4.23 $\eta.D$ en fonction de T.

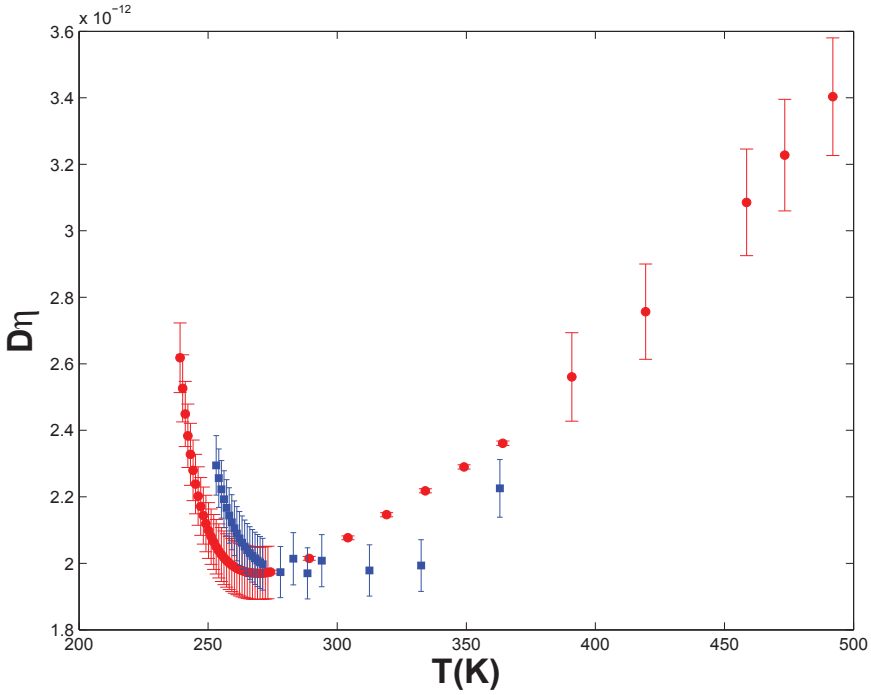

FIGURE 4.23 – $D.\eta$ en fonction de la température(ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde).

En regardant la fig 4.23 on est tenté de dire que pour H_2O entre 260 et 300K $D\eta$ est

constant bien qu'avec les barres d'erreurs il peut aussi s'agir d'un minimum. Cependant avec D_2O cela est bien plus convaincant, il semble en effet moins possible que ce soit un minimum. Cependant sur le reste de la gamme de températures $D\eta$ n'est pas constant. Si on trace η/τ_r fig4.24, on constate que contrairement à la figure 4.23 η/τ_r n'est jamais constant alors que la théorie couplage de mode prédit $\eta \propto 1/D \propto \tau_r$. On peut donc supposer que $1/D \propto \tau_r$ n'est pas valable pour l'eau ce qui rejoint ce qui a été dit plus haut. Le TCM ne s'appliquerait donc pas à l'eau.

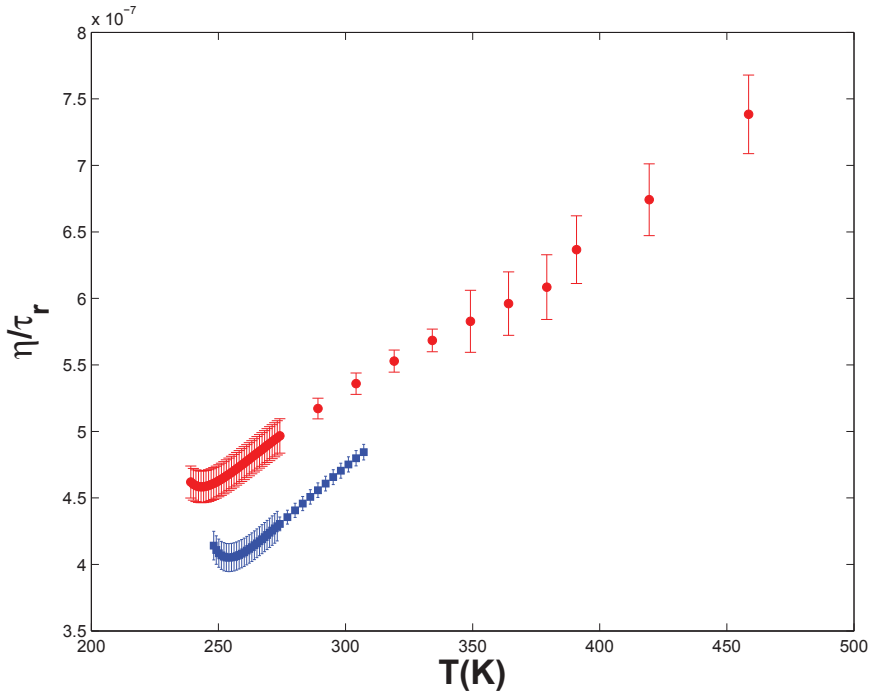

FIGURE 4.24 – η/τ_r en fonction de la température(ronds pour l'eau légère et carrés pour l'eau lourde).

On peut ainsi conclure que : - On confirme la violation de SE et SED et son amplification à des températures plus basses que ce qui était connu auparavant. - La meilleure représentation des données est avec les versions fractionnaires, exposant unique proche de 1 pour τ_r, et peut-être le changement d'un exposant à un autre pour D. Comparée avec les systèmes vitrifiants habituels : la rotation est couplée à la viscosité à des plus basses températures que la translation.

Chapitre 5

Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions

"*Soit comme la terre : on y jette tout ce qui est vil, et il n'en sort que du beau*"
— El Junayd

Comme on l'a vu dans le chapitre 1 il s'agit d'explorer tout l'espace de phase afin de tester la validité de l'équation de SE pour les molécules d'eau. Cela signifie qu'il faut monter en pression. Au cours de ma thèse, j'ai pu tenter de mettre en œuvre deux techniques :
- Une extension de la DDM.
- Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions par écoulement de Poiseuille. Nous allons dans ce chapitre détailler ces deux techniques et particulièrement la première bien que cela ne soit qu'une extension de la DDM à pression atmosphérique.

5.1 Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions par DDM

Il s'agit toujours de mesurer le coefficient de diffusion via le mouvement des particules mais cette fois à hautes pressions. Il s'agit ici encore de mettre des particules submicrométrique(350nm) dans un capillaire qui lui est relié à un circuit haute pression.

5.1.1 Dispositif expérimental

Nous présentons ici les détails du montage :

-Le capillaire est un capillaire carré de $50\mu m$ figure 5.1 entouré d'une gaine en plastique(polyimide), la longueur du capillaire est comprise entre 30cm et 1m suivant les conditions expérimentales. Il peut tenir théoriquement 1500bars[65] ce qui est plus faible qu'un capillaire rond qui peut supporter plusieurs milliers de bars. Cependant il faut absolument que le capillaire soit carré afin de de pas induire un dioptre qui perturberait la trajectoire des rayons diffusés et donc invaliderait la méthode de la DDM.

Le circuit haute pression(cf fig 5.2) est disposé sur un banc mobile. Il est constitué des éléments suivants :
- **Une pompe cabestan** qui permet de monter en pression en diminuant le volume, en effet la compressibilité de l'eau étant très faible une faible variation de volume engendre une énorme variation de pression. On a (à $T = 25^{\circ}$) $\chi_T = -\frac{1}{V}.(\frac{\partial V}{\partial P})_T = 4.6.10^{-10} Pa^{-1}$,

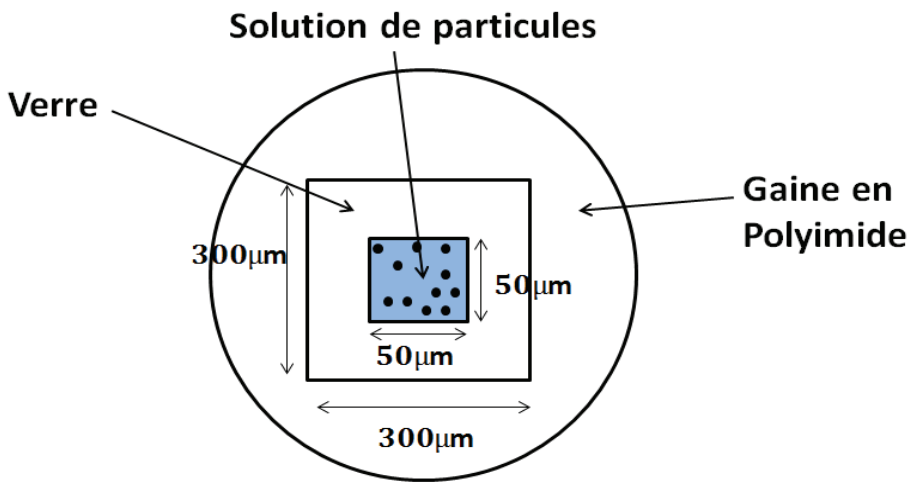

FIGURE 5.1 – Vue d'une coupe du capillaire.

or on peut atteindre des pressions de 2000 bars ce qui équivaut à une variation de volume de seulement 10%.
- Un autre élément est **le piston séparateur**. Le circuit est séparé en deux parties, d'une part la partie(amont) reliée au cabestan qui contient de l'eau pure, c'est dans cette partie que l'on monte en pression. Dans une autre partie (aval) qui va vers le capillaire il y a de l'eau **avec des particules**. Ainsi le piston permet de séparer l'eau pure de l'eau qui contient des particules et de même il transmet la pression entre les deux phases.
- Il y a ensuite un certain nombre de tuyaux et de vannes (cf fig 5.2), permettant de remplir et de vider le montage.
- Dans chaque partie il y a un capteur de pression qui permet de mesurer la pression jusqu'à 2500 bars.
- Le **capillaire** est connecté au banc haute pression par un connecteur(cf fig 5.5). Comme on peut le voir sur la fig le capillaire entre dans une pièce en plastique qui va s'écraser sur une rondelle métallique, le tout va être comprimé par une vis métallique en appliquant un couple de $28N.m$ afin d'être dans les mêmes conditions expérimentales. De cette façon on assure une parfaite étanchéité jusqu'à 1000bars.
- **Le système de refroidissement** est toujours une **platine linkam** seulement il s'agit de la linkam(CAP500) qui permet de refroidir jusqu'à -200° et cela car comme le montre la fig 5.3[24] le point de fusion diminue avec la pression de même que le la température de nucléation homogène. Ainsi à 2000bars on atteint $T_H = -93^{\circ}C$.

FIGURE 5.2 – Images du banc de pression de face et de dos

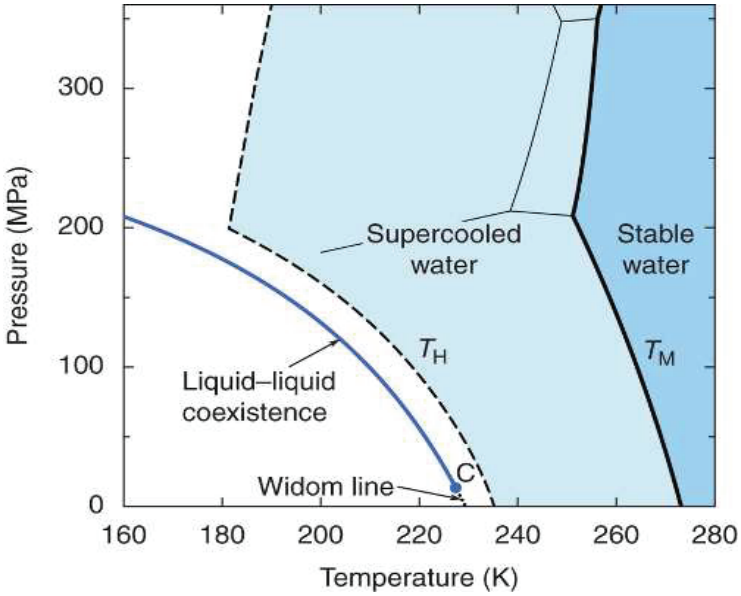

FIGURE 5.3 – Diagramme théorique de phase de l'eau surfondue, où T_H est la température de nucléation homogène [24].

La Linkam est alimentée en azote liquide par une pompe qui permet de contrôler le flux d'azote liquide et donc le taux de refroidissement. Cette Linkam est légèrement différente de la précédente puisqu'elle permet de poser directement le capillaire dans une rainure sans utiliser de lame de microscope ce qui diminue la possibilité d'un gradient thermique. De plus le capillaire est plaqué sur la platine par un capot en argent qui possède lui-même une rainure.

De nouveau il est nécessaire de calibrer (cf fig5.4)la température afin de connaître exactement la température dans le capillaire. Comme attendu le gradient de température est beaucoup plus faible que dans l'ancienne linkam.

produit	température de fusion tabulée °C	température de fusion mesurée °C	incertitude températures tabulées °C
eau	0	0.09	0
décane	-29.610	-30.26	0.010204
2-heptanone	-34.700	-35.62	0.20408
octane	-56.73	-35.62	0.02
heptane	-90.549	-92.10	0.002

TABLE 5.1 – Calibration de la Linkam haute pression.

A titre d'exemple à $-20^{\circ}C$ la différence entre T_{link} et T_{tab} est de $0.2^{\circ}C$ alors que dans l'ancienne linkam elle est d'au moins $1^{\circ}C$. Il convient donc de préférence d'utiliser cette Linkam.

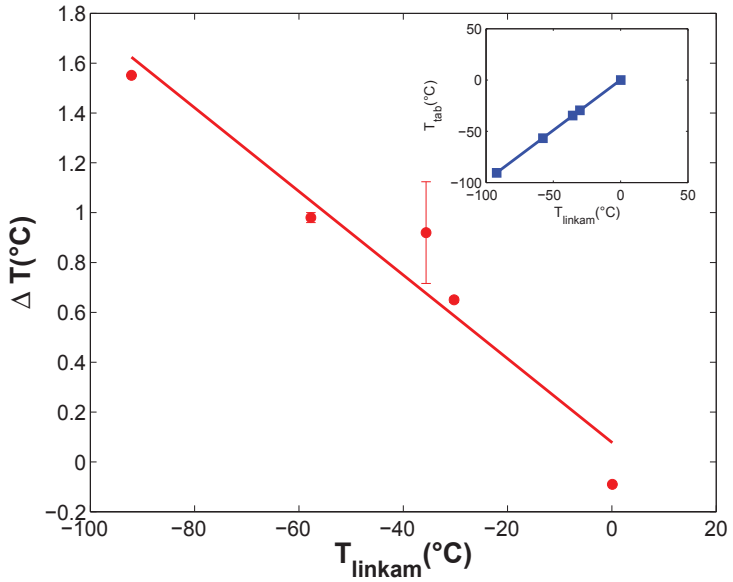

FIGURE 5.4 – ΔT en fonction de T_{linkam} avec $\Delta T = T_{tab} - T_{linkam}$. En insert T_{tab} en fonction de T_{linkam}

5.1.2 Protocoles du montage

Remplissage en amont et en aval

Tout d'abord il s'agit de remplir le montage avec d'une part l'eau pure en amont et l'eau avec des particules en aval. Le principe de remplissage est très simple :
-on fait le vide dans tout le montage avec une pompe à vide qui fait un vide à $0.05bar$. Le vide ce fait en amont via la vanne 2 cf figure5.6 en fermant les vannes 4, 5 et 7 et en aval via la vanne 6 en fermant les vannes 3 et 4.
-Ensuite on envahit la partie aval via la vanne 3 afin de pousser le piston séparateur le plus possible afin d'avoir le plus grand volume de la solution de particule possible. En effet en ouvrant d'abord du côté de la solution de particules on impose la pression

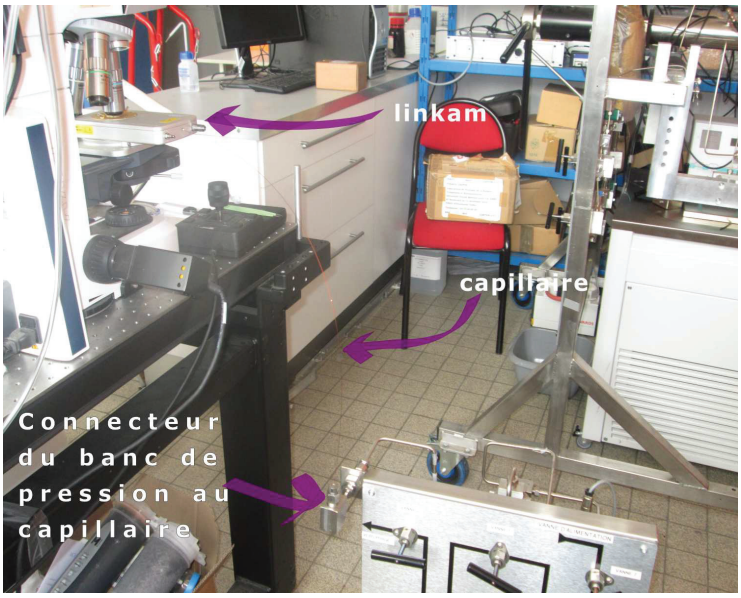

FIGURE 5.5 – Image de l'ensemble : capillaire,linkam et banc de pression

atmosphérique alors que du côté amont on est toujours à $0.05bar$ ce qui va induire un mouvement du piston vers les faibles pression permettant ainsi un plus grand remplissage de la solution de particules.
-On remplit en amont via la vanne 7 afin d'équilibrer la pression et pour pouvoir augmenter la pression du côté amont.

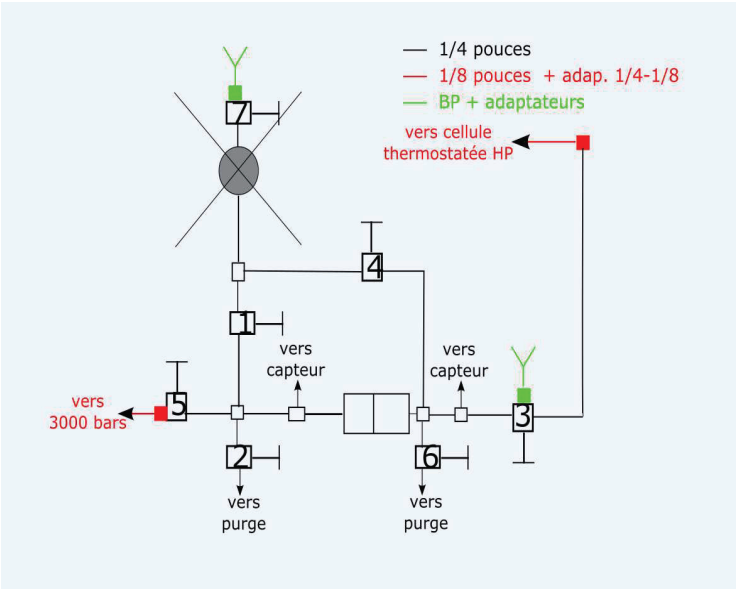

FIGURE 5.6 – Schéma du montage haute pression.

Le capillaire

-Avant de connecter le capillaire il s'agit d'enlever tout l'air qu'il peut y avoir dans le montage. Pour cela on place le tuyau de sortie du montage à la sortie de la vanne 3 en position verticale et on tourne la pompe à cabestan pour chasser toute l'air. On voit clairement apparaitre des bulles d'air à la surface du connecteur. C'est seulement après cela que l'on connecte le capillaire.
-Avant de mettre en place le capillaire dans la linkam on a préalablement brûlé la gaine en polyimide fig 5.1 recouvrant le capillaire afin de voir correctement et surtout de ne pas introduire de dioptre étant donné que la gaine est circulaire.
-Ensuite on connecte le capillaire au connecteur(au niveau de la connexion : vers cellule thermostatée fig5.6) et on le dispose dans la linkam en laissant dépasser de quelques centimètres.
- On impose une petite surpression en amont en tournant la pompe à cabestan, cette surpression se transmet à l'aval via le piston séparateur qui se transmet au capillaire. Typiquement, on impose une surpression de $0.5bar$ afin d'imposer un débit, ce qui permettra de chasser les saletés et l'air de tout le capillaire. On laisse la pression décroître jusqu'à ce que le débit soit faible au point que l'on aperçoive plus de goutte à la sortie du capillaire.
- C'est seulement après avoir laissé la pression diminuée que l'on scelle le capillaire à son extrémité avec une flamme à 2500°. Si on laisse un débit trop important il est impossible de sceller le capillaire car le débit d'eau évacue la chaleur et donc la température locale au niveau de la flamme n'est pas suffisante pour sceller le capillaire, d'où l'importance de ne plus avoir de goutte à la sortie du capillaire. Le scellage du capillaire permet en principe de tenir jusqu'à des pressions de$1500bar$, on est monté jusqu'à $950bar$ et la soudure tiens parfaitement.

5.1.3 Problèmes expérimentaux

Il s'agit dans cette section de faire une liste non exhaustive des problèmes survenus et des solutions apportées afin de résoudre ces derniers.
Après avoir rempli l'expérience, rempli le capillaire et après l'avoir scellé on entreprend les premières mesures à pression atmosphérique de 20° à -20° afin de comparer avec nos précédentes données à pression atmosphériques. Seulement, on s'aperçoit très vite qu'en plus du mouvement brownien des particules un autre mouvement s'ajoute. Il s'agit d'un mouvement de **convection fluctuant aléatoirement dans les deux directions** qui induit un fort déplacement des particules le long du capillaire tantôt d'un côté et de l'autre.
Du côté de la mesure on ne voit pas de différence sur le signal et même sur la valeur de la viscosité à 20°. En baissant la température on voit apparaître un signal parasite et la courbe de $\tau(q)$ ne suit plus la loi en $1/q^2$ ce qui montre bel est bien que le mouvement n'est plus parfaitement brownien. De plus à -20° on obtient $\eta = 3.3mPa.S$ au lieu des 4.4 attendu. Cette valeur de $\eta = 3.3mPa.S$ n'est pas une valeur fixe mais dépend des conditions expérimentales, elle fluctue autour de celle-ci mais elle plus souvent en dessous des $4.4mPa.s$. Il est facile de comprendre que l'effet de la convection est plus prononcé à basse température. Le déplacement dû au mouvement brownien diminue en baissant la température alors que ce mouvement oscillatoire de convection ne change pratiquement pas d'amplitude. Ainsi, plus la température baisse plus le mouvement

brownien est "masqué" par le mouvement de convection, ce qui a pour effet d'ajouter une composante de la vitesse et donc d'altérer le coefficient de diffusion.

Il convient d'identifier l'origine de ce phénomène. On avance trois explications possibles :

- 1) Il est possible que les oscillations viennent du piston séparateur qui n'est peut-être pas tout à fait stable. Une petite oscillation de celui-ci pourrait induire une forte oscillation des billes. Une manière très simple de voir si cet effet est avéré est de mettre une vanne avant le capillaire fermée une fois que la pression a été réglée afin d'isoler le capillaire du piston. Malgré cela les oscillations persistent.

-2) Une autre explication possible est la suivante : Le capillaire traverse toute la linkam et dépasse des deux extrémités de quelques centimètres, ce qui représente une longueur de capillaire d'au moins $30cm$ alors que la partie en contact avec la platine est de seulement $5cm$, on a donc au moins 85% du capillaire qui est à température ambiante. On s'attend donc à ce qu'il y ait un flux de chaleur entre les différentes parties du capillaire ce qui induirait un mouvement de convection des particules, et ce mouvement serait d'autant plus prononcé que la température serait basse. Bien que ce mouvement de convection soit difficilement quantifiable on observe qu'à l'œil nu il demeure constant en fonction de la température. De plus on observerait au cours du temps une diminution de ce mouvement de convection étant donné qu'un régime permanent finirait par s'établir, ce qui au bout d'une certaine durée ferait disparaître totalement ce mouvement de convection or le mouvement demeure et ce plus de 10 min. A $20^{\circ}C$ il est possible de voir ce mouvement oscillatoire alors que la température est très proche de la température extérieure et ce même après avoir laissé le capillaire se thermaliser plusieurs heures avec la température de la pièce. De plus pour une position donnée du capillaire les mesures de viscosité à $-20^{\circ}C$ ne sont pas reproductibles ce qui est contradictoire car pour une configuration donnée on devrait retrouver la même viscosité. En effet, il est arrivé qu'on n'observe pas ce mouvement aléatoire à $-20^{\circ}C$. Tous ces éléments vont dans le sens qu'il ne s'agit pas d'un gradient thermique.

3) Une dernière explication, semble la plus vraisemblable est la présence d'une bulle d'air à une des extrémités du capillaire. Cette bulle d'air oscillerait ce qui induirait un mouvement de fluide et donc ce mouvement oscillatoire des particules. De nombreux tests ont été faits afin de chasser cette bulle. Le plus simple est d'imposer une surpression dans le capillaire de typiquement $5bar$ mais cela demeure sans succès. On est tenté de penser que c'est le fait de sceller à la flamme qui fait entrer une bulle d'air mais ceci est contredit par une mesure de η avec un capillaire de 5cm scellé à la flamme aux deux extrémités. Et les mesures concordent très bien avec les données tabulées. La présence de la bulle est donc vraisemblablement due au remplissage du capillaire. Afin de contourner le problème on a essayé de prendre un grand capillaire$\approx 80cm$ pour isoler cette éventuelle bulle d'air de la fenêtre d'observation des particules. La perte de charge est en effet proportionnelle à la longueur. Cependant cette méthode ne fonctionne pas non plus. Ainsi, à ce jour le problème n'a toujours pas été résolu.

5.2 Mesures de $\eta(T)$ à hautes pressions par écoulement de Poiseuille

Dans cette section il s'agit de présenter une nouvelle technique de mesure de la viscosité de l'eau surfondue à haute pression. L'avantage de cette technique sur la DDM

est qu'il est possible d'atteindre jusqu'à $4500bars$ alors qu'avec la DDM on peut espérer au maximum $2000bars$. Nous allons expliciter cette technique dans le paragraphe qui suit.

5.2.1 Principe de l'expérience

Le principe est inspiré de [66]. On considère un capillaire dans un bain thermostaté à une température donnée, l'eau dans le capillaire est à une pression donnée. On impose ensuite une surpression $\Delta P \approx 50bars$ d'un côté du capillaire afin de générer un débit. Cependant on ne mesure pas le débit du fluide mais la vitesse, pour cela on ajoute une très faible quantité de sel dans l'eau en amont du capillaire (quelques $10^{-4}mol/L$). On dispose des capteurs (fig 5.8) vers les deux extrémités du capillaire. Chaque capteur est constitué de deux électrodes[67]. On mesure l'impédance du circuit qu'elle constitue avec les parois du capillaire et le liquide à l'intérieur. La présence de sel modifie cette impédance, ce qui permet de détecter le passage du front salin (figure 5.7).

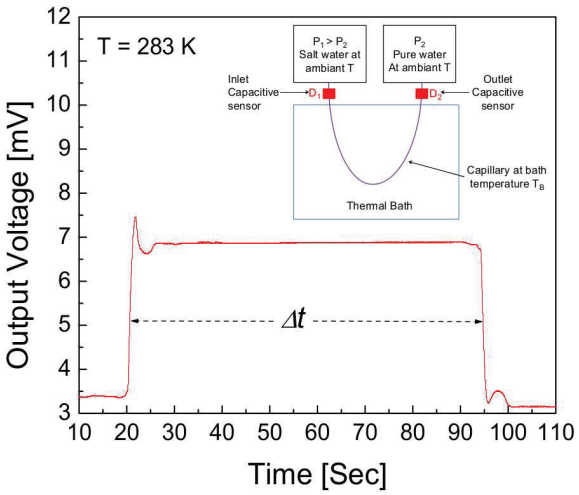

FIGURE 5.7 – Visualisation du front de sel par variation de la tension au niveau des électrodes(en bas). Schéma de du capillaire dans le bain thermostaté en haut.

Etant à bas nombre de Reynolds on suppose que l'on peut utiliser la loi de Poiseuille :

$$v(r) = -\frac{R^2}{4\eta}\frac{\Delta P}{L}(1 - \frac{r^2}{R^2}) \tag{5.1}$$

où $R \approx 5\mu m$ est le rayon du capillaire, $L \approx 1.5m$ la longueur de ce dernier. Dans notre cas on mesure la vitesse moyenne, on mesure la vitesse de front de sel en regardant la variation de la conductance entre des électrodes lorsque le front de sel traverse ces dernières. On mesure le temps de vol du front de sel et en connaissant la longueur parcourue dans le capillaire on en déduit la vitesse. La vitesse correspond à la vitesse moyenne du front car le temps de diffusion du front de sel sur toute la longueur du capillaire est très petit devant le temps de vol du front. Le front va avoir tendance à d'homogénéiser, on va donc avoir tendance à mesurer une vitesse moyenne du front. Cette vitesse moyenne est donnée par :

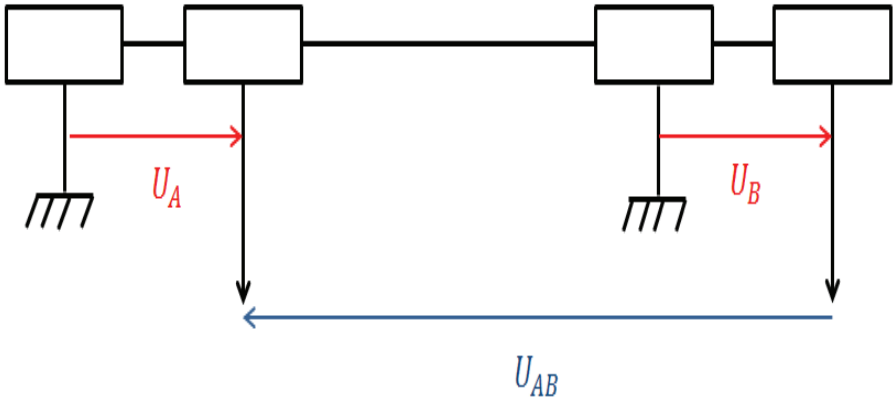

FIGURE 5.8 – Schéma des électrodes.

$$|v_{moy}| = \frac{R^2}{8\eta}|\frac{\Delta P}{L}| \tag{5.2}$$

Ainsi en mesurant v_{moy} et en connaissant ΔP on peut obtenir la viscosité à une pression et à une température donnée.

5.2.2 Écoulement de Poiseuille

Confirmation de la validité de la loi de Poiseuille dans les conditions expérimentales

Une question légitime mérite d'être posée : peut-on toujours utiliser la loi de Poiseuille à haute pression ? En effet la viscosité dépend de la pression(c'est d'ailleurs ce que l'on cherche à mesurer). L'équation de Navier-Stokes est donc modifiée, elle devient[68] :

$$\rho(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}.\nabla\vec{u}) = -\nabla p + \eta(P)\nabla^2\vec{u} + \frac{\partial \eta}{\partial P}.\nabla P.(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T) \tag{5.3}$$

On ne peut donc pas de manière formelle appliquer la loi de Poiseuille car une des hypothèses nécessaire à son utilisation est que la viscosité soit constante. Afin de répondre à la question on se dirige vers le papier[68]. Dans ce papier il s'agit d'étudier comment intégrer la dépendance de la viscosité avec la pression dans l'équation de Navier-Stokes. Dans le papier le cas traité est celui où $\eta = \eta_0(1 + \beta P)$. Dans le cas de l'eau les mesures de viscosités aux températures positives montrent qu'il est possible de fitter la dépendance de $\eta(P)$ par un polynôme de degré 2 cf fig 5.9 .

Dans notre cas on applique des supression ΔP de 50 à 100 bar. Ce qui permet dans cet intervalle de considérer la courbe de $\eta(P)$ localement comme une droite. On peut donc localement considérer la tangente en un point donné. On a donc localement une droite donnée par :

$$\eta_{lin}(P) = \eta(P_0) + \frac{\partial \eta(P_0)}{\partial P}(P - P_0) \tag{5.4}$$

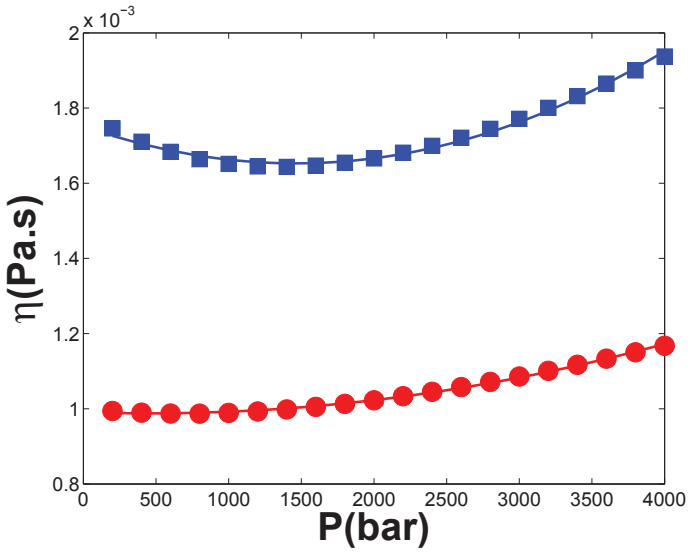

FIGURE 5.9 – Valeurs tabulées(cercles rouges) de la viscosité en fonction de la pression pour $T = 20^{\circ}$. Fit polynômial de degrés 2(trait en rouge). Valeurs tabulées(carrées bleus) de la viscosité en fonction de la pression pour $T = 0^{\circ}$. Fit polynômial de degrés 2(trait en bleu).

Dans l'article [68] à partir de l'équation de Navier-Stokes on définit une grandeur adimensionnée ϵ définie par :

$$\epsilon = \frac{8\beta.\eta_0.L. < U >}{R^2} \tag{5.5}$$

Où $\eta_0 = \eta(P_0) + \frac{\partial\eta(P_0)}{\partial P}(P_0)$,$\beta = \frac{\partial\eta(P_0)}{\partial P}(P_0)$, $< U >$ est la vitesse moyenne calculée avec l'équation 5.2 en prenant comme viscosité $\eta(P_0)$, L est la longueur du capillaire et R le rayon.

On peut tracer la courbe $|\epsilon(P)|$ cf fig5.10 :

On prend la valeur absolue de ϵ car on voit que la pente de η est tantôt positive et tantôt négative. Ce qui est important est que la valeur absolue de ϵ ne change pas d'ordre de grandeur de $20^{\circ}C$ à $0^{\circ}C$. On a typiquement $\epsilon \approx 10^{-5}$. On peut donc conjecturer que la valeur de ϵ ne changera pratiquement pas d'ordre de grandeur même à très basses températures.

Un autre paramètre intervenant dans le problème est le paramètre α défini par $\alpha = \frac{R}{L}$. $R = 5\mu m$ et $L = 1m$ donc $\alpha = 3.3.10^{-6}$. Or d'après la fig 2 de l'article, le profit de vitesse v_z dépend du paramètre $\alpha.\epsilon$:

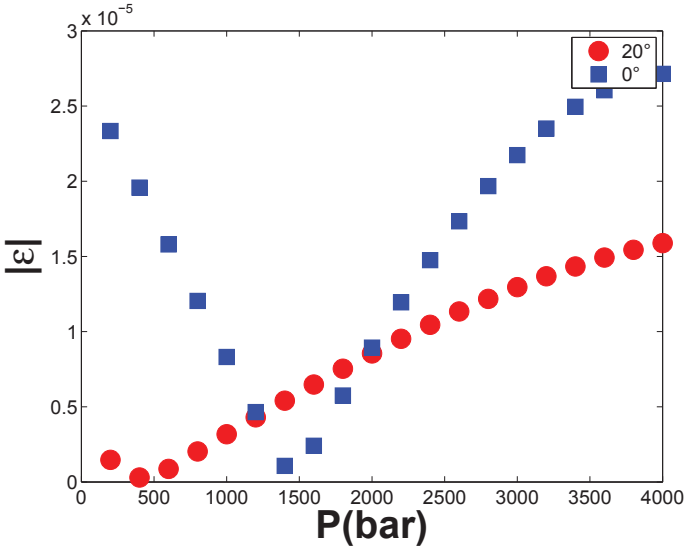

FIGURE 5.10 – ϵ (défini par l'équation 5.5) en fonction de la pression pour $T = 20^\circ$ (carrés bleus), et pour $T = 0^\circ$ (ronds rouges)

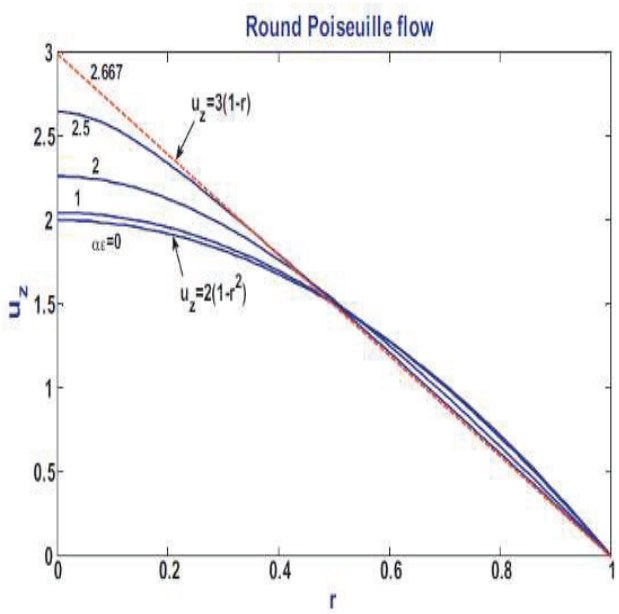

FIGURE 5.11 – Profil de vitessev_z en fonction du paramètre $\alpha.\epsilon$ [68]

Or dans notre cas on a typiquement $\alpha.\epsilon \approx 10^{-11}$ d'où :

$$\alpha.\epsilon << 1 \tag{5.6}$$

On a bien un profil de vitesse qui est en $(1 - r^2)$ donc notre écoulement est de type Poiseuille.

5.2.3 Aperçu des résultats obtenus

On montre dans cette section deux courbes de viscosité et de SE en fonction de la température pour 20MPa et 60MPa fig5.12 obtenues par Lokhendra Pratap Singh, qui a effectué son postdoc sur le sujet.

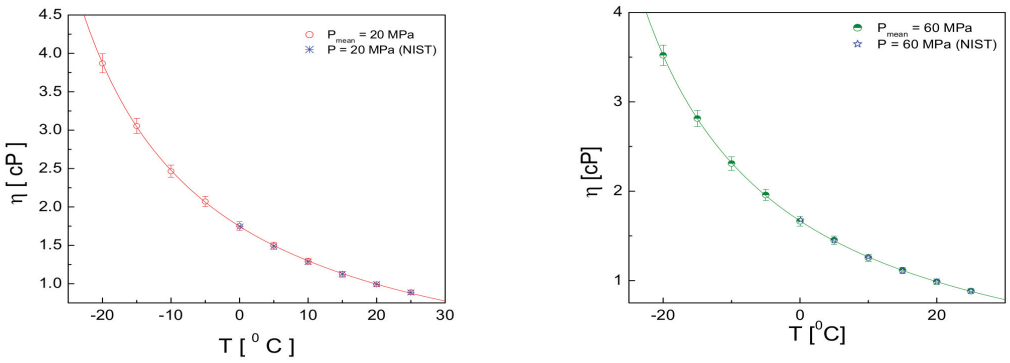

FIGURE 5.12 – η en fonction de la température pour pour des pressions de 20MPa et 60MPa.

Comme on peut le voir les viscosités aux températures positives sont en très bon accord avec les valeurs données par le NIST[56]. Cependant, à ces pressions, la température la plus basse qu'il est possible d'atteindre est $-20^{\circ}C$, alors qu'avec la DDM, à pression atmosphérique, on a pu atteindre -34°C.

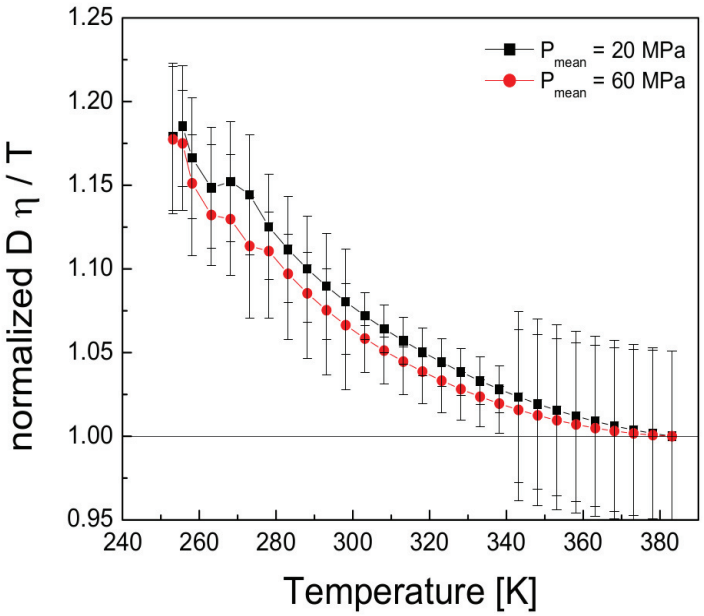

FIGURE 5.13 – Relation de SE pour les molécules d'eau en fonction de la température pour des pressions de 20MPa et 60MPa.

On voit fig 5.13 les relations de SE pour 20 et 60MPa. On constate une tendance à

la baisse de SE en fonction de la température en augmentant la pression. Cependant ce n'est pas significatif, compte tenu des barres d'erreurs, surtout à basses températures.

Conclusion

Avec les mesures de viscosités de l'eau surfondue, nous avons une nouvelle fois confirmé que bien que commun, l'eau est un liquide hors du commun. Effectivement, contrairement à la plupart des liquides, dans le cas de l'eau, la violation de la relation de Stokes-Einstein se fait très loin de la transition vitreuse ($2.1T_g$). Dans le cas de la transition vitreuse, la violation de la relation de SE serait dû à la présence d'hétérogénéités dynamiques. Cependant, dans le cas de l'eau la violation s'opère très loin de T_g, la présence d'une transition liquide-liquide impliquant l'existence d'hétérogénéités dynamiques pourrait expliquer ce paradoxe. Mais alors, comment comprendre qu'à 400K [30], à haute pression, là où aucune transition n'est attendue, il y ai aussi violation de la relation de SE ?

Nous avons pu mettre en évidence que la DDM est la méthode appropriée pour les mesures de viscosités de liquides surfondus. Grâce aux petits volumes des capillaires, il a été possible d'atteindre de grands degrés de surfusion. Les billes étant de taille microscopique, les temps caractéristiques sont relativement courts. Il n'y a pas d'artefact expérimental comme l'électro-osmose dans l'expérience Poiseuille.

Les mesures de viscosité jusqu'à -34°C pour l'eau légère et -25°C pour l'eau lourde ont permis d'obtenir le comportement de la relation de Stokes-Einstein (SE) et de Stokes-Einstein-Debye, confirmant ainsi la violation de ces deux relations lorsqu'elles sont appliquées aux molécules. On a ainsi pu constater une violation de la relation de SE allant jusqu'à 70% et 65% pour respectivement l'eau légère et lourde. Nous avons montré que nos résultats sont en accord avec ceux d'Hallet [13], et nous avons confirmé que les valeurs d'Osipov [1] sont en désaccord avec nos valeurs à basses températures. On a vu que nos valeurs de viscosité suivent très bien une loi de puissance, ce qui confirme la robustesse de cette loi à reproduire de nombreuses grandeurs dynamiques, et cela sur une large gamme de températures.
Dans l'optique de tester les prévisions concernant la transition liquide-liquide et plus particulièrement l'évolution de la relation de SE en fonction de la pression, une extension de la DDM à haute pression a été mise en place. Malheureusement, pour des raisons techniques qui ont été discutées plus haut(cf §5.1.3), les mesures de viscosités hautes pressions n'ont pas été possibles via l'extension de la DDM. Cependant, des mesures de viscosité de l'eau surfondue à hautes pressions par écoulement de Poiseuille ont été obtenues par Lokendra Pratap Singh. Bien qu'il ait pu obtenir des mesures jusqu'à 3000 bars, il n'a pas été possible de surfondre plus de 20°C.

Il est donc indispensable de chercher à atteindre les températures les plus basses possible. Le dispositif d'extension de la DDM à hautes pressions s'avère être un excellent candidat étant donné que la technique de mesure par écoulement Poiseuille semble limitée quant à l'exploration des très basses températures.

Toujours dans la perspective de mettre en évidence l'existence du point critique,

il est intéressant d'étudier le comportement de la relation de SE pour des mélanges d'eau-sel et d'eau-glycérol. En effet, selon [69], l'ajout de glycérol à l'eau réduirait le nombre de liaisons hydrogène et donc aurait le même effet que d'augmenter la pression dans l'eau. De plus, les auteurs afirment avoir observé une transition liquide-liquide dans ces mélanges, ce qui rend leur étude d'autant plus intéressante même si ce résultat est controversé. De même, comme on peut le voir dans [70], l'ajout d'eau lourde dans une solution de glycérol a pour effet de réduire la violation de la relation de SE. L'autre mélange intéressant est le mélange eau-sel. Des simulations [71] montrent à une concentration donnée que l'ajout de sel a pour effet de déplacer la ligne de Widom à des pressions plus basses, ce qui rendrait plus facile l'observation du régime de changement de la violation de la relation de SE.

On a donc deux mélanges eau-glycérol et eau-sel dont les mesures de viscosité permettront d'apporter davantage de compréhension quant à la nature même de l'eau, en particulier sur l'existence de cette transition liquide-liquide. De plus, les dispositifs expérimentaux que sont la DDM et l'écoulement Poiseuille s'avèrent être tout à fait adaptés aux mesures de viscosité de ces mélanges. Un stagiaire, Romain Berthelard a obtenu les premiers résultats de mélanges eau-glycérol (jusqu'à 40% de glycerol) par DDM. La difficulté de la mesure de la viscosité des mélanges eau-glycérol par DDM réside dans le fait que la forte viscosité du glycérol implique des temps de relaxation extrêmement longs et particulièrement aux basses températures. Quant à la solution eau-sel, on a vu plus haut (cf §3.2.4 interactions entre particules) qu'il n'est pas possible de dépasser une concentration en sel de 0.1 mol/L car au-delà, du fait de l'interaction de Wan Der Waals, les particules forment des clusters ce qui invalide la méthode de DDM.

En ce qui concerne les mesures par écoulement Poiseuille, les mesures de viscosité de mélange eau-sel ne posent aucun problème(c'est même par l'ajout infime de sel qu'on mesure la viscosité cf §5.2.1), et cela quelle que soit la concentration en sel. Par contre, il est difficilement concevable de mesurer la viscosité des mélanges eau-glycérol étant donné que la solution sera difficile à faire entrer dans le circuit et difficile à nettoyer après usage.

Parallèlement aux mesures de viscosités, il est possible d'obtenir les coefficients d'auto-diffusion des mélanges eau-sel et eau-gycérol par RMN ainsi que les coefficients de diffusions de grosses molécules de ces mélanges par chronoampérométrie.

De cette manière, en croisant les résultats des expériences, on aboutira aux différentes relations de SE pour les mélanges eau-sel et eau-glycérol. Dans l'espoir d'augmenter nos connaissances sur l'existence de la transition liquide-liquide.

L'eau n'a donc pas fini de nous livrer ses innombrables secrets.

Annexe A

Valeurs brutes de viscosité de l'eau légère.

Table A.1 – Valeurs brutes de viscosité : run 1.

Temp. (K)	η (mPa s)										
239.43	13.75	13.89	13.68	14.04	13.99						
240.47	12.77	12.64	12.27	12.64	13.08	12.80	12.69				
241.42	11.30	11.23	11.43	11.47	11.38	11.98					
242.46	10.21	10.09	10.49	10.23	10.21	10.37					
243.41	9.389	9.522	9.567	9.462	9.628	9.345	9.345	9.404			
244.45	8.527	8.661	8.686	8.479	8.420	8.420	8.588				
245.40	7.863	7.884	7.977	8.008	8.008	7.854	7.956	8.360	8.281	8.029	8.247
249.38	5.542	5.562	5.802	5.513	5.770						
253.36	4.400	4.413	4.316	4.376	4.413						
273.16	1.825	1.841	1.841	1.845	1.849						
283.15	1.293	1.280	1.295	1.278	1.287						
293.15	1.025	1.001	1.045	1.033	1.032						

Table A.2 – Valeurs brutes de viscosité : run 2.

Temp. (K)	η (mPa s)				
244.4	8.468				
245.4	7.763	7.714	7.763		
246.4	7.326	7.146	7.222	6.943	
247.4	6.655	6.569	6.527	6.640	6.418
248.3	6.259	6.259	6.159	6.032	
249.4	5.791				
253.4	4.407	4.463	4.438	4.413	4.425
263.2	2.675	2.693	2.684	2.667	2.711
283.1	1.326	1.295	1.308	1.342	1.322
293.1	1.017				

Table A.3 – Valeurs brutes de viscosité : run 3.

Temp. (K)	η (mPa s)					
241.86	10.41	10.56	10.34	9.675	9.706	9.582
242.82	9.322	9.366	9.605	9.279	9.381	9.590
243.78	8.588	8.775	8.737	8.905	8.612	8.445
244.74	8.292	8.214	8.192	8.008	8.384	8.147
245.80	7.461	7.535	7.526	7.215	7.292	7.327
246.76	6.955	6.931	6.725	6.638	6.667	
247.72	6.334	6.481	6.400	6.282	6.282	6.347
248.68	6.035	6.000	6.131	6.230		
249.64	5.588	5.649	5.649	5.479	5.441	5.337
250.69	5.251	5.287	5.198			
251.65	4.891	5.033	4.899			
252.61	4.566	4.580	4.718			
253.57	4.404	4.404	4.386			
254.63	4.122	4.090	4.090			
255.59	3.879	3.884	3.894			
256.55	3.624	3.665	3.665			
257.51	3.501	3.475	3.572			
258.47	3.332	3.298	3.281			
259.52	3.199	3.155	3.205			
260.48	3.019	3.059				
261.44	2.958	2.921	2.926			
262.40	2.795	2.786	2.744			
263.46	2.643	2.618	2.614			
264.42	2.530	2.515	2.538			
265.38	2.406	2.427	2.374			
266.34	2.268	2.306	2.306			
267.30	2.228	2.234	2.186			
268.35	2.122	2.144	2.080			
269.31	2.046	2.067	2.051			
270.27	1.926	1.976	1.958			
271.23	1.894	1.846	1.883			
272.29	1.827	1.831	1.823			
273.25	1.722	1.776	1.772	1.834	1.810	1.810
274.21	1.693	1.728	1.735			
275.17	1.683	1.634	1.679			
276.13	1.585	1.606	1.612			
277.18	1.546	1.554	1.557			
278.14	1.494	1.505	1.487			
279.15	1.469	1.459	1.452			
280.15	1.408	1.401	1.415			
281.15	1.404	1.388	1.410			
282.15	1.321	1.342	1.340			
283.15	1.314	1.299	1.281	1.316	1.322	1.324
284.15	1.273	1.266	1.269			
285.15	1.209	1.223	1.228			
286.15	1.191	1.180	1.196			
287.15	1.149	1.165	1.162			
288.15	1.114	1.145	1.118			
289.15	1.104	1.099	1.107			
290.15	1.066	1.056	1.076			
291.15	1.050	1.040	1.047			
292.15	1.015	1.006	1.011			
293.15	0.992	1.001	0.992	0.999	1.019	0.984

Table A.4 – Valeurs brutes de viscosité : run 4.

Temp. (K)	η (mPa s)				
239.27	13.74	13.66	13.74	13.61	
240.33	12.11	12.02	11.83	12.11	12.11
241.38	10.69	10.88	10.81	10.79	10.88
242.44	9.922	9.809	9.972	9.793	9.890
243.50	9.001	8.829	9.151	8.987	9.041
244.55	8.285	8.152	7.960	8.130	8.163
245.61	7.577	7.375	7.502	7.410	7.576
246.66	6.983	6.782	6.897	6.843	6.976
247.72	6.347	6.347	6.321	6.400	6.295
248.68	5.830	5.577	5.818	5.970	5.919
249.73	5.395	5.433	5.367	5.491	5.452
273.15	1.764	1.794	1.802	1.772	1.790
283.15	1.328	1.316	1.350	1.334	1.312
293.15	0.988	0.988	0.984	0.992	0.992

Annexe B

Valeurs brutes de viscosité de l'eau lourde.

Table B.1 – Valeurs brutes de viscosité : run 1

Temp. (K)	η (mPa s)		
248.36	11.588	11.459	
250.36	8.828	9.402	9.445
251.35	8.524	8.478	8.595
252.35	7.734	7.677	7.792
253.34	7.28	7.02	7.131
254.33	6.591	6.577	6.675
255.32	6.469	6.429	6.562
258.30	5.292	5.214	5.115
273.15	2.410	2.424	2.417
293.15	1.268	1.268	1.261

Table B.2 – Valeurs brutes de viscosité : run 2

Temp. (K)	η (mPa s)		
251.35	8.751	8.813	8.548
253.34	7.229	7.18	7.339
255.32	6.289	6.191	6.301
256.32	5.801	5.733	5.744
258.30	5.010	5.019	5.026
293.15	1.221	1.217	1.230

Table B.3 – Valeurs brutes de viscosité : run 3

Temp. (K)	η (mPa s)		
256.32	5.937	5.937	5.801
257.31	5.517	5.631	
258.30	5.31	5.231	5.098
263.27	3.837	3.815	3.882
273.15	2.403	2.396	2.48
293.15	1.217	1.232	1.259

Table B.4 – Valeurs brutes de viscosité : run 4

Temp. (K)	η (mPa s)		
255.32	6.131	6.003	6.067
256.32	5.505	5.486	5.524
293.15	1.254	1.269	1.262

Table B.5 – Valeurs brutes de viscosité : run 5

Temp. (K)	η (mPa s)		
256.32	5.871	5.981	5.744
259.30	5.184	5.252	5.151
260.29	4.753	4.912	4.704
261.28	4.531	4.481	4.481
262.27	4.302	4.401	4.213
263.27	3.939	4.006	3.92
264.26	3.842	3.798	3.811
265.25	3.580	3.628	3.55
266.24	3.466	3.437	3.451
267.24	3.279	3.191	3.247
268.23	3.167	3.119	3.073
269.22	2.943	2.954	2.975
270.21	2.811	2.889	2.854
271.21	2.748	2.704	2.761
272.19	2.576	2.609	2.57
273.15	2.559	2.437	2.420
274.15	2.391	2.391	2.412
275.15	2.334	2.315	2.347
276.15	2.190	2.213	2.179
283.15	1.731	1.731	1.731
293.15	1.295	1.262	1.295

Bibliographie

[1] Y. A. Osipov, B. V. Zheleznyi, and N. F. Bondarenko. The shear viscosity of water supercooled to -35°C. *Russ. J. Phys. Chem.*, **51** :748–749, (1977).

[2] C. H. Cho, J. Urquidi, S. Singh, and G. Wilse Robinson. Thermal offset viscosities of liquid H_2O, D_2O, and T_2O. *J. Phys. Chem. B*, **103** :1991–1994, (1999).

[3] http ://en.wikipedia.org/wiki/Phase*diagram*.

[4] J. A. Sellberg, C. Huang, Loh H. McQueen, T. and, D. Laksmono, R. G. Schlesinger, D. Sierra, C. Y. Nordlund, D. Hampton, D. P. Starodub, M. DePonte, C. Beye, A. V. Chen, A. Martin, K. T. Barty, T. M. Wikfeldt, C. Weiss, J. Caronna, L. B. Feldkamp, M. M. Skinner, M. Seibert, G. J. Messerschmidt, S. Williams, L. G. M. Boutet, M. J. Pettersson, Bogan, and Nilsson. Ultrafast x-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. *Nature*, **510** :381–384, (2014).

[5] wattsupwiththat.com/2010/11/14/fighting-ice-at-the-nano-level-a-promise-for-improved-safety.

[6] P. G. Debenedetti and H. E. Stanley. Supercooled and glassy water. *Phys. Today*, **56** :40–46, (2003).

[7] F. Caupin and E. Herbert. Cavitation in water : a review. *Comptes Rendus Phys.*, **7** :1000–1017, (2006).

[8] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys. Condens. Matter*, **15** :R1669–R1726, (2003).

[9] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, **360**.

[10] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. *Nature*, **310** :393, (1984).

[11] P. Kumar, S. V. Buldyrev, S. R. Becker, P. H. Poole, F. W. Starr, and H. E. Stanley. Relation between the widom line and the breakdown of the Stokes-Einstein relation in supercooled water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **104** :9575, (2007).

[12] I. Chang and H. Sillescu. *J.Phys.Chem.B*, **101** :8794–8801, (1997).

[13] J. Hallett. The temperature dependence of the viscosity of supercooled water. *Proc. Phys. Soc.*, **82** :1046, (1963).

[14] A. J. Easteal, W. E. Price, and L. A. Woolf. Diaphragm cell for high-temperature diffusion measurements. tracer diffusion coefficients for water to 363 k. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** :1091–1097, (1989).

[15] W. S. Price, H. Ide, Y. Arata, and O. Söderman. Temperature dependence of the self-diffusion of supercooled heavy water to 244K. *J. Phys. Chem. B*, **104** :5874–5876, (2000).

[16] R. Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45. deg. *J. Phys. Chem.*, **77** :685–688, (1973).

[17] L. Berthier. Dynamic heterogeneity in amorphous materials. *Physics*, **4** :42, (2011).

[18] http ://www.physics.emory.edu/faculty/weeks//lab/bumpy.html.

[19] M. D. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51** :99–128, (2000).

[20] S. Sengupta and S. Karmakar. Distribution of diffusion constants and Stokes-Einstein violation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys*, **140** :224505, (2014).

[21] L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, L. Cipeletti, D. El Masri, D. L'Hote, F. Ladieu, and D. Pierno. *Science*, **310** :1797–1800, (2005).

[22] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. G. Levitt, A. Schofield, and D. A Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, **287** :627–630, (2000).

[23] S. Kumar. Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled water. *Proc.National.Acad.Sciences.USA*, **103** :12955–12956, (2006).

[24] V. Holten and M. A. Anisimov. Entropy-driven liquid–liquid separation in supercooled water. *Scientific Reports*, **2** :713, (2012).

[25] S. Becker, P. Poole, and F. Starr. Fractional Stokes-Einstein and Debye-Stokes-Einstein relations in a network-forming liquid. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :055901, (2006).

[26] A. F. Collings and N. Bajenov. A high precision capillary viscometer and further relative results for the viscosity of water. *Metrologia*, **19** :61, (1983).

[27] https ://en.wikipedia.org/wiki/Spin*echo*.

[28] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H. D. Lüdemann. The pressure dependence of self diffusion in supercooled light and heavy water.

[29] W. S. Price, H. Ide, and Y. Arata. Self-diffusion of supercooled water to 238K using PGSE NMR diffusion measurements. *J. Phys. Chem. A*, **103** :448–450, (1999).

[30] L. E. Bove, S. Klotz, Th. Strässle, M. Koza, J. Teixeira, and A. M. Saitta. Translational and rotational diffusion in water in the gigapascal range. *Phys. Rev. Lett.*, **111** :185901, (2013).

[31] J. Qvist, C. Mattea, E. P. Sunde, and B. Halle. Rotational dynamics in supercooled water from nuclear spin relaxation and molecular simulations. *J. Chem. Phys.*, **136** :204505, (2012).

[32] R. Cerbino and V. Trappe. Differential dynamic microscopy : Probing wave vector dependent dynamics with a microscope. *Phys. Rev. Lett*, **100** :188102, (2008).

[33] V. A. Martinez, R. Besseling, O. A. Croze, J. Tailleur, M. Reufer, J. Schwarz-Linek, L. G. Wilson, M. A. Bees, C. K. Wilson, and Poon. Differential dynamic microscopy : a high-throughput method for characterizing the motility of microorganism. *Biophys.J.*, **103** :1637–1647, (2012).

[34] F. Giavazzi, D. Brogioli, V. Trappe, T. Bellini, and R. Cerbino. Scattering information obtained by optical microscopy : Differential dynamic microscopy and beyond. *Phys. Rev. Lett*, **80** :031403, (2009).

[35] http ://ic.epfl.ch/webdav/site/itp/shared/import/migration/coursEPFL.pdf.

[36] W.M. Haynes. *Handbook of Chemistry Physics*. CRC Handbook of Chemistry Physics, 2014-2015.

[37] M. L. Huber, R. A. Perkins, A. Laesecke, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, E. Vogel, R. Mares, and K. Miyagawa. New international formulation for the viscosity of H_2O. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **38** :101, (2009).

[38] E. Guazzelli. *Microhydrodynamique Cours de base sur les suspensions*. http ://iusti.polytech.univ-mrs.fr/ guazzelli/publiperso/MicroH.pdf, (2003).

[39] http ://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc$ForcesVdW.html$.

[40] T. Benesch and S. Yiacoumi. Brownian motion in confinement. *physical review E*, **68** :021401, (2003).

[41] E. Bixgham and C. Jackson. *Bull. U.S. Bur. Stand.*, **14** :59, (1918).

[42] D. E. Hare and C. M. Sorensen. The density of supercooled water. ii. bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit. *J. Chem. Phys.*, **87** :4840–4845, (1987).

[43] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford, New York, 2nd edition, (2000).

[44] T. S. Light. Temperature dependence and measurement of resistivity of pure water. *Anal. Chem.*, **56** :1138–1142, (1984).

[45] D. E Hare and C. M. Sorensen. Densities of supercooled $H_2Oandd2oin25\mu$m glass capillaries. *J.Chem.Phys*, **84** :5085, (1986).

[46] A. K. Soper. Quantum differences between heavy and light water. *Phys.Rev.Lett*, **101** :065502, (2008).

[47] R. C. Hardy and R. L. Cottington. Viscosity of deuterium oxide and water in the range 5°C to 125°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **42** :1994, (1942).

[48] H. Tanaka. Simple physical model of liquid water. *J. Chem. Phys.*, **112(2)** :799 :809, (2000).

[49] J. Kestin, N. Imaishi, S. H. Nott, J. C. Nieuwoudt, and J. V. Sengers. Viscosity of light and heavy water and their mixtures. *Phys. Stat. Mech. Its Appl*, **134** :38–58, (1985).

[50] C. A. Angell. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *J. Non-Cryst. Solids*, **102** :205–221, (1988).

[51] C. Brun. *Des liquides surfondus aux verres : Etude des corrélations à et hors équilibre*. (2011).

[52] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, and T. Loerting. Water's second glass transition. *Proc.Natl.Inst.Stand.Techn.*, **44** :17720–17725, (2013).

[53] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Properties of liquid water : Origin of the density anomalies. *J. Chem. Phys.*, **98** :2222–2230, (1994).

[54] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys. : Condens. Matter*, **15** :R1669–R1726, (1994).

[55] L. D. Eicher and B. J. Zwolinski. viscosity of supercooed water and analysis of the extended range of temperature coefficient. *J. Phys. Chem.*, **75** :2016, (1971).

[56] http ://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

[57] D. E. Hare and C. M. Sorensen. The density of supercooled water. ii. bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit. *J. Chem. Phys*, **87** :4840, (1987).

[58] K. Krynicki, C. D. Green, and D. W. Sawyer. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **66** :199–208, (1978).

[59] J. C. Hindman. Relaxation processes in water : Viscosity, self-diffusion, and spin-lattice relaxation. A kinetic model. *J. Chem. Phys.*, **60** :4488–4496, (1974).

[60] K. R. Harris. The fractional Stokes-Einstein equation : Application to water. *J. Chem. Phys.*, **131** :054503, (2009).

[61] K. R. Harris. Communications : The fractional Stokes-Einstein equation : Application to water. *J. Chem. Phys.*, **132** :231103, (2010).

[62] G. Sposito. Single-particle motions in liquid water. ii. the hydrodynamic model. *J. Chem. Phys.*, **74** :6943–6949, (1981).

[63] Z. Shi, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Relaxation processes in liquids : Variations on a theme by stokes and einstein. *J. Chem. Phys.*, **138** :12A526, (2013).

[64] J. Brillo, A. I. Pommrich, and A. Meyer. Relation between self-diffusion and viscosity in dense liquids : New experimental results from electrostatic levitation. *Phys. Rev. Lett.*, **107** :165902, (2011).

[65] S. Bonetti and M. Roger. Translational diffusion of probe molecules under high pressure : A study by fluorescence recovery after photobleaching technique. *Rev.Sci,Inst*, **84** :023904, (2013).

[66] J. W. Thomson, T. J. Kaiser, and J. W. Jorgenson. Viscosity measurements of methanol–water and acetonitrile–water mixtures at pressures up to 3500 bar using a novel capillary time-of-flight viscometer. *journal of chromatography A*, **1134** :201–209, (2006).

[67] A. J. Zemann, E. Schnell, D. Volgger, and K. G. Bonn. Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis.

[68] A. Kalogirou, S. Poyiadji, and G.C. Georgiou. Incompressible poiseuille flows of newtonian liquids with a pressure-dependent viscosity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **166** :413–419, (2011).

[69] H. Tanaka and K. Murata. Liquid–liquid transition without macroscopic phase separation in a water–glycerol mixture. *Nature Materials*, **11** :436, (2012).

[70] B. Chen, E. E. Sigmund, and W. P. Halperin. Stokes-Einstein relation in supercooled aqueous solutions of glycerol. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :145502, (2006).

[71] D. Corradini, M. Rovere, and P. Gallo. Structural properties of high and low density water in a supercooled aqueous solution of salt. *J. Chem. Phys*, **132** :134508, (2010).