



Physique des liquides aux interfaces

Jean Colombani

► To cite this version:

Jean Colombani. Physique des liquides aux interfaces. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. tel-00588841

HAL Id: tel-00588841

<https://theses.hal.science/tel-00588841>

Submitted on 26 Apr 2011

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.

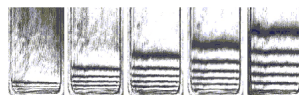
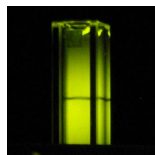
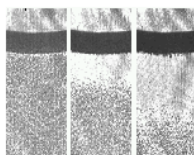
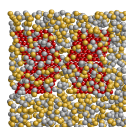
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches

soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2010 par

Jean COLOMBANI

Physique des liquides aux interfaces



Jury :

Élisabeth	Charlaix	Université Claude Bernard Lyon 1	
Matteo	Ciccotti	ESPCI	
Ellis	Gartner	Lafarge Centre de Recherche	
Jacques	Jupille	CNRS, Paris	rapporteur
Sébastien	Manneville	École Normale Supérieure de Lyon	rapporteur
François	Renard	Université Joseph Fourier Grenoble 1	président
Bernard	Rousseau	CNRS, Orsay	rapporteur

Remerciements

Je souhaite remercier trois personnes, auxquelles ma carrière universitaire doit énormément : Jacques Bert, Lydéric Bocquet et Élisabeth Charlaix.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres du jury, qui ont accepté de prendre de leur temps pour évaluer mon travail : Matteo Ciccotti, Ellis Gartner, Jacques Jupille, Sébastien Manneville, François Renard et Bernard Rousseau.

Mes collaborateurs les plus proches ont été pendant ces années de recherche Philippe Bopp, Catherine Barentin et Agnès Piednoir. J'ai beaucoup appris, et je continue à apprendre, à leur contact.

Tous les membres du laboratoire dans lequel je travaille, et en particulier l'équipe 'liquides et interfaces', concourent à y créer une atmosphère que je crois exceptionnelle.

La collaboration avec Lafarge Centre de Recherche a été fructueuse, en particulier grâce aux échanges nombreux avec Sylvain Meille, Bruno Zuber, Emmanuel Guillon et Geert Hovenagel.

Je désire remercier les doctorants passés et actuels, qui ont accepté de réaliser leur thèse sous ma direction ou co-direction : Laure Petit, Alejandro Pachon et Xixi Huang.

Enfin, la contribution d'Élisabeth Colombani à ce manuscrit est ineffable.



Hergé

« Le presbytère n'a rien perdu de son charme, ni le jardin de son éclat. »

Gaston Leroux

Table des matières

1	Curriculum Vitæ	9
1.1	Etat civil	9
1.2	Situation professionnelle	9
1.3	Formation et parcours professionnel	9
1.4	Activités d'enseignement	10
1.5	Responsabilités administratives	10
1.6	Encadrement	10
1.7	Contrats de recherche	11
1.8	Comités de lecture	11
1.9	Articles dans des revues avec comité de lecture	11
1.10	Actes de congrès	13
1.11	Conférences invitées	13
1.12	Autres communications orales	13
1.13	Communications par poster	15
1.14	Prestations industrielles	15
2	Introduction générale	17
3	Thermodiffusion d'alcane en milieu poreux	21
3.1	Présentation de l'étude	21
3.2	Approche	23
3.3	Synthèse des résultats	25
3.4	Article dans Philosophical Magazine	27
4	Croissance et sédimentation lors de la démixtion	37
4.1	Présentation de l'étude	37
4.2	Approche	38
4.3	Synthèse des résultats	41
4.4	Article dans Physical Review E	43
5	Processus dynamiques dans les suspensions colloïdales	51
5.1	Présentation de l'étude	51
5.2	Diffusion de traceurs dans un milieu hétérogène	52
5.3	Température effective d'un verre mou	54
5.4	Article dans Langmuir	58

6	Dissolution sous contrainte	67
6.1	Présentation de l'étude	67
6.2	Approche	69
6.3	Mesure des coefficients cinétiques de la dissolution	70
6.3.1	Expériences holographiques	70
6.3.2	Analyse des résultats de la littérature	71
6.4	Influence de la dissolution sur le fluage	74
6.5	Morphologie de la surface du gypse en cours de dissolution	75
6.6	Article dans Geochimica et Cosmochimica Acta	79

Chapitre 1

Curriculum Vitæ

1.1 Etat civil

Jean Colombani
9, montée du Garillan, 69005 Lyon
Né le 3 septembre 1970 à Orléans (France)
Nationalité française

1.2 Situation professionnelle

Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), rattaché à la 28^e section (milieux denses et matériaux) du Conseil National des Universités

Enseignement : Département Génie Mécanique et Productique
Institut Universitaire de Technologie (IUT) Lyon 1
17, rue de France, 69627 Villeurbanne

Recherche : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN)
Unité Mixte de Recherche 5586 de l'UCBL et du CNRS
Bâtiment Brillouin, domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne
Téléphone : 04 72 44 85 70, télécopie : 04 72 43 29 25
Jean.Colombani@univ-lyon1.fr
www-lpmcn.univ-lyon1.fr/~jcolomba

1.3 Formation et parcours professionnel

- 1993 Diplôme d'ingénieur de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon en Génie Physique Matériaux, option matériaux de structures
- 1993 Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) de l'École Doctorale Matériaux de Lyon en science des matériaux et des surfaces, option matière condensée
- 1996 Service national comme Elève Officier de Réserve dans l'arme des transmissions

- 1998 Doctorat de physique de l'UCBL - thèse effectuée sous la direction du prof. Jacques Bert au Département de Physique des Matériaux, Unité Mixte de Recherche de l'UCBL et du CNRS et financée par une allocation de recherche ministérielle (et un monitorat)
- 1999-2000 Post-doctorat cofinancé par Elf-exploration-production et le CNRS, réalisé dans l'équipe du prof. Philippe Bopp au Laboratoire de Physico-chimie Moléculaire, Unité Mixte de Recherche de l'Université Bordeaux 1 et du CNRS
- 2000-présent Maître de conférences à l'UCBL

1.4 Activités d'enseignement

à l'IUT Lyon 1 : enseignement de science des matériaux (cours magistraux, travaux dirigés et travaux pratiques) pour le Diplôme Universitaire de Technologie de Génie Mécanique et Productique, et tâches d'enseignement habituelles dans un IUT (suivi d'étudiants en stage, suivi d'étudiants en année d'échange, tutorat, encadrement de projets, initiation au Projet Personnel Professionnel, ...).

à l'Institut des Techniques d'Ingénieur de l'Industrie (ITII) de Lyon : enseignement de science des matériaux (cours magistraux, travaux dirigés et travaux pratiques) pour les diplômes d'ingénieur en Génie Industriel et en Mécanique (Maîtrise de la Production).

au département de physique de l'UCBL : travaux pratiques d'interférométrie holographique pour l'Unité d'Enseignement "projet expérimental" de la 1^e année du master "sciences de la matière" (option physique) de l'École Normale Supérieure de Lyon.

au département de chimie de l'UCBL : cours d'holographie et interférométrie pour l'Unité d'Enseignement "optique, laser, image" de la 2^e année du master "analyse et contrôle" (option analyse physico-chimique).

1.5 Responsabilités administratives

- Membre de la commission de spécialistes en 28^e section de l'UCBL de 2001 à 2004.
- Assesseur de la commission de spécialistes en 28^e section de l'UCBL de 2004 à 2008.
- Membre du conseil de l'UFR de physique de l'UCBL de 2005 à 2009.
- Responsable du laboratoire d'enseignement de science des matériaux du département Génie Mécanique et Productique de l'IUT Lyon 1 depuis 2001.

1.6 Encadrement

- Avril à juillet 2001 : Bénédicte Hervé, DEA "matière condensée, surfaces et interfaces", École Doctorale Matériaux de Lyon.
- Juin 2002 : Bertrand Claizergues et Thibaut Le Loarer, 2^e année de l'Institut des Sciences et Techniques de l'Ingénieur de Lyon (ISTIL, actuellement EPU de Lyon).
- avril-juin 2003 : Christophe Bineau, 2^e année au département Mesures Physiques de l'IUT de Blois.
- juin-juillet 2003 : Michaël Delalande, 2^e année de l'École Centrale de Lyon.
- mai-juillet 2005 : Alexandre Enderlin, 1^e année du master "science de la matière" de l'École Normale Supérieure de Lyon.

- avril-juillet 2005 : Nicolas Mallick, 2^e année du master “science de la matière” de l’École Normale Supérieure de Lyon (avec Catherine Barentin).
- mai-juillet 2006 : Marine Thiébaud, 1^e année du master “science de la matière” de l’École Normale Supérieure de Lyon (avec Catherine Barentin).
- avril-septembre 2007 : Nicolas Sanchez, 2^e année du master “laser et procédés” de l’Université Bordeaux 1.
- septembre 2006-août 2009 : thèse de Laure Petit (avec Catherine Barentin).
- juin-juillet 2008 : Mehdi Karim, 1^e année du master “physique” de l’UCBL.
- septembre 2008-présent : thèse d’Alejandro Pachon.
- mars-avril 2010 : Sylvana Nyd, 1^e année du master “analyse et contrôle” de l’UCBL.
- octobre 2010-... : thèse de Xixi Huang (avec Sandrine Bec).

1.7 Contrats de recherche

- Centre National d’Etudes Spatial (CNES), “Phénomènes de transport dans les fluides en micropesanteur”, responsable scientifique.
- ANR blanche “Slow Local dynamics” (porteur : Jean-Louis Barrat), participant.
- Région Rhône-Alpes, projet Créativité-Innovation-Projets Blancs (CIBLE), “Etude de l’influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides” (coordinatrice : Stella Ramos-Canut), participant.
- Lafarge Centre de Recherche, contrat de collaboration, “Etude de l’influence des phénomènes de dissolution sur les propriétés mécaniques des solides immergés ou en atmosphère humide”, responsable scientifique.
- Lafarge Centre de Recherche, contrat d’étude, “Etude de faisabilité de mesure de vitesse de la dissolution de certaines phases vitreuses dans différentes solutions aqueuses”, responsable scientifique.
- Institut Carnot Ingénierie@Lyon, “Rôle des agents de mouture dans le broyage à sec des minéraux” (porteuse : Christelle Guéret), correspondant.

1.8 Comités de lecture

Referee pour Lecture Notes in Physics, Europhysics Letters, Philosophical Magazine, Physical Review Letters, European Physical Journal E, Transport in Porous Media, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, Journal of Chemical and Engineering Data, Review of Scientific Instruments, Journal of Chemical Physics et International Journal of Thermal Sciences.

1.9 Articles dans des revues avec comité de lecture

1. Etude par interférométrie holographique de la convection dans un mélange binaire confiné présentant un effet Soret
J. Colombani, M.J. Lebon, H. Dez, J. Bert, J. Dupuy-Philon et D. Henry
Entropie, **34**, 214, 37 (1998).
2. Hydrodynamic instabilities and Soret effect in an aqueous electrolyte
J. Colombani, H. Dez, J. Bert and J. Dupuy-Philon
Phys. Rev. E, **58**, 3202 (1998).

3. Convection thermohaline et effet Soret dans le chlorure de lithium aqueux concentré
J. Colombani et J. Bert
Entropie, **35**, 218, 35 (1999).
4. Thermal diffusion in (LiCl, RH_2O)
J. Colombani, J. Bert and J. Dupuy-Philon
J. Chem. Phys., **110**, 8622 (1999).
5. Convective couplings and thermal diffusion in ionic liquids
J. Colombani and J. Bert
J. Chim. Phys. (France), **96**, 1074 (1999).
6. Holographic visualization of convection during thermotransport : application to micro-gravity experiments
J. Colombani and J. Bert
Meas. Sci. Technol., **10**, 886 (1999).
7. Crack patterns in drying protein solution drops
C.C. Annarelli, J. Fornazero, J. Bert and J. Colombani
Eur. Phys. J. E, **5**, 599 (2001).
8. Gravity and mass transfer in mixed liquids
J. Colombani, B. Hervé and J. Bert
J. Phys. IV (France), **11**, Pr6, 35 (2001).
9. A molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium
J. Colombani, G. Galliéro, B. Duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel and Ph.A. Bopp
Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 313 (2002).
10. Evaluation de la thermodiffusion en milieu poreux nanométrique intégré par dynamique moléculaire hors équilibre directe
G. Galliéro, J. Colombani, B. Duguay, J.P. Caltagirone et F. Montel
Entropie, **38**, 239/240, 98 (2002).
11. Molecular dynamics study of thermal diffusion in a binary mixture of alkanes trapped in a slit pore
J. Colombani, G. Galliéro, B. Duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel and Ph.A. Bopp
Phil. Mag., **83**, 2087 (2003).
12. Early sedimentation and crossover kinetics in an off-critical phase-separating liquid mixture
J. Colombani and J. Bert
Phys. Rev. E, **69**, 011402 (2004).
13. Toward a complete description of nucleation and growth in liquid-liquid phase separation
J. Colombani and J. Bert
J. Non-Equil. Thermodyn., **29**, 389 (2004).
14. Thermal diffusion in micropores by molecular dynamics computer simulations
G. Galliéro, J. Colombani, Ph.A. Bopp, B. Duguay, J.P. Caltagirone and F. Montel
Physica A, **361**, 494 (2006).
15. Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water
J. Colombani and J. Bert
Geochim. Cosmochim. Acta, **71**, 1913 (2007).
16. Holographic interferometry for the study of liquids
J. Colombani and J. Bert
J. Mol. Liq., **134**, 8 (2007).

17. Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water
J. Colombani
Geochim. Cosmochim. Acta, **72**, 5634 (2008).
18. Size dependence of tracer diffusion in a laponite colloidal gel
L. Petit, C. Barentin, J. Colombani, C. Ybert and L. Bocquet
Langmuir, **25**, 12048 (2009).

1.10 Actes de congrès

1. Microgravity and earth thermal diffusion in liquids - holographic visualization of convection
J. Colombani and J. Bert
AIP Conf. Proc., **504**, 861 (2000).
2. Study of the gypsum (010) surface dissolution in water by holographic interferometry
J. Colombani and J. Bert
Geochim. Cosmochim. Acta, **71**, A182 Suppl. S (2007).
3. Tracer diffusion in a soft glassy material
L. Petit, C. Barentin, J. Colombani, C. Ybert, J.L. Barrat and L. Bocquet
AIP Conf. Proc., **1027**, 734 (2008).
4. Is it possible to access to the dissolution rate constant of soft minerals ?
J. Colombani
Geochim. Cosmochim. Acta, **73**, A238 Suppl. S (2009).

1.11 Conférences invitées

1. Molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium
5th International Meeting on Thermodiffusion, Technical University of Denmark, Lyngby (Danemark), 2002.
2. Holographic interferometry for the study of liquids
EMLG/JMLG meeting, Czech Agriculture University, Prague (république tchèque), 2005.

1.12 Autres communications orales

1. Soret effect in concentrated aqueous electrolytes
J. Colombani, M.J. Lebon, J. Bert and J. Dupuy-Philon
25th International Conference on Solution Chemistry, IUPAC, Vichy, 1997.
2. Etude par interférométrie holographique de la convection dans un mélange binaire confiné présentant un effet Soret
J. Colombani, M.J. Lebon, H. Dez, J. Bert J. Dupuy-Philon et D. Henry
5^{es} Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaine, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1997.
3. Intérêt des mesures en micropesanteur pour l'étude des fluides soumis à différents champs de force
J. Bert, J. Colombani, D. Henry et J. Dupuy-Philon
Séminaire Daniel Dautreppe, "la physique dans l'espace", Biviers, 1997.

4. Couplages convectifs et thermodiffusion dans les électrolytes aqueux
J. Colombani et J. Bert
Journées du GDR "Phénomènes critiques, réactions chimiques et milieux hétérogènes en micropesanteur", Oléron, 1998.
5. Thermohaline convection and Soret effect in concentrated aqueous LiCl
J. Colombani and J. Bert
3rd International Meeting on Thermodiffusion, Université de Mons-Hainaut, Mons (Belgique), 1998.
6. Interdiffusion and thermal diffusion in molten salts
J. Colombani and J. Bert
Workshop on transport properties of liquids in the International Space Station, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, 1999.
7. Etude de la thermodiffusion en milieu poreux par dynamique moléculaire
J. Colombani, Ph.A. Bopp, B. Duguay, J.P. Caltagirone et F. Montel
Réunion ARTEP, "simulation moléculaire des fluides de gisement", IFP, Rueil-Malmaison, 1999.
8. Microgravity and earth thermal diffusion in liquids - Holographic visualization of convection
J. Colombani and J. Bert
Space Technology and Applications International Forum 2000, Albuquerque (États-Unis), 2000.
9. Molecular dynamics of thermal diffusion in a structured porous medium
G. Galliéro, J. Colombani, B. Duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel and Ph.A. Bopp
4th International Meeting on Thermodiffusion, Universität Bayreuth (Allemagne), 2000.
10. Influence de la gravité sur le transport de masse dans les mélanges binaires
J. Colombani, B. Hervé et J. Bert
Science de la matière et microgravité, ESPCI, Paris, 2001.
11. Démixtion et sédimentation dans un mélange binaire
J. Colombani, C. Bineau, E. Cohenny, J. Bert, L. Heinrich et R. Cohen
Journées du GDR "Phénomènes de transport et transitions de phase en microgravité", Aussois, 2003.
12. Crossovers in the growth kinetics of an off-critical phase-separating liquid mixture
J. Colombani and J. Bert
8th Joint European Thermodynamics Conferences, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelone (Espagne), 2003.
13. Etude de la dissolution et de la diffusion du gypse dans l'eau par interférométrie holographique
J. Colombani and J. Bert
Journées du GDR "Microgravité Fondamentale et Appliquée", Fréjus, 2006.
14. Study of the gypsum (010) surface dissolution in water by holographic interferometry
J. Colombani and J. Bert
Goldschmidt Conference, Cologne (Allemagne), 2007.
15. Mesure d'un coefficient de dissolution pure : le cas du gypse
J. Colombani and J. Bert
Journées du GDR "Microgravité Fondamentale et Appliquée", Fréjus, 2007.

16. Tracer diffusion in a soft glassy material
L. petit, C. Barentin, J. Colombani, C. Ybert, J.L. Barrat and L. Bocquet
15th International Congress on Rheology, Monterey (États-Unis), 2008.
17. Is it possible to access to the dissolution rate constant of soft minerals?
J. Colombani
Goldschmidt Conference, Davos (Suisse), 2009.

1.13 Communications par poster

1. Holographic study of ground convection in electrolytic mixtures
J. Colombani, J.F. Jal, J. Bert and J. Dupuy-Philon
Physique en Herbe 94, Université Montpellier 2, 1994.
2. On the influence of integrated nanoporous medium on thermal diffusion of a binary mixture, a non-equilibrium molecular dynamics approach
G. Galliéro, J. Colombani, B. Duguay, J.P. Caltagirone, Ph.A. Bopp and F. Montel
4th International Meeting on Thermodiffusion, Universität Bayreuth (Allemagne), 2000.
3. Transport properties of demixing aqueous protein solutions
J. Colombani, B. Hervé and J. Bert
7^{es} Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaine, Université de Mons-Hainaut, Mons (Belgique), 2001.
4. Evaluation de la thermodiffusion en milieu poreux nanométrique par dynamique moléculaire hors équilibre directe
G. Galliéro, J. Colombani, B. Duguay, J.P. Caltagirone and F. Montel
7^{es} Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaine, Université de Mons-Hainaut, Mons (Belgique), 2001.
5. Influence de la taille de la sonde sur la diffusion dans un gel colloïdal : retour sur la loi de Stokes-Einstein
L. Petit, C. Barentin, J. Colombani, C. Ybert and L. Bocquet
Congrès général de la Société Française de Physique, Grenoble, 2007.
6. Probe size influence on diffusion in a colloidal gel
L. Petit, C. Barentin, J. Colombani, C. Ybert and L. Bocquet
4th International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, 2010.

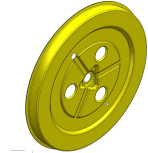
1.14 Prestations industrielles

Les relations fortes entre l'IUT et le tissu industriel local m'ont amené à réaliser les prestations suivantes :

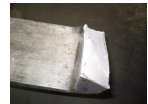
Mesures de microdureté sur des morceaux de levain, pour la société Philxn



Essais de fluage d'aciers, pour la société Fagor-Brandt, dans le cadre de l'étude d'un problème de saut accidentel de la courroie d'entraînement d'un tambour de lave-linge.



Mesures de dureté d'une soudure acier cassée sur chariot élévateur, pour la société Heclips



Chapitre 2

Introduction générale

Ce document de synthèse, rédigé à l’occasion de la soutenance de mon Habilitation à Diriger des Recherches, présente les travaux scientifiques réalisés depuis ma thèse. Avec le recul apporté par cette rédaction, il apparaît que ces douze années m’ont permis d’aborder des sujets variés, couvrant un large spectre de thématiques. Cette diversité des thèmes m’a donné la chance de collaborer avec de nombreuses personnes issues d’horizons différents. Deux sujets sont par exemple extrêmement fondamentaux (sur les transitions de phases et sur les milieux vitreux mous) alors que les deux autres ont des visées directement industrielles (sur les gisements pétroliers et sur le plâtre). L’originalité de mon parcours tient en particulier au fait que le laboratoire dans lequel je travaille depuis dix ans a subi de profondes mutations, ce qui m’a permis d’aborder régulièrement des sujets nouveaux.

Alors que ma thèse avait porté sur l’étude de l’effet Soret dans un mélange liquide ‘bulk’, le point commun des sujets abordés depuis lors est qu’ils ont tous trait au comportement des liquides aux interfaces, qu’il s’agisse du contact entre un nanopore et un mélange binaire liquide, d’une gouttelette en cours de mûrissement, de plaquettes d’argile en suspension ou de la surface d’un minéral en cours de dissolution. Les outils utilisés lors de ces travaux sont variés, avec une certaine prédominance pour les techniques d’investigation optique (absorption de lumière, recouvrement de fluorescence, holointérométrie), mais ils visent tous à mieux comprendre le rôle des interfaces (autant solide-liquide que liquide-liquide) sur le comportement des liquides. Les quatre sujets seront exposés dans un ordre approximativement chronologique dans les chapitres suivants de ce rapport.

Le premier présente le travail réalisé pendant mon post-doctorat à Bordeaux, conjointement au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l’Université Bordeaux 1 et au Laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels de l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux. Ce post-doc était cofinancé par le CNRS et par Elf-exploration-production et tâchait de répondre au problème industriel suivant. Afin d’optimiser l’exploitation des champs pétrolifères, les entreprises du secteur réalisent des simulations numériques de la répartition des hydrocarbures dans les gisements. Celles-ci intègrent de nombreux phénomènes de diffusion, convection, absorption, changements de phases, ... mais connaissent encore des échecs. L’expert gisement d’Elf souhaitait contribuer à l’amélioration de ces modèles en y intégrant un paramètre oublié jusqu’à maintenant, l’effet Soret (c’est-à-dire la démixtion partielle d’un mélange sous l’influence d’un gradient de température). Des premières simulations moléculaires d’effet Soret dans des mélanges d’alcane en milieu libre soumis au gradient géothermique avaient ainsi été réalisées à l’Université Paris-sud. Ayant réalisé ma thèse sur l’étude de l’effet Soret, on m’avait confié la mission d’estimer le coefficient de Soret de mélanges d’alcane, non plus en milieu libre, mais en milieu poreux, les liquides pétroliers se trouvant généralement stockés dans du sable ou des roches poreuses.

A l'issue du post-doc, nous avons pu proposer une méthode permettant d'évaluer le coefficient de Soret d'un mélange binaire à partir de la connaissance de quelques caractéristiques du mélange et du milieu poreux.

Le deuxième chapitre explique la mission qui m'avait été confiée à mon arrivée au Département de Physique des Matériaux de l'Université Claude Bernard Lyon 1 par Jacques Bert, mon chef d'équipe. Ce dernier travaillait à la demande du Centre National d'Etudes Spatiales sur la faisabilité sur terre d'études de transition de phase, précisément de la séparation de phase liquide-liquide par germination-croissance lors de la plongée dans une lacune de miscibilité. Le comportement des gouttelettes en cours de croissance, quand elles atteignent une taille critique, est influencé sur terre par la gravité. Aussi nous avons développé une méthode originale d'étude optique de la croissance utilisant, au lieu de la subir, la sédimentation des gouttelettes. Celle-ci nous a permis de connaître le moment d'apparition et l'exposant de croissance d'un régime intermédiaire entre la croissance par diffusion libre des germes et le mûrissement d'Ostwald.

Le troisième chapitre concerne la dynamique des verres mous. En effet, lors de son arrivée comme professeur au laboratoire (rebaptisé alors Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures), Lydéric Bocquet a souhaité monter une activité expérimentale sur ce sujet. Intéressé depuis mon DEA par cette thématique, j'ai monté avec Catherine Barentin une expérience originale de recouvrement de fluorescence, qui nous a permis de répondre à deux questions relatives à ces milieux, précisément aux suspensions colloïdales. Nous avons d'abord étudié la diffusion de traceur dans ces milieux hétérogènes et montré quantitativement comment elle s'apparente à la diffusion confinée. Nous avons ensuite mesuré la température effective (qui est une mesure de l'état hors-équilibre du matériau) dans ces gels colloïdaux en cours de prise. Une partie de ces travaux a été réalisée dans le cadre de la thèse de Laure Petit, que j'ai coencadrée avec Catherine Barentin.

Le quatrième chapitre, comme le premier, répond à une problématique industrielle. Il tâche de répondre à la question : pourquoi le plâtre flue plus en milieu humide qu'à sec ? Alors qu'elle concerne un des premiers matériaux de construction utilisés par l'homme, cette question simple est encore sans réponse et la société Lafarge Centre de Recherche avait contacté le laboratoire à ce sujet. Nous avons monté un projet de collaboration qui nous a conduit à réaliser des expériences de microscopie à force atomique, des expériences d'interférométrie holographique, et des essais mécaniques, afin de sonder toutes les échelles pertinentes du phénomène. La confrontation de ces mesures nous a permis, entre autre, de mettre pour la première fois en évidence la façon dont le fluage en milieu humide était lié à la dissolution locale du matériau. Une partie de ce projet est mis en œuvre par Alejandro Pachon, dont j'encadre la thèse.

Les trois premiers sujets peuvent être considérés comme clos, les objectifs initiaux ayant été atteints. Le quatrième est bien avancé, le contrat de collaboration industriel et la thèse correspondante approchant de l'échéance, et les dernières étapes devraient être franchies dans l'année qui vient.

Parallèlement, un cinquième sujet va commencer très prochainement. Il s'agit d'un projet de collaboration entre quatre laboratoires lyonnais intitulé "rôle des agents de mouture dans le broyage à sec des minéraux", ayant reçu un financement de l'Institut Carnot Ingénierie@Lyon, incluant entre autre une thèse et deux post-doctorats. Il vise à progresser dans la compréhension (i) des pertes d'énergie lors du broyage industriel des minéraux (autant les matériaux de construction que les composants pharmaceutiques par exemple), (ii) de la limitation en taille des particules broyées, (iii) et de l'influence des additifs standards du broyage sur l'amélioration de ces deux paramètres. L'originalité de cette étude par rapport aux recherches sur le broyage menées par exemple en génie des procédés est d'associer des compétences variées et

souvent extérieures au domaine : la physique (avec notre laboratoire), la tribologie (avec le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon), la mécanique (avec le Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides de l'INSA de Lyon) et la thermique (avec le Centre de Thermique de Lyon de l'INSA de Lyon). Cette confrontation devrait permettre de progresser dans la connaissance des phénomènes fondamentaux présents aux différentes échelles lors du broyage. La thèse de Xixi Huang, que je vais co-encadrer avec Sandrine Bec du LTDS, a pour objectif de savoir si l'apparition de particules fines au cours du broyage est paradoxalement la cause d'une limitation de la taille finale des particules issues du broyage, et de comprendre l'effet des additifs luttant contre la réagglomération au cours du processus. Comme pour les quatre précédents sujets, on retrouve ici ma préoccupation pour les interfaces solide-liquide. La réagglomération des grains au cours du broyage est en effet certainement issue de ponts capillaires transformés en ponts solides, ou de phénomènes de scellement par dissolution-précipitation.

Chapitre 3

Thermodiffusion de mélanges binaires d'alcanes en milieu poreux

Financement : post-doc cofinancé par le CNRS et Elf-exploration-production

3.1 Présentation de l'étude

Dans la prolongation de ma thèse sur l'effet Soret dans les électrolytes aqueux, j'ai eu la chance de pouvoir appliquer les connaissances acquises sur ce sujet dans un contexte fondamental à une problématique industrielle. J'ai en effet réalisé mon post-doctorat à Bordeaux, à mi-temps dans le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (Unité Mixte de Recherche Université Bordeaux 1 / CNRS), dirigé alors par Jean-Claude Rayez, et le laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Écoulements Réels (MASTER) de l'École Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux, dirigé à l'époque par Jean-Paul Caltagirone, pour le compte de la société Elf-Exploration-Production (actuellement Total), basée à Pau, en particulier de son expert gisement, François Montel.

Afin de rationaliser l'exploration pétrolière et d'optimiser les scénarios de développement des puits (position, flux, durée d'exploitation, technique de pompage, ...), les entreprises cherchent à connaître, avant et pendant la mise en production, la composition locale en hydrocarbures des champs pétrolifères. Les mesures réalisées dans ce but (sismiques, par échantillonnage) étant soit locales, soit indirectes, des simulations numériques s'avèrent nécessaires pour estimer dans son ensemble la composition du réservoir. Celles-ci modélisent les transferts macroscopiques des fluides de gisement, généralement en milieu poreux (sable, roches, ...), soumis aux champs terrestres (gravité, gradient de température et de pression, ...), dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (Firoozabadi, 1999). Ces modèles nécessitent la connaissance des propriétés thermophysiques des fluides, comme leur équation d'état, leurs propriétés de transport, leur tension interfaciale, ... Elf-Exploration-Production (aujourd'hui Total) travaille continûment à l'amélioration de ses modèles de simulation des fluides de gisement, afin de faire progresser leur capacité prédictive. François Montel estime par exemple que l'effet Soret, ignoré jusqu'à maintenant par ces modèles, risque pourtant, sur des temps géologiques, d'avoir une influence significative sur la répartition des hydrocarbures, le gradient géothermique valant 30 K km^{-1} (Faissat and Montel, 1996).

L'effet Soret, ou thermodiffusion, est l'apparition dans un mélange, sous l'effet d'un gradient de température, d'un flux de matière tendant à provoquer la séparation des constituants. Il trouve son origine dans un terme de second ordre des équations d'Onsager de la thermodynamique hors équilibre. Dans le cas d'un mélange binaire, un des constituants va migrer

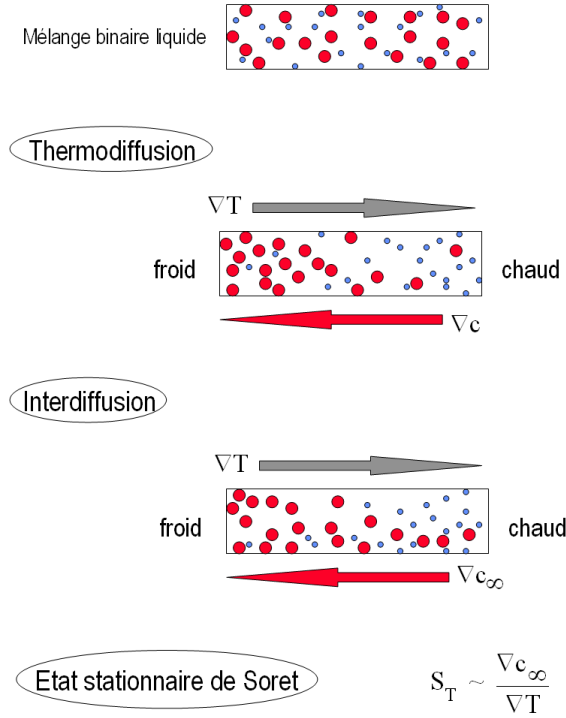


FIG. 3.1 – Représentation schématique de l'apparition d'un état stationnaire de Soret dans un mélange binaire liquide, en négligeant l'influence éventuelle de la gravité.

du côté froid et l'autre du côté chaud du creuset. Cette ségrégation provoque l'apparition d'un gradient de concentration ∇c (c étant la concentration de l'un des deux constituants). Dans ces conditions, la diffusion de Fick va tendre à faire disparaître cette inhomogénéité de concentration en créant un flux de matière opposé. A la fin du régime transitoire, les diffusions de Soret et Fick s'opposent parfaitement, le flux de masse résultant est nul et le gradient de concentration ∇c_∞ est constant (cf. figure 3.1). Cet état stationnaire est caractérisé par le coefficient de Soret S_T , qui s'écrit :

$$S_T = \frac{D'}{D} = \frac{1}{c(1-c)} \frac{\nabla c_\infty}{\nabla T} \quad (3.1)$$

avec D' le coefficient de thermodiffusion, D le coefficient de diffusion de Fick et ∇T le gradient thermique (de Groot and Mazur, 1962).

On attribue la paternité de la première observation d'une manifestation thermodiffusive à Ludwig, scientifique autrichien, en 1856 (Ludwig, 1856). Mais c'est Charles Soret, un physicien suisse, qui identifiera pour la première fois, en 1869, la thermodiffusion comme un phénomène authentiquement nouveau en en faisant une étude quantitative rigoureuse dans l'eau salée (Soret, 1879). Il tirera parti de la modélisation récente de la diffusion massique dont Fick a publié les équations vingt ans auparavant. La modélisation phénoménologique de l'effet Soret ne sera achevée qu'à la fin des années 1950. On notera d'ailleurs des contributions à son sujet d'Arrhénius, de Prigogine et de de Groot, dont ce sera le sujet de thèse.

Les mesures de coefficient de Soret sont délicates car l'imposition d'un gradient de température à un liquide risque de provoquer des écoulements convectifs. La non-reproductibilité apparente des résultats expérimentaux a d'ailleurs été la source d'une littérature abondante et l'apparition d'un certain consensus est assez récente, en tout cas postérieure à mon post-

doctorat (Platten *et al.*, 2003). Dans ces conditions, Elf faisait réaliser ses expériences de thermodiffusion dans des fluides pétroliers en micropesanteur par le Microgravity Research Center de l'Université Libre de Bruxelles (van Vaerenbergh and Legros, 1998). Parallèlement, des simulations moléculaires d'effet Soret en milieu libre étaient menées dans l'équipe d'Alain Fuchs et Bernard Rousseau à l'Université d'Orsay (Perronace *et al.*, 2002). Celles-ci étaient destinées à compléter, comprendre et à long terme remplacer les expériences de mesure des coefficients thermophysiques utilisés dans les simulations de gisement. La contribution que François Montel voulait nous voir apporter à ces simulations était l'évaluation de l'influence d'un milieu poreux sur l'état stationnaire de Soret. L'objectif était en fait triple :

- d'un point de vue industriel, nous voulions simuler le comportement thermodiffusif d'un mélange binaire méthane/décane dans un milieu poreux alumino-silicaté. C'est un système très simple caractéristique des éléments d'un réservoir de pétrole.
- d'un point de vue fondamental, nous voulions comprendre de quelle façon l'ajout d'interfaces solide-liquide modifiait la thermodiffusion dans le liquide. Nous voulions particulièrement estimer de quelle façon le solide déformait le gradient de température (et donc le gradient de concentration) dans le liquide, et en quelle mesure l'adsorption à la surface du solide perturbait ce champ de concentration. Pour cela, nous avons testé le rôle de paramètres comme la porosité, le potentiel d'interaction fluide-solide ou la composition du mélange sur le coefficient de Soret. L'influence des surfaces sur les écoulements liquides s'est révélée quelques années plus tard une thématique très fertile, en particulier grâce à l'apparition des techniques micro- et nano-fluidiques (Bocquet and Barrat, 2007).
- d'un point de vue méthodologique, nous avons tâché de comparer deux niveaux de sophistication de l'interaction fluide-solide afin de tester leurs mérites respectifs. Le premier est un modèle atomistique où toutes les interactions individuelles entre les atomes du solide et les molécules du liquide sont calculées. Le second considère l'interface comme parfaitement lisse et, au lieu de considérer individuellement les atomes de solide, calcule les interactions entre les molécules de liquide et un plan solide.

3.2 Approche

La principale difficulté de cette étude était de déterminer le niveau de simplification à apporter au modèle pour réaliser des simulations d'une durée raisonnable sans perdre d'information physique sur le phénomène. Nous avons fait les choix suivants :

1. Nous avons implémenté deux géométries de milieu poreux. La première est un simple pore lamellaire et a servi à identifier les phénomènes fondamentaux jouant un rôle important (voir un exemple sur la figure 1 de l'article reproduit à la fin de ce chapitre). La seconde est destinée à représenter une situation plus proche de celles rencontrée en pratique, où le solide est réparti en cristallites au milieu du liquide (voir un exemple sur la figure 3.2). Dans les deux cas, le solide est cristallisé dans la structure cubique à faces centrées.
2. Nous avons choisi une méthode de simulation dite hors équilibre directe, où un gradient de température est imposé au fluide en thermalisant deux couches extrêmes de fluides à deux températures différentes. Ceci conduit à une configuration proche de celle des expériences, où l'influence du milieu poreux sur les gradients de température et de concentration est plus aisément observable qu'avec une méthode à l'équilibre (où le coefficient de Soret est déduit de la relaxation des flux de masse issus des fluctuations thermiques via une relation de Green-Kubo) ou hors équilibre synthétique (où la sti-

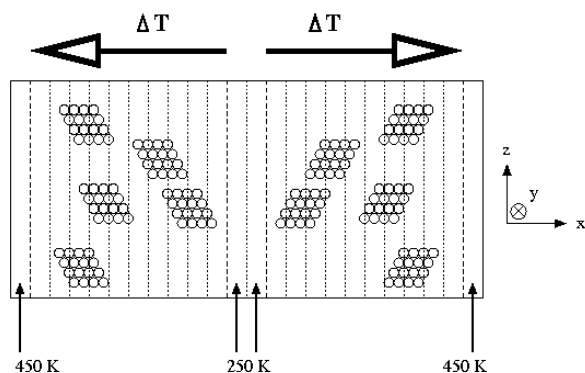


FIG. 3.2 – Schéma de la boîte de simulation. Afin de conserver la périodicité dans le 3 directions de l'espace (et ainsi éviter la présence de surface libre), deux gradients de température inverses sont imposés le long de l'axe x . Pour repérer l'apparition des gradients, la température et la concentration sont calculées en continu dans chacune des tranches verticales pendant les simulations. Les températures indiquent les tranches thermalisées permettant de créer le gradient de température.

mulation thermique est intégrée à l'hamiltonien du système). Elle est de plus la seule méthode où aucune donnée thermodynamique intermédiaire n'est requise pour le calcul final de S_T . Le schéma de la boîte de simulation est présenté à la figure 3.2 ci-dessus pour la géométrie composée de cristallites et à la figure 1 de l'article reproduit plus bas pour la géométrie lamellaire.

3. Nous ne nous sommes pas focalisés sur l'influence de la forme des molécules d'hydrocarbure et avons opté pour des molécules sphériques caractérisées par des potentiels d'interaction de type Lennard-Jones.
4. Nous avons testé parallèlement deux modèles d'interaction fluide-solide. Le premier, économe en calcul, est un potentiel intégré (de type potentiel de Steele), où les molécules de fluide interagissent avec le solide via un potentiel unique (décroissant perpendiculairement à la paroi), considérant en quelque sorte les parois comme infiniment lisses et non pas constituées d'atomes individuels. Pour le second, plus gourmand en temps de calcul, les interactions individuelles entre les molécules du fluide et celles du solide sont toutes calculées. Ce modèle permet de mieux représenter l'adsorption à la surface du fluide et les échanges de chaleur et de moment fluide-solide. Dans ces simulations, les interactions au sein du solide sont modélisées par un simple potentiel anharmonique (permettant de conduire la chaleur).

Ces simulations cherchent à observer la modification, par un milieu poreux, d'un phénomène hors équilibre du second ordre. Le signal risque donc d'être faible. Aussi de nombreuses vérifications ont été réalisées afin de valider notre méthode et d'éviter la présence d'artefacts. Les fonctions de distributions radiales des molécules ont été calculées aux températures chaude (450 K) et froide (250 K) pour vérifier la structure du mélange. Ces fonctions présentaient bien les caractéristiques attendues d'un mélange binaire liquide simple parfaitement miscible. Les densités de puissance spectrales du solide et du liquide ont été calculées pour vérifier que leur recouvrement était suffisant pour garantir le couplage thermique liquide-solide, ce qui était le cas dans la gamme 0-100 cm^{-1} . Les coefficients d'auto-diffusion des espèces liquides ont été calculés, ce qui nous a permis de constater que ceux-ci diminuaient quand la porosité diminuait et/ou quand la taille des cristallites diminuait (à porosité constante). Ces deux comportements

s'expliquent par la diminution de la distance moyenne entre surfaces solides, qui induit une coupure des modes longitudinaux de propagation des vitesses. Nous avons vérifié que dans toutes les zones de la boîte de simulation, la moyenne temporelle du moment était nulle. Ceci est le signe qu'aucun écoulement stationnaire n'existe dans le système, garantissant l'absence de convection thermocapillaire qu'aurait pu provoquer la variation de la tension interfaciale solide-liquide le long du gradient de température. Enfin, nous avons caractérisé l'état stationnaire de Soret en menant des simulations particulièrement longues (~ 50 ns) et en attendant que la valeur de S_T n'évolue plus avec le temps que de manière négligeable.

3.3 Synthèse des résultats

Une fois ces vérifications faites, nous nous sommes concentrés sur le comportement thermique du système. On a pu constater que la conductivité thermique du solide était telle que celui-ci jouait toujours le rôle de court-circuit thermique pour le liquide. Dans le cas du pore lamellaire par exemple, la température dans le solide restait uniforme même pour des différences de température de 200 K imposées au liquide entre les extrémités de la boîte de simulation. Pour autant, ce comportement s'est avéré sans conséquence sur la répartition de concentration dans le liquide. En effet, si la partie répulsive du potentiel d'interaction minéral/alcanes confine le liquide et conduit à sa structuration en couche, sa partie attractive provoque l'adsorption de cette première couche. Par un suivi individuel de particules, nous avons constaté très peu d'échange de particules entre la couche et le liquide 'bulk', et peu de mouvements au sein de cette couche. Cette couche "gelée" joue en quelque sorte le rôle de tampon thermique entre liquide et solide.

A l'état stationnaire de Soret, un gradient de concentration permanent existe dans le liquide, et nous avons pu constater que celui-ci était la conséquence de la migration des molécules de méthane dans des conditions sous-critiques et de celle des molécules de décane dans des conditions super-critiques ¹. La répartition spatiale de l'autre composant (décane dans le premier cas et méthane dans le second) n'est pas modifiée et sa distribution est identique avec ou sans gradient de température. Le coefficient de Soret est toujours positif, c'est-à-dire que le composant le plus léger, ici le méthane, migre vers la partie chaude du système, ou le composant le plus lourd, ici le décane, migre vers la partie froide, ce qui peut amener au résultat peu intuitif d'une augmentation de la densité avec la température. En condition sous-critique par exemple (c'est-à-dire à une pression et une température peu élevées), le méthane migre vers l'extrémité chaude, et le décane ne migre pas, ce qui provoque une augmentation globale de la masse volumique du côté chaud. Dans toutes les situations thermodynamiques, toutes les molécules qui migrent participent à la construction du gradient de concentration, sauf celles de la couche adsorbée, leur concentration restant uniforme malgré le gradient de température du fait de leur forte attraction par la paroi. Ceci permet d'expliquer que :

- dans la géométrie poreuse constituée de cristallites aléatoirement réparties, le coefficient de Soret décroisse en première approche linéairement avec l'augmentation de l'aire de l'interface liquide-solide (cf. figure 3.3). En effet, quel que soit le type d'implémentation du milieu poreux, le nombre de molécules adsorbées, et ne contribuant donc pas au gradient de concentration, est proportionnel à cette aire.
- dans un pore lamellaire, le fait de calculer le coefficient de Soret en négligeant les molécules adsorbées permette de retrouver exactement la valeur du mélange 'bulk' pour

¹Le point critique auquel il est fait allusion ici est le point critique liquide-gaz du mélange dans le diagramme pression-température, et non pas un point critique de démixtion entre les deux constituants du mélange

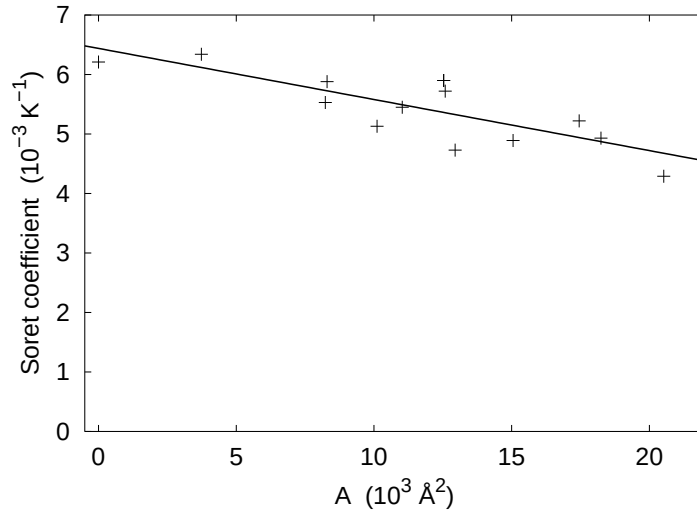


FIG. 3.3 – Evolution du coefficient de Soret en fonction de l'aire totale de l'interface liquide-solide, pour différentes implémentations du milieu poreux (porosité, nombre et taille des cristallites). La droite est un ajustement linéaire des points expérimentaux.

toutes les largeurs de pore (voir la figure 8 de l'article ci-dessous).

- pour une largeur de pore lamellaire donnée, le coefficient de Soret diminue quand on augmente la profondeur du potentiel d'interaction liquide-solide. En effet, la plus grande portée de l'adsorption augmente la quantité des molécules 'gelées' et diminue d'autant le nombre de celles-ci contribuant au gradient de concentration de Soret.
- l'adsorption des molécules de décane à la surface de l'alumino-silicate étant plus forte que celle de méthane (du fait du potentiel d'interaction plus profond), la présence d'un pore lamellaire modifie beaucoup plus le coefficient de Soret dans des conditions supercritiques (où le gradient de concentration est construit surtout par la migration du décane) que dans des conditions sous-critiques (où c'est le méthane qui contribue avant tout à ce gradient).

En conclusion, au niveau de complexité numérique que nous avons choisie, on peut estimer que la seule influence d'un milieu poreux aluminosilicaté sur la thermodiffusion dans un mélange binaire d'alcanes est l'adsorption des molécules de liquide à la surface du solide. Cette adsorption gèle la diffusion de ces dernières, qui ne contribuent plus au gradient de concentration et provoquent la diminution du coefficient de Soret. Dans un modèle de gisement pétrolier, pour tenir compte de l'influence d'un milieu poreux sur la valeur du gradient de concentration thermodiffusif, il est nécessaire en première approximation

- d'identifier quelle espèce contribue avant tout par sa migration à la construction du gradient de concentration ;
- d'estimer la quantité de ces molécules qui est adsorbée par unité de surface ;
- de cartographier l'interface solide-liquide et de soustraire du calcul du gradient de concentration les molécules adsorbées à cette surface.

Avec le recul, bien que cette étude ait permis d'aboutir à une première idée de l'influence possible d'un milieu poreux sur le gradient de Soret d'un mélange binaire d'alcanes, son ni-

veau de complexité intermédiaire ne paraît pas pleinement satisfaisant. Un modèle plus simple (avec exclusivement un potentiel d'interaction liquide-solide intégré), et donc plus rapide, permet de tester aisément un grand nombre de configurations de porosité et de paramètres physico-chimiques, afin de dégager d'autres tendances. Un modèle plus raffiné (incluant une description explicite de la chaîne carbonée du décane) aurait permis d'améliorer le réalisme des transferts thermiques dans le liquide et à l'interface liquide-solide, et la connaissance des mécanismes d'adsorption des molécules à la surface du minéral. En effet, la description sphérique du décane que nous avons choisie ignore en particulier les effets d'entropie configurationnelle et risque de mal évaluer l'adsorption sélective des deux constituants.

Au niveau thématique, comme il a été indiqué, les études d'écoulement à proximité d'une interface ont pris beaucoup d'ampleur depuis l'avènement de la microfluidique. Alors que nous ne nous étions intéressés qu'à un état stationnaire diffusif dans lequel le solide est une perturbation, le transport convectif en présence d'un gradient (de température, de concentration, de champ électrique) *provoqué* par l'interface solide-liquide (thermo-osmose, diffusio-osmose, électro-osmose) s'est révélé autant riche au niveau fondamental que prometteur au niveau des applications (Abecassis *et al.*, 2008).

3.4 Article dans Philosophical Magazine

Cette section est constituée d'un article détaillant les résultats que nous avons obtenus dans le cas d'une géométrie de pore lamellaire.

Molecular dynamics study of thermal diffusion in a binary mixture of alkanes trapped in a slit pore

JEAN COLOMBANI^{†¶}, GUILLAUME GALLIÉRO[‡], BERNARD DUGUAY[§], JEAN-PAUL CALTAGIRONE[‡], FRANÇOIS MONTEL^{||} and PHILIPPE A. BOPP^{§††}

[†] Département de Physique des Matériaux (Unité Mixte de Recherche associée au CNRS 5586), Université Claude Bernard Lyon 1, 6 rue Ampère, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

[‡] Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, Laboratoire MASTER, avenue Pey-Berland, F-33402 Talence Cedex, France

[§] Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (Unité Mixte de Recherche associée au CNRS 5803), Université Bordeaux 1, cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France

^{||} Total-Fina-Elf Exploration Production, CSTJF, avenue Laribéau, F-64018 Pau, France

ABSTRACT

We have used direct non-equilibrium molecular dynamics computer simulations to study the influence of an aluminosilicate slit pore on thermal diffusion in equimolar methane–*n*-decane. We have computed the Soret coefficient S_T as a function of the pore width. The S_T values deviate from those in a pore-free situation only for pores narrower than 35 Å. We have then investigated the possible causes for this deviation. We have noticed that the solid behaves as a thermal short circuit for the liquid but this has no consequence on the thermal and solutal profiles in the mixture. The main influence of the confinement of the liquid lies in the ‘freezing’ of the layer of molecules in contact with the pore walls. Outside this layer, the thermal diffusive behaviour of the mixture does not depart from that in the bulk fluid. This finding has enabled us to compute a ‘corrected’ Soret coefficient where the influence of the porous medium is eliminated.

§ 1. INTRODUCTION

It is quite difficult to determine reliable values for the Soret coefficients S_T experimentally. This has motivated the search for theoretical and numerical techniques to alleviate these difficulties (Köhler and Wiegand 2002). Among these, direct non-equilibrium molecular dynamics (DNEMD) computer simulations have been shown to mimic experimental setups closely enough to allow the direct computation of S_T without assumptions on other thermodynamic parameters. Furthermore, they provide insight into the microscopic mechanisms leading to the thermal diffusion process. Thus, in our case, a DNEMD study yields direct insight into the distortions of the concentration fields induced by the porous medium we are interested in,

[¶] Author for correspondence. Email: Jean.Colombani@dpm.univ-lyon1.fr.

^{††} On leave of absence from Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, D-64287 Darmstadt, Germany.

whereas alternative methods such as equilibrium molecular dynamics (MD) or synthetic non-equilibrium MD do not offer this advantage.

Several problems currently impede a fuller understanding of thermal diffusion and make reliable predictions of S_T nearly impossible. DNEMD simulations can be used to shed light in particular areas that are relevant to these problems, for instance concerning the identification and the disentanglement of the microscopic effects governing this phenomenon.

- (i) Recently, optical measurements have enabled the Soret coefficient of the benzene–cyclohexane mixture to be split into two additive contributions (Debuschewitz and Köhler 2001). The first is an isotope effect and is independent of concentration. It depends on the differences between the masses and moments of inertia of the two components. The second is a chemical effect and depends on the concentration. DNEMD studies could contribute to quantify the relative contributions of these two effects.
- (ii) Concerning the above-mentioned chemical effect, progress is under way (Bordat *et al.* 2001). However, even basic features such as the influence of the interaction potential between molecules on S_T remain unclear.
- (iii) The influence of a porous medium on the Soret effect has been little studied and still remains an open question.

The last point is of foremost importance for industrial applications, particularly in oil recovery, where thermal diffusion seems to play a non-negligible role in the fluid flows of petroleum reservoirs (Faissat and Montel 1996). Keeping in mind this industrial concern, we have addressed the problem by performing DNEMD simulations of an equimolar liquid methane–*n*-decane mixture submitted to a thermal gradient in porous media. Among possible porous geometries, the role of atomic-scale, randomly placed crystallites has been studied elsewhere (Colombani *et al.* 2002). We intend to focus here on another limiting case, a simple slit pore geometry.

In this paper, we shall briefly recall the simulation method used and then study the characteristics of thermal diffusion of alkanes in a slit pore, first at a phenomenological level and then on an atomic scale. Finally, we shall conclude on the possibility of predicting Soret coefficients in porous media.

§2. SIMULATIONS

We have used a modified HEX algorithm (Hafskjold *et al.* 1993, Ikeshoji and Hafskjold 1994) where the periodic simulation box is divided into 24 layers (in our case) and the periodicity of space is recovered by imposing two adverse thermal gradients across the box (one in the first 12 layers and the other in the following 12) (figure 1). The liquid in layers 1 and 24 is maintained by thermostats at a high temperature and in layers 12 and 13 at a low temperature. In exact analogy to the experiment, the Soret coefficient is computed via the Soret steady-state relation $S_T = \Delta x / [x(1 - x) \Delta T]$ from the temperature difference ΔT and the concentration difference Δx between the hot and the cold end of the box; x is the overall mole fraction of methane (here $x = 0.5$).

The interactions between particles in the liquid and the solid walls are often modelled by so-called ‘integrated potentials’, which represent the pore walls as structureless interfaces (Steele 1974). To advance towards a more realistic representation of adsorption phenomena, which seems of importance in our case, we have preferred to use a fully atomistic representation of the porous medium. This improved level

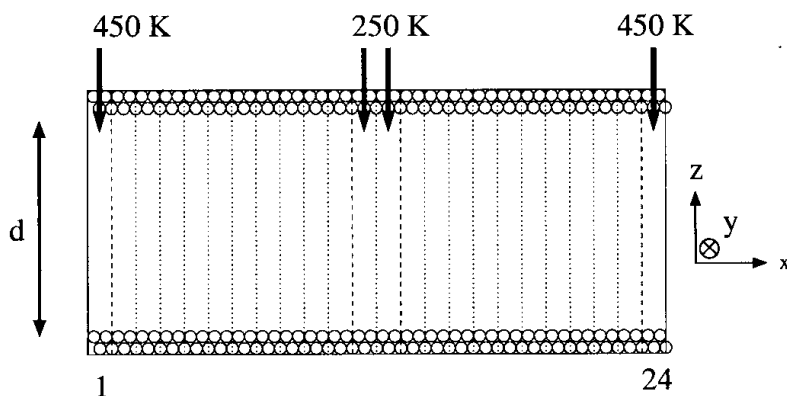


Figure 1. General set-up of the simulation box.

of approximation is in particular expected to bring a better representation of the ‘freezing’ of molecules near the walls, avoiding artefacts such as thermal creep (microscopic Marangoni effect) in the box (Galliéro *et al.* 2002). Indeed, it has been shown that the dynamic behaviour of confined liquids can be drastically modified when changing a flat wall into a slightly corrugated wall, while this change has no influence on the static properties (Bocquet and Barrat 1994).

The two crystallites limiting the pore have been modelled by harmonic fcc crystals. The potential parameters were chosen to mimic the structural and dynamic properties of aluminosilicates with a reasonable degree of accuracy (Demontis *et al.* 1988).

It is the purpose of the present work to focus mainly on the solid–liquid interactions. Thus, we eliminated all specificities from the alkanes models (flexibility, etc.) and chose to represent them, within the united atom approximation, by Lennard-Jones (LJ) 12–6 potentials with the parameters derived by Simon *et al.* (1999). The relative sizes of the particles can be characterized by their σ_{LJ} parameters, which are 3.88 Å for methane, 6.80 Å for decane and 3.37 Å for the aluminosilicate oxygen atoms. The potential with cut-off radii is used rather than the LJ spline potential, as the latter disturbs the medium-range interactions in a way detrimental to the S_T computations (Bordat *et al.* 2001). The interactions between the pore walls and the molecules in the liquid are thus also represented by LJ potentials, with parameters obtained with the Lorentz–Berthelot mixing rules from those of the alkanes (Simon *et al.* 1999) and aluminosilicate (Pohl *et al.* 1996). The resulting interaction potentials and the list of potential parameters for methane, *n*-decane and the wall particles have been given elsewhere (Colombani *et al.* 2002).

The temperature difference between the ends of the box was $\Delta T = 200$ K (250 K at one end and 450 K at the other), creating a thermal gradient parallel to the walls. The resulting $\Delta T/T_{\text{mean}}$ ratio is large (about 0.6) compared with the usual experimental and numerical values (less than 0.1) in order to remain within a reasonable range of temperatures and at the same time to maximize the concentration gradient in the adsorbed liquid. In this way, the influence of the slit pore on the thermal diffusion should be brought out clearly.

The density of the mixture was about 600 kg m^{-3} . The pressure always exceeded the critical pressure ($P_c = 20 \text{ MPa}$ for $T = 350 \text{ K}$); so the mixture was in a supercritical regime. However, the high density led to a structure very similar to normal liquids (see radial distribution functions given by Colombani *et al.* (2002)).

§ 3. PHENOMENOLOGICAL BEHAVIOUR

As a first step, we have investigated the thermal behaviour of the system to identify eventual distortions of the thermal field compared with the pore-free case. Figure 2 displays the thermal profiles along the box in the liquid and in the solid in the stationary state for a slit pore 30 Å wide. As mentioned, only the liquid in the two extreme layers is kept at constant temperatures by thermostats; a linear thermal profile builds up between these two layers. No thermostat is applied to the solid. From figure 2 we see that heat conduction is fast enough in the solid to maintain a uniform temperature; the non-transient nature of this feature has already been demonstrated (Colombani *et al.* 2002). Thus, no noticeable thermal gradient exists in the solid. This ‘short-circuiting’ effect does not seem, however, to have any influence on the liquid, which shows a linear thermal profile.

We then looked at the concentration distribution. Figure 3 shows a typical Soret-induced mole fraction gradient inside the pore. Like those in pore-free geometries, it is linear within our error margins, indicating an apparently weak influence of the pore walls on the concentration field. Furthermore, we verified that despite the large applied temperature gradient the system does not depart from the linear regime of

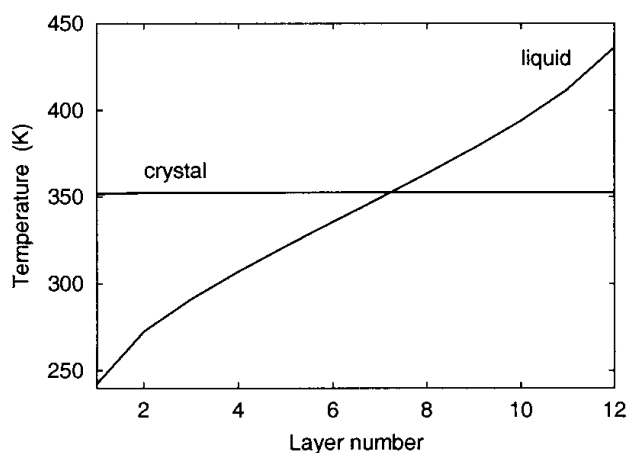


Figure 2. Temperature profile in the liquid and in the solid crystal in half a simulation box of a slit pore 30 Å wide. The layers numbered 1 and 12 are the thermostatted layers.

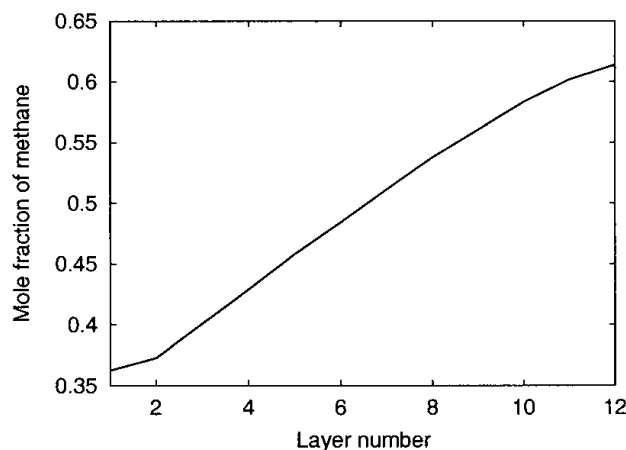


Figure 3. Mole fraction of methane in the liquid mixture confined by a slit pore 30 Å wide. The layers numbered 1 and 12 are the thermostatted layers.

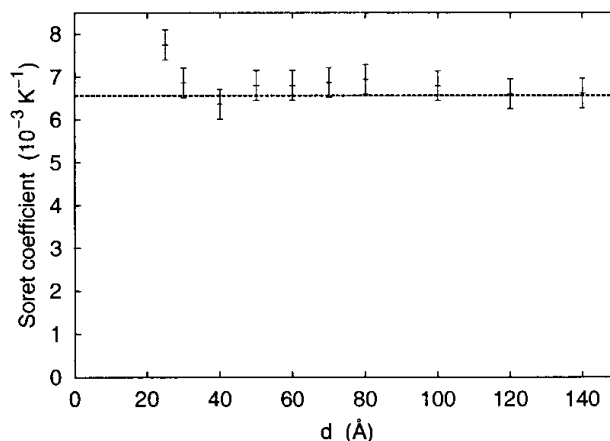


Figure 4. Evolution of the Soret coefficient with the slit pore width; (—), value of S_T in a pore-free system.

the diffusion laws, similarly to what has been found experimentally in other systems (Bert and Dupuy-Philon 1997).

Since the shapes of the temperature and concentration fields are not disturbed by the porous medium, the Soret coefficient can be computed, as in the bulk, through the relation mentioned in §2. Particular care has, however, been taken to establish the validity of the computed results.

- (i) The values of the mole fraction of methane are calculated in 24 slabs of liquid perpendicular to the gradients (see figure 1). The width of these layers has been chosen in all simulations to be larger than the diameter of the methane LJ sphere ($\sigma_{\text{LJ}} = 3.88 \text{ Å}$). This choice has led to large simulated systems with up to 3600 molecules in the liquid and 3456 atoms in the solid for a pore 140 Å wide. In comparison, the smallest system (a pore 25 Å wide) contains 1000 particles, which, according to Bordat *et al.* (2001), is sufficient to avoid size effects.
- (ii) The ΔT and Δx values used in the computation of S_T are average values over entire non-equilibrium simulations (with up to 53 ns simulated time) to guarantee a good statistical accuracy. The simulations were stopped after the calculated S_T value changed by less than $0.05 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ during the last ten simulated nanoseconds.

We have plotted in figure 4 the values of S_T for various pore widths. The main feature of this curve is the negligible influence of the porous medium for pore widths down to 35 Å. The slight modulation of S_T above this value is probably insignificant. To elucidate the origin of this evolution, it is necessary to go beyond phenomenological quantities and to look into the microscopic mechanisms. For example, in pores as narrow as a few molecular diameters, the behaviour of the liquid, in terms of both structure and dynamics, could very well be quite different from that seen in the bulk fluid, which should in turn influence the Soret effect.

§4. MICROSCOPIC MECHANISMS

First, we searched for hydrodynamic patterns in the box. Indeed, for pores with smooth walls, the change in interface energy with temperature can lead to non-realistic convection loops in the pore (see §2). In order to check this, we have

subdivided the box in $100 \times 100 \times 100$ parallelepipeds in the three dimensions of space and computed the local momenta in these subdivisions. They are always zero if averaged over sufficiently long simulation times, showing the absence of structured flows. Thus the corrugation of our walls is sufficient to provide realistic boundary conditions for the diffusion of the molecules in the liquid.

Next, to study adsorption phenomena, we computed the local number density of methane and decane in three layers perpendicular to the x axis of the box (see figure 1) for three systems.

- (i) Figure 5 displays the local number densities in a bulk system (pore free). The number density of methane is larger in the hot region while that of n -decane is quite uniform along the box, whatever the temperature. We thus see clearly that the concentration gradient is mainly a consequence of methane migration. The fact that methane molecules are responsible for the settlement of the solutal gradient has also been verified in the slit pore geometry. Accordingly, we shall focus below exclusively on the methane distribution. The higher density of methane in the hot region is what leads to the positive Soret coefficient (the lighter component migrates toward the hot end).
- (ii) Then, we have studied a slit pore case without temperature gradient. As can be seen in figure 6(a), a layered structure builds up near the walls (owing to the solid–liquid interaction) and progressively vanishes into the bulk liquid when thermal stirring prevails.
- (iii) Finally, we have considered the slit pore case with a thermal gradient. Figure 6(b) shows that a layered structure is built up in the z direction while in the x direction (hot, intermediate and cold layers) the number density of methane decreases. We observe that the ‘bulk’ liquid (molecules which are not in the first adsorption layers) behaves as in the pore-free geometry (methane density higher in the hot region). On the other hand, in the first adsorption layers, that is in the range of the high peaks in figure 6(b), we find no concentration gradient and the mixture behaves as if in thermal equilibrium. This remains true for all pore widths studied (between 25 and 140 Å).

We have then checked whether the absence of a concentration gradient in the adsorbed layers results from an eventual local decrease in the thermal gradient in

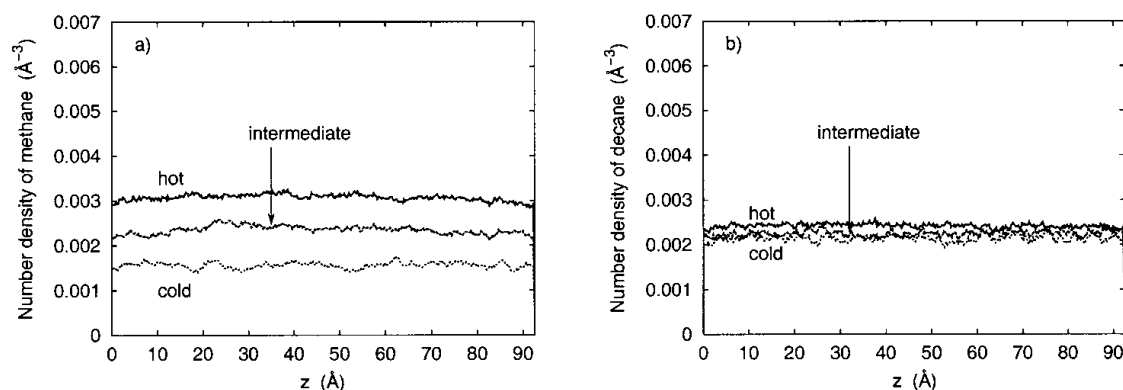


Figure 5. Number densities (a) of methane and (b) of n -decane in a hot layer, an intermediate layer and a cold layer in the pore-free geometry.

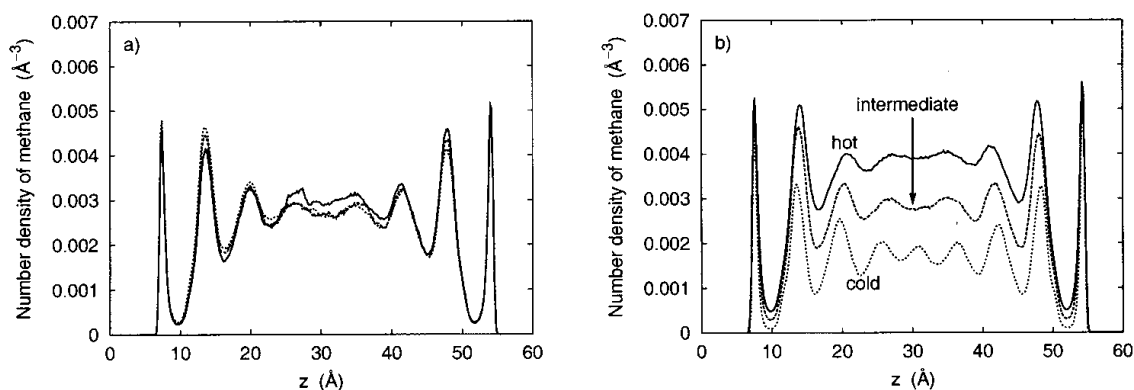


Figure 6. Number density of methane in three layers perpendicular to the walls in a slit pore 50 Å wide (a) in thermal equilibrium and (b) with a thermal gradient parallel to the walls. The figures are not symmetrized; the deviations between the heights of the two first adsorption peaks ($z \approx 7$ and 54 Å) provide a rough estimate of the uncertainties in the statistical averages.

these layers due to the neighbouring presence of the crystal. Figure 7 displays the local temperature in the slit pore 50 Å wide in the same three layers as in figure 6 (b). The temperatures across the pore, including the adsorbed layers, are found to be uniform. Thus, there is no damping of the thermal gradient by the solid, and the absence of concentration gradient is purely a consequence of the physisorption of the alkanes on the pore walls.

Therefore, for the chosen interaction strengths, characteristic of alkane–alkane and aluminosilicate–alkane interactions, the wall influence on the Soret concentration field seems limited to the first adsorbed layer, where the strong coordination of the liquid molecules by the solid cancels the thermal diffusion.

To test the validity of this picture, we have carried out the following modification in our Soret coefficient computations. Instead of evaluating the methane mole fraction in the entire liquid slabs, we limited our computation to the ‘free’ molecules, that is molecules outside the two (bottom and top) adsorbed layers. Figure 8 shows the evolution of this corrected S_T value S_T^{cor} with the pore width. This coefficient remains constant, within our error bars, whatever the pore geometry. The increase at very

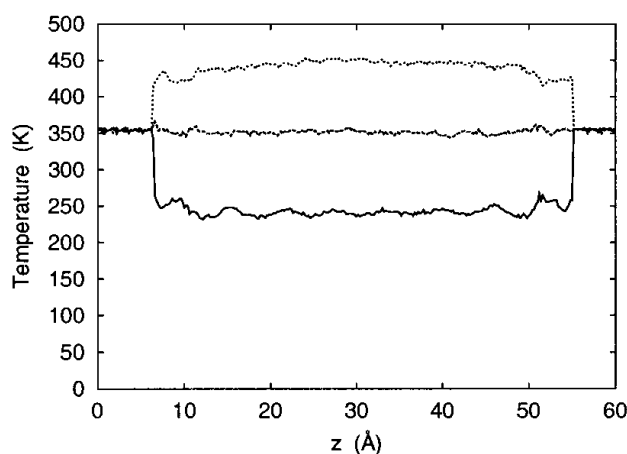


Figure 7. Local temperature in a slit pore 50 Å wide in the same three layers perpendicular to the walls as in figure 6 (b).

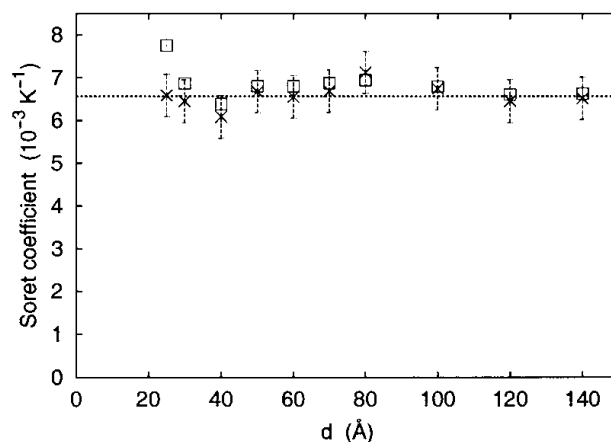


Figure 8. Evolution of the Soret coefficient S_T ($\square$) and of the corrected Soret coefficient S_T^{cor} ($\times$) with the slit pore width; (—), value of S_T in a pore-free system. Error bars have been drawn only for the S_T^{cor} values.

low pore widths (figure 4) has disappeared. This confirms our conclusion that the slit pore influence is limited to some sort of ‘freezing’ of molecules in the first adsorbed layers.

Comparing these slit pore results with those in the simulation box with random atomic-scale porosity (Colombani *et al.* 2002), we argue that adsorption phenomena are, on a microscopic scale, the leading cause of deviations between Soret coefficients in homogeneous and porous media. As a first-order correction, the adsorbed layers can simply be excluded from the computation. Subsequently, the inclusion of adsorption equilibria and their temperature dependence can be envisaged in order to take selective adsorption into account. We note, however, that the above assertions concern systems where the liquid–solid interactions are close to our silicate–alkane case, excluding for example specific situations such as non-wetting liquids.

§ 5. CONCLUSION

We have investigated in this work the influence of a microscopic aluminosilicate slit pore on the Soret coefficients by direct NEMD computer simulations. We have determined that in this case the solid has no measurable influence on the shapes of the thermal and solutal gradients in the liquid. Its main role is limited to the ‘freezing’ of a layer (or, in other cases, possibly several layers) of liquid. Even in the second adsorption layer, the molecules behave like the bulk liquid with respect to the Soret coefficient. So the Soret coefficient can be estimated by excluding the molecules in these adsorbed layers from the computation of the concentration gradient.

A more detailed evaluation will need knowledge of the selective adsorption behaviours of methane and *n*-decane. For pores with widths larger than several molecular diameters this correction should remain small. Chain models of decane (in contrast with the spherically averaged models used here) could bring in additional effects, for example entropic effects and partial phase separation. The influence of these effects on the transport coefficients cannot be gauged from the present study. One might expect at least a modification of the depth of the layer in which the pore influences the liquid structure and dynamics. In the mixture, it could also add to the well-known concentration dependence of the Soret effect (Köhler and Wiegand

2002), which is not addressed here either. Another improvement could consist in taking into account the pressure gradient (caused by the thermal gradient), through the evaluation of a possible barodiffusion contribution to the concentration gradient. Finally, the implementation of the Soret flux in the numerical simulations of the macroscopic flows in petroleum fields should also include convective phenomena, which were not present in our study on a microscopic scale.

ACKNOWLEDGEMENTS

P.A.B. acknowledges generous financial support for his sabbatical leave by Deutscher Akademischer Austauschdienst and Fachbereich Chemie of the Technische Universität Darmstadt. He also thanks Jürgen Brickmann and his co-workers for their kind hospitality.

REFERENCES

- BERT, J., and DUPUY-PHILON, J., 1997, *J. Phys.: condens. Matter*, **9**, 11 045.
 BOCQUET, L., and BARRAT, J., 1994, *Phys. Rev. E*, **49**, 3079.
 BORDAT, P., REITH, D., and MÜLLER-PLATHE, F., 2001, *J. chem. Phys.*, **115**, 8978.
 COLOMBANI, J., GALLIÉRO, G., DUGUAY, B., CALTAGIRONE, J., MONTEL, F., and BOPP, P., 2002, *Phys. Chem. chem. Phys.*, **4**, 313.
 DEBUSCHEWITZ, C., and KÖHLER, W., 2001, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 055 901.
 DEMONTIS, P., SUFFRITTI, G., QUARTIERI, S., FOIS, E., and GAMBA, A., 1988, *J. phys. Chem.*, **92**, 867.
 FAISSAT, B., and MONTEL, F., 1996, *Entropie*, **32**, 107.
 GALLIÉRO, G., COLOMBANI, J., DUGUAY, B., CALTAGIRONE, J.-P., and MONTEL, F., 2002, *Entropie*, **38**, 98.
 HAFSKJOLD, B., IKESHOJI, T., and RATKJE, S., 1993, *Molec. Phys.*, **80**, 1389.
 IKESHOJI, T., and HAFSKJOLD, B., 1994, *Molec. Phys.*, **81**, 251.
 KÖHLER, W., and WIEGAND, S. (EDITORS), 2002, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, Lecture Notes in Physics, Vol. 584 (Berlin: Springer).
 POHL, P., HEFFELFINGER, G., and SMITH, D., 1996, *Molec. Phys.*, **89**, 1725.
 SIMON, J., ROUSSEAU, B., DYSTHE, D., and HAFSKJOLD, B., 1999, *Entropie*, **217**, 29.
 STEELE, W., 1974, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces* (Oxford: Pergamon).

Chapitre 4

Croissance et sédimentation lors de la démixtion d'un mélange binaire liquide

Financement : CNES (responsable scientifique : Jacques Bert puis Jean Colombani)

4.1 Présentation de l'étude

A mon arrivée au LPMCN, nommé à l'époque Département de Physique des Matériaux, j'ai été intégré à l'équipe "transition de comportement des fluides supercritiques". Mon travail s'est pour cette raison orienté vers l'étude des mélanges liquides binaires présentant un point critique de démixtion. A l'époque, les transitions de phase étaient une préoccupation récente du groupe et les expériences venaient de débiter. Mon recrutement était destiné à continuer celles-ci et mener à bien leur interprétation. Dans les mélanges liquides simples ou complexes partiellement immiscibles, le contact entre les deux composants est énergétiquement défavorable. A haute température, cette répulsion est contrebalancée par l'agitation thermique, et à forte dilution, elle l'est par l'entropie de mélange. Ainsi, au-dessus de la ligne composition-température dite binodale, c'est-à-dire en-dehors de la lacune de miscibilité, l'entropie domine et le mélange est homogène, alors qu'en-dessous, c'est-à-dire dans la lacune, la répulsion chimique domine et il est diphasique (voir la figure 1 de l'article reproduit à la dernière section de ce chapitre). Le sommet de cette ligne binodale est un point singulier, bien décrit par les théories des comportements critiques, avec la sursaturation (c'est-à-dire la fraction volumique de la phase minoritaire) comme paramètre d'ordre (Stanley, 1971). L'approche de ce point, comme tout point critique, est caractérisée par la divergence en loi de puissance de nombreuses propriétés thermophysiques du mélange. La séparation liquide-liquide qui advient quand on rentre abruptement dans la lacune de miscibilité peut prendre deux chemins :

1. Si la trempe est profonde, ou proche de la concentration critique, précisément à l'intérieur de la courbe dite spinodale, le système se trouve hors équilibre. Le retour à l'équilibre se fait par décomposition spinodale (croissance à partir de la longueur d'onde la plus instable des fluctuations de concentration, par collisions browniennes puis par instabilité capillaire de type Rayleigh), mécanisme maintenant bien connu.
2. Si la trempe est peu profonde, ou loin de la concentration critique, entre les courbes binodale et spinodale, le système se trouve dans un état métastable et le retour à un équilibre stable se fait par germination-croissance de la phase minoritaire dans la phase majoritaire.

S'il existe des mesures de l'évolution de la taille des domaines de concentration lors de la décomposition spinodale sur au moins 7 décades de temps (Perrot *et al.*, 1994), les mesures de la croissance du rayon des gouttes de phase minoritaire après germination ne couvre que des fenêtres temporelles étroites. Pour autant, l'examen des résultats disponibles dans la littérature permet d'avoir une vue d'ensemble des processus permettant de passer par germination-croissance d'une phase de concentration c_0 à deux phases, une minoritaire de concentration $c_m > c_0$ et une majoritaire de concentration $c_M < c_0$:

- Des germes de la nouvelle phase minoritaire apparaissent (cf. figure 4.1a et b). Il a été montré par Buil *et al.* (1999) assez récemment que cette germination était hétérogène. En effet, ils ont constaté d'une part la taille sous-critique des germes, et d'autre part leur monodispersité. La première caractéristique est la preuve que les gouttelettes germent au contact de corps étrangers. La seconde est une autre preuve que la germination n'est pas critique, et permet de connaître la taille caractéristique des impuretés.
- La régime qui suit est celui de "croissance par diffusion libre" où le soluté migre par diffusion moléculaire vers les germes (cf. figure 4.1b et c). Le moteur de cette diffusion inverse (elle conduit à la création de gradients de concentration locaux) est que l'enthalpie libre des deux nouvelles phases est inférieure à celle de la phase initiale. On constate en quelque sorte un coefficient de diffusion négatif conduisant à la séparation des constituants. La loi de croissance correspondante est celle de Fick : $R \sim t^{1/2}$, avec R la taille des gouttes et t le temps (Langer and Schwartz, 1980).
- Un régime intermédiaire de croissance plus lente apparaît ensuite, quand les sphères déplétées en soluté entourant les gouttes commencent à se recouvrir (Tokuyama and Enomoto, 1992). En effet, la migration des constituants a conduit les gouttelettes et la phase majoritaire à se rapprocher de leurs concentrations d'équilibre et la diffusion tend à s'arrêter. Ceci correspond également au moment où les interfaces entre les deux phases deviennent plus nettes. La loi de croissance et l'étendue de ce domaine ne sont pas bien établis.
- Ensuite, le paramètre d'ordre prend sa valeur d'équilibre. En d'autres termes, la phase minoritaire atteint sa fraction volumique finale. Le mûrissement des gouttes se fait alors, à paramètre d'ordre constant, par deux processus possibles. Soit les petites gouttes s'évaporent pour se condenser dans les grandes du fait de leur plus forte pression capillaire (mûrissement d'Ostwald ou évaporation-condensation, cf. figure 4.1d). Soit les gouttes coalescent lors des collisions dues au mouvement brownien. Ces deux mécanismes conduisent à la réduction de l'interface totale et la loi de croissance est $R \sim t^{1/3}$ dans les deux cas, avec des préfacteurs différents (Lifschitz and Slyozov, 1961; Siggia, 1979).
- Enfin, quand les gouttelettes atteignent une masse telle que la poussée d'Archimède domine le mouvement brownien, les effets gravitationnels dominent et une séparation macroscopique des deux phases survient par sédimentation. Les mécanismes de croissance avancés lors de ce régime sont la coalescence par diffusion brownienne ou la coalescence par collision gravitationnelle (Cau and Lacelle, 1993; Baumberger *et al.*, 1992).

4.2 Approche

Lors de la croissance, les gouttelettes deviennent rapidement sensibles à la sédimentation. Celle-ci devient généralement prépondérante au cours du mûrissement d'Ostwald, masquant alors ce mécanisme. Aussi de nombreuses études des lois de croissance ont été réalisées en

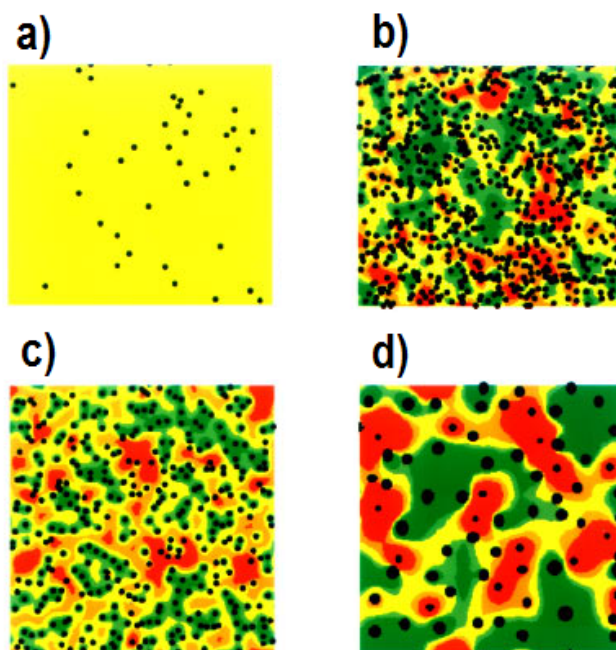


FIG. 4.1 – Simulation numérique bidimensionnelle de la germination-croissance d'après Sagui *et al.* (1997). Le code couleur est le suivant : noir pour les gouttelettes, jaune pour les zones à la concentration initiale c_0 , verte pour les zones déplétées en soluté ($c < c_0$) et rouge pour les zones enrichies en soluté ($c > c_0$). a) Début de la germination. b) Fin de la germination et début de la croissance, le nombre de germes est maximum. c) Croissance par diffusion libre. On constate que les zones riches en gouttelettes sont appauvries en soluté (vertes), celui-ci étant absorbé par les gouttelettes. d) Croissance par mûrissement d'Ostwald. On constate que le nombre de gouttelettes a fortement diminué, les petites se vidant dans les grandes, que les grosses gouttelettes sont dans des zones pauvres en soluté (vertes) et les petites dans des zones encore riches en soluté (rouges). A la fin de la croissance, toute la phase majoritaire est verte, ayant atteint sa concentration finale.

micropesanteur, afin de s'abstraire de l'influence de la gravité sur ces lois (Beysens *et al.*, 1988). D'autres ont utilisé des systèmes pour lesquelles les masses volumiques des deux phases sont identiques (Perrot *et al.*, 1994). Dans le cadre d'une collaboration avec le CNES, l'agence spatiale française, et en préparation de futures études en micropesanteur, l'équipe cherchait à voir la faisabilité de telles études sur terre, études qui utiliseraient la gravité, plutôt que de tenter d'en supprimer les effets.

Aussi, afin de répondre aux questions encore en suspens mentionnées ci-dessus (domaine et loi de croissance dans le régime intermédiaire, rôles respectifs de la diffusion brownienne et du mûrissement d'Ostwald, rôles respectifs de la diffusion brownienne et de la sédimentation), nous avons mis en oeuvre une méthode indirecte, basée sur la sédimentation, nous donnant accès à l'évolution de la taille des gouttelettes de phases minoritaire sur plusieurs décades de temps.

Pour cela, nous avons suivi la procédure suivante. Des trempes non-critiques (c'est-à-dire dont la température finale se situe entre les courbes binodale et spinodale) ont été réalisées dans un mélange eau-acide isobutyrique qui présente une lacune de miscibilité de température critique proche de l'ambiante $T_C = 27,05^\circ\text{C}$ (Krall *et al.*, 1993). Nous avons étudié la germination, la croissance et la sédimentation dans ce système par une technique d'atténuation de lumière. La figure 3 de l'article reproduit à la section suivante présente un exemple de l'évolution temporelle de l'atténuation de lumière dans le système (rapport de l'intensité lumineuse transmise sur l'intensité lumineuse incidente) le long de l'axe vertical. La courbe est initialement une droite horizontale de forte atténuation, trouvant son origine dans la diffraction de la lumière, dans toute la cellule expérimentale, par les gouttelettes de taille submicronique venant de germer et diffusant rapidement. Au début de la sédimentation, une zone sans gouttelettes (appelée zone de clarification) apparaît et grandit au sommet du liquide du fait du mouvement moyen descendant de toutes les gouttelettes (voir la figure 2 de l'article de la section suivante).

Sur les courbes de la figure 3, la zone de clarification est la région où l'atténuation est nulle (il n'y a pas de gouttelettes, donc pas de diffusion de lumière). Le liquide "bulk" riche en gouttelettes est constitué par le plateau d'atténuation uniforme non nulle. Le front de sédimentation est la courbe croissante qui sépare les deux plateaux, qui s'élargit avec le temps du fait de la diffusion brownienne des gouttes.

De façon inhabituelle, nous avons utilisé le comportement du système au démarrage de la sédimentation pour accéder à la loi de croissance de la taille des gouttelettes. La démarche dont nous nous sommes servis est relativement indirecte et nécessite des explications assez longues, détaillées dans l'article de la section suivante, et que nous résumons ici :

1. Nous avons tracé l'évolution en fonction du temps t de la position du bas du front de sédimentation. Sur la courbe de la figure 3, celui-ci correspond au point z_s d'intersection de la courbe ascendante et du plateau.
2. Nous avons extrapolé la droite $z_s(t)$ au point $t = t_s$ où elle coupe l'axe des abscisses ($z_s = 0$). Ce moment correspond au tout début de la sédimentation (voir la figure 4 de l'article).
3. Nous avons calculé la pente v_s de la droite, qui est la vitesse des gouttelettes à cet instant initial de la sédimentation (voir également la figure 4).
4. La sédimentation commence quand la force d'Archimède exercée sur les gouttelettes surpasse leur mouvement brownien. Si on définit le nombre de Péclet Pe comme le rapport de la vitesse de sédimentation v_s des gouttelettes sur leur vitesse diffusive D/R (D étant leur coefficient de diffusion et R leur rayon), la sédimentation devient dominante quand $Pe = v_s R/D$ devient nettement supérieur à un. Nous avons considéré

que ceci était le cas quand la gravité surpassait le mouvement brownien d'un ordre de grandeur, c'est-à-dire pour $Pe_s = 10$.

5. Si on écrit que le coefficient de diffusion de gouttelettes dans un liquide de même viscosité qu'elles η est $D = kT/(5\pi\eta R)$ (avec k la constante de Boltzmann et T la température), on peut, en utilisant les valeurs de Pe_s et v_s ci-dessus, calculer la diamètre des gouttelettes au tout début de la sédimentation :

$$R_s = \left(\frac{2k_B T}{\pi\eta (dz_s/dt)_{t=t_s}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.1)$$

Il faut noter qu'à cet instant, les gouttelettes entrent tout juste dans le régime gravitaire et que leur taille à ce moment est donc une conséquence de leur croissance "en apesanteur", par les mécanismes de coagulation brownienne ou de mûrissement d'Ostwald par exemple.

6. Nous avons réalisé cette analyse pour des trempes de profondeurs et sursaturations variées, ce qui nous a permis de balayer tout une gamme de temps t_s et tailles R_s .
7. Enfin, pour pouvoir comparer nos résultats à ceux d'autres systèmes, nous avons renormalisé R_s par la taille théorique du germe critique R_c et t_s par le temps de relaxation théorique t_c de ce germe critique.

4.3 Synthèse des résultats

La courbe universelle de croissance $\rho(\tau)$ ainsi construite ($\rho = R_s/R_c$ et $\tau = t_s/t_c$) :

- nous a permis de déterminer l'exposant de la loi de croissance dans le régime intermédiaire ($\sim 0,15$) et le moment de la transition entre ce régime et les régimes suivants de croissance avec réduction d'interface ($\tau \sim 1 \times 10^3$). Ces deux valeurs sont en bon accord avec les prévisions théoriques de Tokuyama and Enomoto (1992) qui annonçaient un exposant d'1/4 et un temps de "crossover" $\tau \sim 2 \times 10^3$.
- ne nous a pas permis de discriminer expérimentalement entre les régimes de croissance par coalescence brownienne ou par évaporation-condensation, les deux mécanismes prédisant des valeurs de ρ trop proches pour être départagées par notre technique.

Nous avons rassemblé par la suite sur un seul graphe toutes les valeurs expérimentales d'évolution avec le temps de la taille de gouttelettes par germination-croissance relevées dans la littérature et les nôtres (cf. figure 4.2). Comme on peut le constater, un tableau relativement cohérent apparaît, où nos valeurs viennent faire le lien entre le régime intermédiaire et le régime de réduction de l'interface. On peut voir également sur le graphe deux études présentant visiblement un problème de cohérence avec le reste de la littérature et avec la théorie (Baumberger *et al.*, 1992; Cumming *et al.*, 1992).

Reste maintenant à répondre à la dernière question que nous nous étions posée : quel est le mécanisme principal de croissance lors de la sédimentation initiale. Pour y répondre, nous avons calculé le nombre de Péclet $Pe_f = v_f R_f / D_f$ des gouttelettes situées non plus à la frontière basse du front de sédimentation, mais à sa frontière haute. La vitesse v_f de celle-ci est la vitesse d'expansion de la zone de clarification (pente de l'évolution temporelle du point z_f sur la figure 3 de l'article, représentée sur la figure 4). Leur rayon R_f a été calculé à partir de leur vitesse v_f , en considérant que celle-ci est la vitesse de sédimentation de gouttes quasi-isolées, ce qui correspond bien à la situation du haut du front de sédimentation. Enfin leur coefficient de diffusion D_f est calculé à partir de la formule de type Stokes-Einstein indiquée plus haut. On trouve finalement que Pe_f a une valeur de l'ordre de 10 à 10^2 . Sachant que ces gouttelettes sont

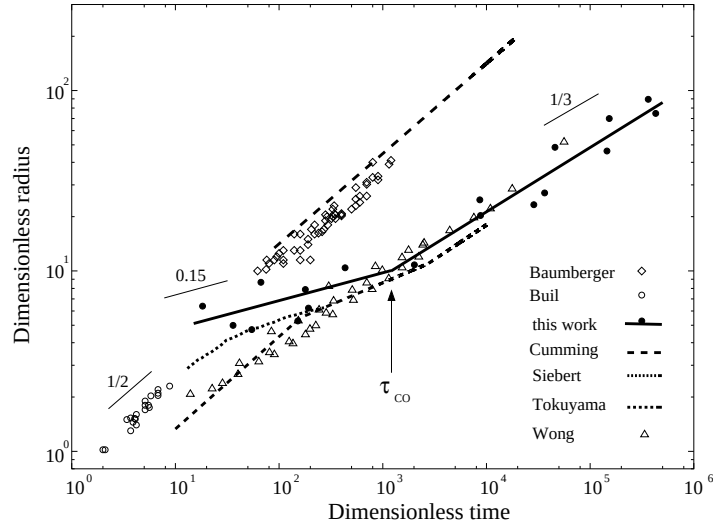


FIG. 4.2 – Rayon des gouttelettes de la phase minoritaire au moment du commencement de la sédimentation en unités réduites, pour différentes expériences de faible trempe et faible sursaturation. Les résultats des expériences de germination-croissance liquide de Baumberger *et al.* (1992), Buil *et al.* (1999), Cumming *et al.* (1992), Siebert and Knobler (1985) et Wong and Knobler (1981) et les calculs de Tokuyama and Enomoto (1992) ont également été tracés.

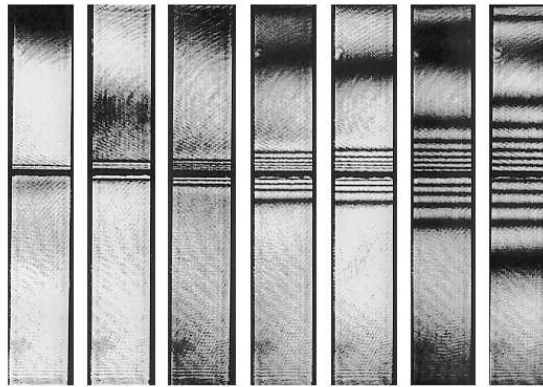


FIG. 4.3 – Evolution de la figure d'interférence 15, 45, 120, 390, 650, 1440 et 2870 min. après une augmentation de la température de 23,2 à 23,5°C dans le mélange eau-acide isobutyrique à la concentration critique.

les plus lentes du système, on en conclut que $Pe_f \gg 1$ en tout point du liquide, donc que les effets gravitaires sont très prépondérants et que la croissance des gouttes est une conséquence des collisions gravitationnelles et non browniennes, ce qui contredit certaines assertions de la littérature où il était avancé que les deux contribuaient à égalité (Baumberger *et al.*, 1992).

Parallèlement, dans un but méthodologique, nous avons profité de ces expériences pour montrer l'utilité de la technique d'interférométrie holographique pour la mesure du coefficient de diffusion de la phase homogène à proximité de la lacune de miscibilité. La procédure est la même que celle décrite ci-dessus, au détail près que la température est brutalement augmentée et non descendue. Le retour à l'équilibre se fait dans ce cas par incursion dans le domaine monophasique, par diffusion du soluté à travers le ménisque, et non par germination-croissance. L'holointérométrie permet alors de suivre l'évolution temporelle du champ de concentration dans les deux phases et donc de remonter au coefficient de diffusion de chacune d'elle (cf. figure 4.3).

La synthèse des résultats représentée sur la figure 4.2 permet de constater que nous avons maintenant une vision à peu près complète du régime de germination-croissance lors de la démixtion liquide-liquide. Si on peut donc considérer ce sujet en lui-même comme relativement clos, les interactions de la démixtion avec d'autres phénomènes sont encore sources d'interrogation. Je ne citerai que le cas des solutions salines de protéines où la séparation de phase se conjugue aux changements de conformation de ces biomolécules et à des phénomènes de coagulation pour produire des diagrammes de phase très complexes (Manno *et al.*, 1999).

4.4 Article dans Physical Review E

L'article présenté dans cette section développe la méthodologie et les résultats obtenus dans notre étude de la cinétique de germination-croissance-sédimentation lors de la démixtion.

Early sedimentation and crossover kinetics in an off-critical phase-separating liquid mixture

J. Colombani* and J. Bert

*Laboratoire Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (UMR CNRS 5586), Université Claude Bernard Lyon 1,
6, Rue Ampère, F-69622 Villeurbanne Cedex, France*

(Received 3 October 2003; published 27 January 2004)

Early sedimentation in a liquid mixture off-critically quenched in its miscibility gap was investigated with a light attenuation technique. The time evolution of the droplet distribution is characteristic of an emulsion coalescing by gravitational collisions. This sedimentation behavior gave access to the phase-separating kinetics, and a crossover on the way toward equilibrium was observed, which separates free growth from conserved order-parameter coarsening with a crossover time fitting well with theoretical predictions.

DOI: 10.1103/PhysRevE.69.011402

PACS number(s): 82.70.Kj, 64.75.+g, 64.60.My, 47.20.Bp

I. INTRODUCTION

The study of liquid-liquid phase separation constitutes a unique opportunity of observing the decay modes to equilibrium of a system abruptly brought into a metastable or non-equilibrium state. One benefits here from the universal behavior of the dynamical properties in the vicinity of a consolute critical point.

The leading quantity is the supersaturation Φ , corresponding to the equilibrium volume fraction of the minority phase. For values of Φ from $\frac{1}{2}$ to 0—or equivalently from deep to shallow quenches in the miscibility gap—the following stages can be encountered.

(1) For critical, i.e., quasisymmetric, quenches ($\Phi \approx \frac{1}{2}$), the phase-separating mechanism is spinodal decomposition and has been abundantly investigated. Incipient domains from both phases grow from the most unstable wavelength of the concentration fluctuations ξ^- [1]. Afterward they coarsen by Brownian collision-induced coalescence, and the time evolution of their mean size scales as $t^{1/3}$ [2]. When they constitute a bicontinuous percolating medium, coarsening continues through surface-tension driven mechanisms (Rayleigh-like instability [3], coalescence-induced coalescence [4]) which induce a coarsening law linear with time [2].

(2) For off-critical, i.e., nonsymmetric, quenches, the phase-separating regime is nucleation and growth, where the nucleation has recently been stated as always being heterogeneous. This statement has been inferred from the monodispersity [5] and the undercriticality [6] of the nucleated droplet size. Growth proceeds through the diffusion of one of the components from the supersaturated background to a fixed number of growing nuclei (“free growth”) with a $t^{1/2}$ law [7]. After an intermediate regime where the volume fraction of minority phase reaches its equilibrium value Φ , two competing mechanisms are expected. First, when the solute-depleted layers around the growing droplets begin to interact, the coarsening mechanism may become Ostwald ripening, i.e., evaporation-condensation (undercritical nuclei dissipating into critical ones), obeying the $t^{1/3}$ Lifschitz-Slyozov (LS) law [8]. Along with this, as for the spinodal decompo-

sition, when interfaces become sharp, coalescence may proceed through Brownian diffusion (BD) induced collisions of droplets, which also implies a $t^{1/3}$ law, with a different prefactor from the LS one [3]. The latter process should prevail at high Φ values and late times.

The volume fraction of minority phase Φ_T separating these two scenarios has been subject to much discussion but the latest reliable value should be $\phi_T \approx 30\%$ [9]. Few results are available where Φ is systematically scanned between 0 and ϕ_T [9,10]. Hence some points remain questionable, among them the precise domain of existence of BD and LS coarsenings and the time of crossover between the free diffusion ($t^{1/2}$) and conserved order-parameter ($t^{1/3}$) regimes.

Whatever the regime, when the droplet size reaches a threshold value, gravity begins to prevail and sedimentation occurs. In the critical regime, two contributions to the study of sedimentation have to be mentioned. The first one identifies the successive stages during the prevailing of gravity [11]: macroscopic convection, sedimentation of droplets leading to a t^3 growth law, appearance of a meniscus sharing the mixture in two macroscopic phases, and residual sedimentation. The second one identifies the growth law during this residual sedimentation stage as $t^{0.27}$, as a consequence of coalescence by both sedimentation and Brownian diffusion [12]. In addition, sedimentation in the off-critical regime has never been systematically investigated and it is our aim to explore it.

Unexpectedly, this sedimentation study gives the opportunity to probe early times of the separation dynamics, difficult to access with light scattering methods, for instance [5]. Thereby we present here experimental evidence of a crossover on the way toward equilibrium of a phase-separating mixture.

II. EXPERIMENTS

For this purpose, we have chosen the water–isobutyric acid mixture, taking advantage of its room-temperature miscibility gap and the complete knowledge of its physico-chemical properties.

Numerous experimental determinations of the phase diagram of this system may be found in the literature. To get a clear view of the experimental uncertainty (mentioned by Baumberger *et al.* [18]) on the coexistence curve, which is of

*Electronic address: Jean.Colombani@lpmcn.univ-lyon1.fr

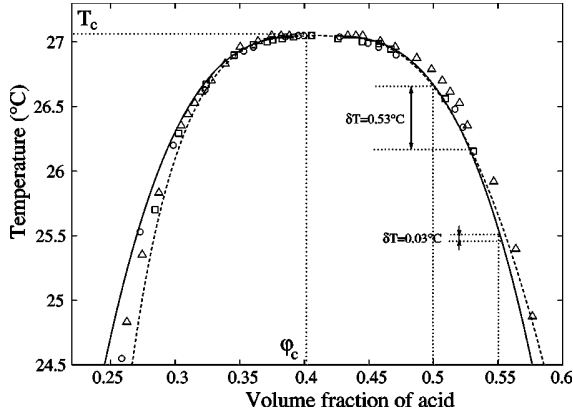


FIG. 1. Phase diagram (ϕ_{acid}, T) of the isobutyric acid–water mixture from Woermann *et al.* [13] ($\circ$), Chu *et al.* [14] ($\square$), Zhuang *et al.* [15] ($\triangle$), Krall *et al.* [16] (dashed line), and Andrew *et al.* [17] (solid line). The critical temperatures have been matched to ours: $T_c = 27.05^\circ\text{C}$. Our shallowest and deepest quenches are also represented.

great importance for computation of the volume fraction of the growing phase Φ , we gathered the most representative experimental phase diagrams on a single volume-fraction–temperature plot (cf. Fig. 1). The processing of the values of Hamano *et al.* [19] by Krall *et al.* [16] and the more recent interpretation of Greer’s density measurements [20] by Andrew *et al.* [17] have been chosen rather than the corresponding original work. The acid mass fraction values c_{acid} of Krall *et al.* [16], Woermann *et al.* [13], Zhuang *et al.* [15], and Chu *et al.* [14] have been turned into volume fraction values ϕ_{acid} through $\phi_{acid} = (\rho_{phase}/\rho_{acid})c_{acid}$, the densities ρ of the two phases and of isobutyric acid being taken from [20]. The critical temperature T_c shows a dispersion of more than one degree among the experiments, most certainly due to ionic impurities, which is of little consequence for the critical behavior [20,21]. So all curves have been adjusted to our experimental value $T_c = 27.05^\circ\text{C}$. The data of Andrew *et al.* are quite recent and situated in the mean range of the other results [17]. Accordingly, their expression for the miscibility gap, $\Delta\phi_{acid} = \Delta\phi_0\epsilon^\beta$ with $\Delta\phi_{acid} = \phi_{acid} - \phi_c$, $\phi_c = 0.4028$, $\Delta\phi_0 = 1.565$, $\beta = 0.326$, and $\epsilon = (T_c - T)/T_c$ the reduced temperature, has been chosen for our computation of Φ .

For the correlation length of the concentration fluctuations along the binodal line, the expression $\xi^- = \xi_0\epsilon^{-\nu_\xi}$ with $\xi_0 = 1.8\text{ Å}$ and $\nu_\xi = 0.63$ has been chosen [16]. The viscosities are $\eta = (\eta^B + A'\epsilon^{1/3})\epsilon^{-0.04}$ for the acid-rich phase and $\eta' = (\eta^B - A'\epsilon^{1/3})\epsilon^{-0.04}$ for the water-rich phase, with $\eta^B = 1.89\text{ mPl}$ and $A' = 2.60\text{ mPl}$ [16]. The diffusion coefficient of the mixture along the acid-rich branch of the coexistence curve is deduced from the above quantities using the Stokes-Einstein relation $D^- = k_B T / (6\pi\eta\xi^-)$.

To perform the quenches, an optical fused quartz cell containing the mixture is inserted inside a hollow copper block where a thermostat ensures water circulation, providing a temperature stabilization of the system within 0.01 K. The cell (optical path length 0.1 cm, 1 cm wide and 3 cm high) is illuminated by a laser beam and is observed by means of a

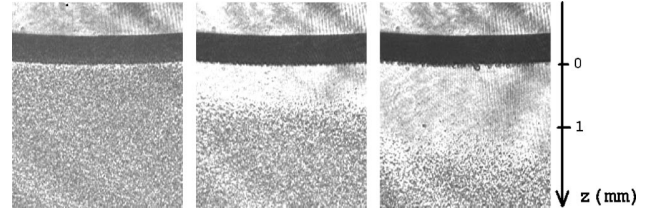


FIG. 2. Photographs of the sedimenting droplets in a mixture with $\phi_{acid} = 54\%$ for $\delta T = 0.13\text{ K}$, 3.5, 23.5, and 43.5 min after the quench.

charge-coupled device camera. For each concentration studied, the temperature of the coexistence curve has been visually determined (cloud point method) by a slow decrease of the temperature from the one-phase mixture (0.01 K temperature steps, each followed by a 20 min stabilization).

Before each run, an energetic stirring is performed, followed by a 12 h annealing in the one-phase region 0.05 K above the coexistence curve. Then, the mixture is rapidly quenched through the binodal line ($\delta T = 0.03$ – 0.53 K below it), and this incursion into the miscibility gap leads to phase separation (cf. Fig. 2). In each case, the volume fraction of acid ϕ_{acid} (50–55 %) and the reduced temperature $\epsilon_f = (T_c - T_f)/T_c$ [$(2.3$ – $6.4) \times 10^{-3}$ with T_f the absolute final temperature] are chosen in order to induce a volume fraction Φ of the growing phase between 0.3 and 10.5 %. The water-rich phase (density $\rho' \approx 998\text{ kg m}^{-3}$) has been chosen as the nucleating and sedimenting phase to prevent wetting effects. Indeed, the isobutyric acid-rich phase (density $\rho \approx 988\text{ kg m}^{-3}$) is known to preferentially wet the cell walls [17].

The evolution of the transmitted intensity along the vertical axis of the cell $I(z)$ is extracted from the video output—kept in its linear response domain—via image processing software (cf. Fig. 2). Averaging of $I(z)$ along a horizontal segment in the middle of the cell is carried out for each value of z to gain noise reduction. Then the light attenuation $I(z)/I_0$ is computed at several times during the phase separation. I_0 stands for the unscattered light intensity refracted by the homogeneous (droplet-free) mixture. This light attenuation is mainly due to scattering. The refractive indices of the two phases are very similar ($\Delta n \sim 10^{-2}$ in our ϵ range [17]), which is likely to induce low multiscattering. So in our Φ range and assuming a small polydispersity, the light attenuation $I(z)/I_0$ is linked at first order to the concentration of droplets $n(z)$ through the Lambert-Beer law $n(z) \sim -\ln[I(z)/I_0]$. Therefore the evolution of the $-\ln[I(z)/I_0]$ curves with time indicates the change of spatial distribution of droplets during sedimentation as displayed in Fig. 3.

Since the droplets are larger than the laser wavelength $\lambda = 0.532\text{ }\mu\text{m}$ (see below), the attenuation should also be inversely proportional to their squared radius, which could have a slight influence on $-\ln(I/I_0)$. Therefore this expression constitutes a qualitative evaluation of n , but our analysis does not require a more precise determination, dealing only with abrupt slope changes in the behavior of n .

The time origin has been chosen as the cloud appearance

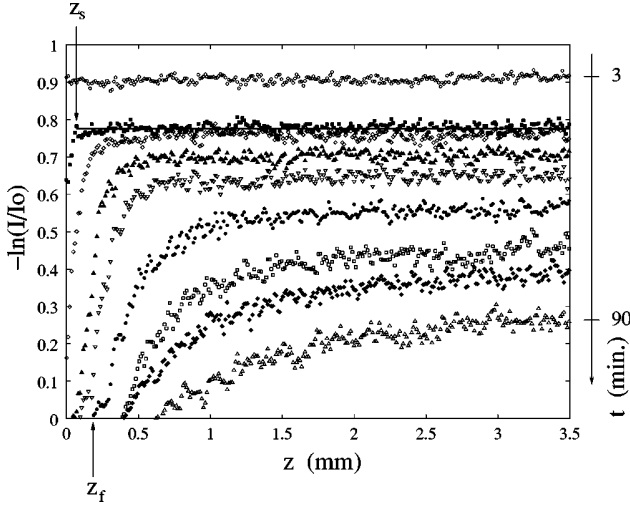


FIG. 3. Logarithm of the light attenuation $-\ln(I/I_0)$ across the cell as a function of the vertical position z and elapsed time t for a volume fraction of acid $\phi_{acid}=54\%$ and a quench depth $\delta T=0.37$ K.

time, and the space origin as the lower limit of the liquid-air meniscus (cf. Fig. 2).

Right after the quench, the cell becomes uniformly filled with erratically moving droplets forming an opalescent mist (horizontal upper line in Fig. 3). Then, in the vicinity of the meniscus the droplet concentration progressively decreases down to a zero value owing to an overall vertical motion of the droplets only visible at the top (clarification zone, droplet-free) and the bottom (sedimentation layer, not shown in Figs. 2 and 3) of the vessel. Afterward, the initial point z_f of the curves moves down and the value of the plateau sinks. The first feature reflects an expansion of the clarification zone and the second one is owing to the decrease of the bulk droplet concentration due to coalescence yielded by Brownian and/or gravitational collisions.

III. COARSENING MECHANISM DURING SEDIMENTATION

In order to highlight the respective roles of the Brownian and gravitational processes, knowledge of the Péclet number $Pe=vR/D$ is needed (v is the mean sedimentation velocity, R the radius, and D the diffusion coefficient of the droplets). Indeed, this number compares the mean sedimentation velocity v to the Brownian velocity D/R .

With this purpose, we turn to the clarification zone behavior. Its expansion can be followed in Fig. 3 through the increase with time of the intercept z_f of the light attenuation curve with the abscissa axis. In other words, z_f corresponds to the upper limit of the sedimentation front. At this point, the droplets are very scarce, so they can be considered as evolving in a quasi-infinitely dilute regime. Therefore the sedimentation-induced convective part of their motion is insignificant [22], and their velocity v_f corresponds to the stationary velocity of isolated droplets of radius R_f , given by the Hadamard formula [23]:

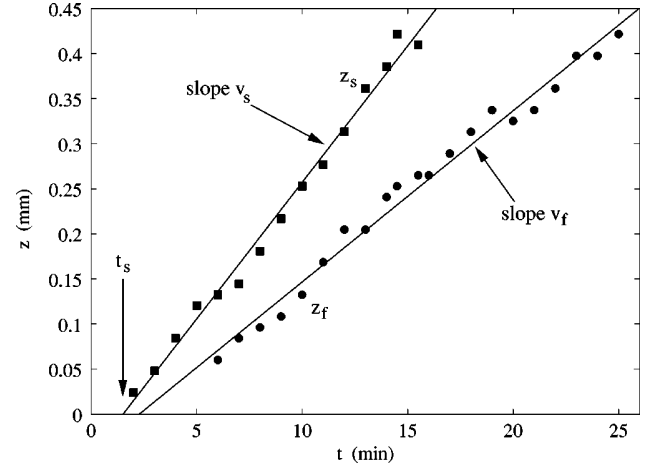


FIG. 4. Position of the beginning point z_f and of the start of the plateau z_s of the light attenuation curves as a function of time in the ($\phi_{acid}=52\%$, $\delta T=0.12$ K) case. The lines are least-squares fits of the values. The t_s time is also shown.

$$v_f = \frac{2(\eta' + \eta)(\rho' - \rho)R_f^2 g}{3(3\eta' + 2\eta)\eta} \quad (1)$$

with g the gravitational acceleration, η' and η , respectively, the viscosity of the water-rich drop and of the acid-rich surrounding fluid, and ρ' and ρ their respective densities. To assess the validity of this expression, two checks have been carried out. This formula is valid provided that inertia effects are negligible. This requirement is guaranteed by a low Reynolds number $Re=R_f v_f \rho / \eta$, always smaller than 2×10^{-6} in our case. Second, even if long-range interdroplet hydrodynamic interactions induced an average settling velocity v_{av} lower than the Hadamard velocity v_f , the hindered settling function $f(c)=v_{av}/v_f$ would take values between $\frac{1}{2}$ and 1 for Φ ranging from 1 to 10% [22]. So these interactions would not yield a noticeable change of the value of the settling velocity.

As v_f is given by the slope of the $z_f(t)$ line (cf. Fig. 4), the droplet radius R_f at the appearance of the clarification zone can be computed from Eq. (1). R_f ranges between 3.3 and 8.9 μm . Knowing that the diffusivity of spherical droplets immersed in a liquid of viscosity η is $D_f = k_B T / (5\pi\eta R_f)$,¹ their Péclet number $Pe_f = v_f R_f / D_f$ can be computed:

$$Pe_f = \frac{15\pi\eta^2(3\eta' + 2\eta)v_f^2}{2k_B T(\eta' + \eta)(\rho' - \rho)g}. \quad (2)$$

¹This expression is obtained by writing, in the Einstein expression of the diffusivity of one droplet $D=k_B T/\mu$, the mobility μ as v_f/F_g with v_f the Hadamard sedimentation velocity of Eq. (1) taken with $\eta=\eta'$ and $F_g=(\rho'-\rho)g(4/3)\pi R_f^3$ the gravitational force exerted on the droplet.

Pe_f is found to range between 8 ($\phi_{acid}=50\%$ and $\delta T=0.53^\circ\text{C}$) and 371 ($\phi_{acid}=53\%$ and $\delta T=0.13^\circ\text{C}$). Recalling that these droplets experience almost no coalescence owing to their dilute environment, their growth is the slowest of the vessel, their radius is the smallest, and their velocity is minimal among all droplets, so we can argue that $Pe \gg 1$ in the bulk sedimenting liquid. Therefore gravitation-induced hydrodynamic interactions should prevail over Brownian diffusion as the coalescence mechanism.

To confirm this statement, we consider theoretical studies of the coalescence of non-Brownian sedimenting polydisperse droplets immersed in an immiscible fluid [24]. The evolution of the volume fraction of droplets with position in the vessel at different times (Fig. 7 of Ref. [24]) shows a strong similarity with our light attenuation curves of Fig. 3. Therefore the droplet density in our sedimenting mixture displays the same evolution as predicted for non-Brownian droplets and, at variance with some predictions [12,18], the driving force of coalescence is likely to consist only of gravitational collisions.

IV. PHASE SEPARATION DYNAMICS

What can we learn now about the drop growth law during this stage of phase separation? To address this point, we focus on the early appearance of sedimentation. When growing droplets experience a gravitational force overwhelming Brownian diffusion, the symmetry of their displacement is broken and they exhibit an average descending motion. This incipient settling motion can be traced in Fig. 3 through the displacement with time of the beginning z_s of the curve plateau. In other words, we follow with z_s the initial mean trajectory of the droplets settling from the meniscus. We concentrate on early times, where the intercept of the rising curve and the plateau is unambiguous. If the Péclet number Pe_s , mean sedimentation velocity v_s , and diffusivity D_s of these settling droplets are known independently, their radius can be computed, considering the definition of Pe_s , via $R_s = Pe_s D_s / v_s$. Using the above-mentioned Einstein expression for D_s , one gets $R_s = \sqrt{Pe_s k_B T / (5 \pi \eta v_s)}$.

The value of η is given above and v_s is accessible through the slope of the $z_s(t)$ line (cf. Fig. 4). So at this point we need a determination of the only missing value Pe_s to be able to calculate R_s at least at one particular time of the coarsening.

The sedimentation regime is entered when the Péclet number sufficiently exceeds unity. We will tentatively consider that this is the case when the sedimentation velocity becomes one order of magnitude larger than the diffusive velocity. The time t_s of this start of sedimentation is measured in extrapolating the $z_s(t)$ curve to zero. $z_s(t)$ has been seen to remain linear at early times, which enables a well-defined extrapolation of t_s (cf. Fig. 4). So at t_s we assume that $Pe_s=10$ and R_s can be computed with the above-mentioned formula. As expected for droplets at the nonsedimenting-sedimenting transition, R_s ranges between 1.0 and 3.2 μm for our quenches.

Therefore we use our knowledge of the sedimentation be-

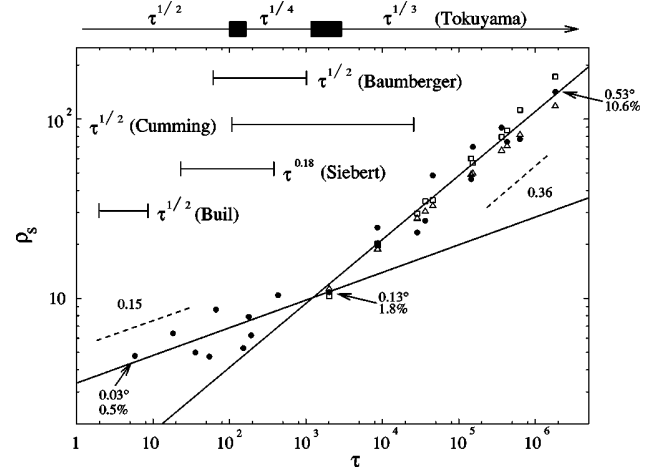


FIG. 5. Evolution with reduced time τ of the reduced droplet size ρ_s at the end of the nonsedimenting regime (black dots). The open triangles and squares are, respectively, the theoretical values of ρ_s for an Ostwald ripening and a Brownian diffusion-coalescence growth. It should be noticed that each point corresponds to one experiment. Ranges of growth exponents available in the literature for $\Phi < 10\%$ have also been added (references given in the text). The quench depth δT and the volume fraction of the growing phase Φ are mentioned for some representative points.

havior as a probe to determine the droplet radius R_s just when sedimentation sets in. Accordingly, the R_s values of the different quenches are characteristic of the early coarsening mechanisms preceding sedimentation (free growth, BD, LS) and not related to the settling behavior itself.

Concerning the choice of Pe_s , Wang and Davis performed computations in an immiscible mixture experiencing simultaneous Brownian and gravitational collisions [25]. Using their predictions, we computed the mean radius R_s of the coalescing droplets after a time estimated as t_s in the most unfavorable case of viscosity, dispersity, and settling velocity. We find that $R_s \approx 1.5R_0$ (R_0 is the initial radius) for an initial Péclet number $Pe_s=1$ and $R_s \approx 2.4R_0$ for $Pe_s=10$. Therefore we can conclude that (1) whatever the choice of Pe_s , gravity has not significantly modified the coarsening dynamics after an elapsed time t_s and (2) this minor influence on R_s , if any, is comparable for Pe_s ranging from 1 to 10. Furthermore, $R_s \sim \sqrt{Pe_s}$, which induces a weak influence of the choice of Pe_s , between 1 and 10, on the computation of R_s .

To allow comparison between the dynamics of all experiments, we put the time and radius values in a dimensionless form: $\tau = t/t_c$ and $\rho = R/R_c$. The renormalization quantities are the radius of an initial critical nucleus $R_c = \alpha/\Phi$ and the relaxation time of this nucleus $t_c = \alpha^2/\Phi^3 D^-$, with α a capillary length estimated as $\alpha = \xi^-/3$ [7].

We now dispose of one point (τ_s, ρ_s) for each experiment, covering five decades of reduced time. Figure 5 displays the evolution of ρ_s as a function of τ_s . We first ascertain that all experiments merge onto a single curve, whatever the initial supersaturation. The second striking feature lies in the presence of a crossover between two coarsening stages. The first behavior can tentatively be fitted by a power law of

exponent ≈ 0.15 . Such a slow radius evolution is expected at the end of the free growth regime and reflects the overlapping of the solute-depleted shells around the nuclei [26]. The second behavior displays a growth exponent $0.36 \approx \frac{1}{3}$, which is the well-known exponent of interface-reduction coarsenings (LS and BD). To our knowledge this constitutes the first experimental observation of the crossover between free growth and constant volume-fraction coarsening in a liquid system. This crossover takes place at $\tau_{CO} \approx 1 \times 10^3$.

The experimental and theoretical growth laws available for $\Phi < 10\%$ in the literature have also been added in Fig. 5. Surprisingly, no other measurements exist in the $t^{1/3}$ range for $\Phi < 10\%$ except those of Wong and Knobler, which seem to display a progressive change of slope and are therefore delicate to deal with [2], and those of White and Wiltzius, the dimensionless parameters of which are not available [27]. Concerning the end of free diffusion, our growth exponent is equivalent to Siebert and Knobler's (0.18) [28] and is compatible with the theoretical prediction of Tokuyama and Enomoto ($\frac{1}{4}$) [26]. The validity domain of this intermediate stage is also compatible with the $t^{1/2}$ range of Buil *et al.* [6] but is not consistent with those of Baumberger *et al.* [18] and Cumming *et al.* [5]. The latter dealt with polymer blends and this could account for the dynamics discrepancy or at least for the difficulty of computing equivalent dimensionless quantities in simple (acid/water) and complex (polymer blends) fluids. The inconsistency with the former remains unexplained. The crossover time compares well with Tokuyama and Enomoto's theoretical value $1.1 \times 10^3 < \tau_{CO}^{theo} < 2.8 \times 10^3$, the lower value computed at $\Phi = 1\%$ and the upper one at $\Phi = 10\%$ [26].

As the exact mechanism of the late decompositional stage still remains debatable [27], we have drawn in Fig. 5 the theoretical values of $\rho_s(\tau)$ predicted by the Lifschitz-Slyozov and Brownian diffusion coarsening laws, computed without adjustable parameters. Written in reduced units, the expressions are $\rho_s = [1 + (4/9)f(\Phi)\tau]^{1/3}$ [$f(\Phi)$ being a numerically estimated function] for evaporation-condensation

[8] and $\rho_s = \{144\Phi\tau/[\ln(0.55R_s/\delta)]\}^{1/3}$ (with $\delta \approx \xi^-$) for Brownian diffusion coalescence [3]. Unfortunately, although experimental and theoretical values superimpose,² the dispersion of our values is too large to discriminate between the LS and BD laws, and their closeness banishes any hope of doing so from $\rho(\tau)$ curves.

V. CONCLUSION

We have determined the leading coarsening mechanism (gravitational collisions) during the sedimentation regime in a homogeneous mixture plunged into a metastable state. In addition, thanks to the superposition of numerous sedimentation experiments in such systems, the universal crossover time between free growth and ripening by diffusion of a conserved order parameter has been measured and agrees with theoretical predictions. Unfortunately, the nature of the second mechanism has not been settled and the existence range of Ostwald ripening and Brownian coalescence coarsening remains to be established. Finally, experimental access to the complete scenario of off-critical coarsening from the $t^{1/2}$ to the $t^{1/3}$ law would bring a comprehensive view of the phase-separation process and a complete verification of the nucleation and growth theory.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge CNES (French space agency) for financial support, Bénédicte Hervé, Laurence Heinrich, and Richard Cohen for experimental help, and Jean-Pierre Delville, Régis Wunenburger, Christophe Ybert, and Elisabeth Charlaix for fruitful discussions.

²This superimposition justifies *a posteriori* our $Pe_s = 10$ choice for the computation of ρ_s . Nevertheless, a change in Pe_s would have implied only a vertical translation of the values but would have had no influence on the kinetics and crossover time.

-
- [1] J. Cahn, Trans. Metall. Soc. AIME **242**, 166 (1968).
 - [2] N. Wong and C. Knobler, Phys. Rev. A **24**, 3205 (1981).
 - [3] E. Siggia, Phys. Rev. A **20**, 595 (1979).
 - [4] V. Nikolayev, D. Beysens, and P. Guénoun, Phys. Rev. Lett. **76**, 3144 (1996).
 - [5] A. Cumming, P. Wiltzius, F. Bates, and J. Rosedale, Phys. Rev. A **45**, 885 (1992).
 - [6] S. Buil, J. Delville, and A. Ducasse, Phys. Rev. Lett. **82**, 1895 (1999).
 - [7] J. Langer and A. Schwartz, Phys. Rev. A **21**, 948 (1980).
 - [8] N. Akaiwa and P. Voorhees, Phys. Rev. E **49**, 3860 (1994).
 - [9] F. Perrot, D. Beysens, Y. Garrabos, T. Fröhlich, P. Guénoun, M. Bonetti, and P. Bravais, Phys. Rev. E **59**, 3079 (1999).
 - [10] I. Hopkinson and M. Myatt, Macromolecules **35**, 5153 (2002).
 - [11] C. Chan and W. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **58**, 674 (1987).
 - [12] F. Cau and S. Lacelle, Phys. Rev. E **47**, 1429 (1993).
 - [13] D. Woermann and W. Sarholz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 319 (1965).
 - [14] B. Chu, F. Schoenes, and W. Kao, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3042 (1968).
 - [15] Z. Zhuang, A. Casielles, and D. Cannell, Phys. Rev. Lett. **77**, 2969 (1996).
 - [16] A. Krall, J. Sengers, and K. Hamano, Phys. Rev. E **48**, 357 (1993).
 - [17] W. Andrew, T. Khoo, and D. Jacobs, J. Chem. Phys. **85**, 3985 (1986).
 - [18] T. Baumberger, F. Perrot, and D. Beysens, Phys. Rev. A **46**, 7636 (1992).
 - [19] K. Hamano, S. Teshigawara, T. Koyama, and N. Kuwahara, Phys. Rev. A **33**, 485 (1986).
 - [20] S. Greer, Phys. Rev. A **14**, 1770 (1976).
 - [21] R. Cohn and D. Jacobs, J. Chem. Phys. **80**, 856 (1984).
 - [22] R. Davis and A. Acrivos, Annu. Rev. Fluid Mech. **17**, 91 (1985).

- [23] J. Hadamard, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **152**, 1735 (1911).
- [24] H. Wang and R. Davis, J. Fluid Mech. **295**, 247 (1995).
- [25] H. Wang and R. Davis, J. Colloid Interface Sci. **178**, 47 (1996).
- [26] M. Tokuyama and Y. Enomoto, Phys. Rev. Lett. **69**, 312 (1992).
- [27] W. White and P. Wiltzius, Phys. Rev. Lett. **75**, 3012 (1995).
- [28] E. Siebert and C. Knobler, Phys. Rev. Lett. **54**, 819 (1985).

Chapitre 5

Processus dynamiques dans les suspensions colloïdales

*Financement : projet blanc “slow local dynamics” de l’Agence Nationale de la Recherche
(responsable scientifique : Jean-Louis Barrat)*

5.1 Présentation de l’étude

Mon stage de DEA, réalisé au Groupe d’Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux de l’INSA de Lyon (actuellement MATEIS) sous la direction de Joseph Perez et Gérard Vigier, avait porté sur l’étude, par diffusion aux petits angles des rayons X, des fluctuations de densité dans les polymères amorphes à l’approche de la transition vitreuse et pendant le vieillissement. Il s’agissait en particulier d’étudier l’évolution et le changement de nature de ces fluctuations lors de la perte de l’ergodicité induite par la transition vitreuse.

J’ai donc été enchanté de me replonger dans ce sujet lorsque, sous l’impulsion de Lydéric Bocquet, s’est montée au laboratoire une expérience de recouvrement de fluorescence dédiée à l’étude de la dynamique des fluides complexes structurellement hors-équilibre. Le montage a finalement été conçu et réalisé par Catherine Barentin et moi-même, aidés de Nicolas Mallick (stagiaire de M2), Marine Thiébaud et Tristan Fréjacques (stagiaires de M1) et surtout Laure Petit (doctorante).

Les milieux vitreux sont des liquides qui, lors de la variation d’un paramètre tel que la température ou la concentration, n’ont pas la possibilité de rester à l’équilibre thermodynamique : le ralentissement des relaxations leur fait perdre l’ergodicité, en d’autres termes les empêche de parcourir toutes les configurations moléculaires jusqu’à celles d’équilibre. Ils présentent de ce fait une structure désordonnée et évoluant lentement dans le temps vers l’état d’équilibre. On les répartit généralement, de façon assez arbitraire, en deux familles : les verres durs et les verres mous. Les premiers, étudiés pendant mon DEA, sont des systèmes homogènes (présentant une seule longueur structurale caractéristique) atteignant l’état vitreux lors du refroidissement. Il s’agit des verres minéraux, dont l’élément constitutif est un motif moléculaire simple ($(\text{SiO}_4)^{4-}$ par exemple pour la silice) et des verres polymériques, dont l’élément de base est une macromolécule $((\text{CH}_2)_n$ par exemple pour le polyéthylène). Ils sont dénommés “durs” car mécaniquement résistants et se prêtant par exemple à des études de fracturation. Les seconds, que nous étudions dans ce chapitre, sont des systèmes hétérogènes atteignant l’état vitreux généralement par augmentation de la concentration de leurs éléments constitutifs, qui peuvent être des colloïdes (suspensions colloïdales), des gouttes (émulsions), des bulles (mousses), des tensio-actifs, ... Plutôt que de transition vitreuse, on parle sou-

vent à leur sujet de transition de blocage ("jamming"). Comme leur nom l'indique, ils sont macroscopiquement mous et peuvent être étudiés par rhéologie.

Ces systèmes complexes et hors-équilibre par nature ont des propriétés tout-à-fait remarquables et sont de ce fait un sujet d'étude d'une extrême richesse. Je citerai deux exemples de questions relativement ouvertes à leur sujet. D'abord, ces matériaux, bien que bloqués, continuent à évoluer lentement. En effet, bien que n'étant plus en équilibre avec le bain thermique, ils présentent des relaxations très lentes, parcourant très localement l'espace configurationnel. Des simulations numériques, confirmées par des expériences de diffusion de lumière, ont permis d'établir que ces relaxations, permises par des réarrangements coopératifs, prenaient place dans certaines zones du matériau, pendant que le reste restait immobile (Berthier *et al.*, 2005). Ces hétérogénéités dynamiques, précisément la taille de ces zones (la longueur de coopérativité), son évolution autour de la concentration de blocage, et les temps caractéristiques associés, sont encore la source d'une littérature fournie. Ensuite, la complexité de ces systèmes se retrouve également dans leur rhéologie. Cette dernière peut être très riche (présence d'une contrainte seuil, matériaux rhéofluidifiant ou rhéoépaississant, thixotropie, ...) et les bandes de cisaillement présentes quand ils s'écoulent sont encore très largement étudiées (Divoux *et al.*, 2010).

5.2 Diffusion de traceurs dans un milieu hétérogène

Le premier problème auquel nous nous sommes intéressés concernant les verres mous est celui de la diffusion de traceur dans un matériau hétérogène. Dans un liquide simple, système homogène caractérisé par une seule taille, celle de ses molécules constitutives, la diffusion d'un traceur est quantifiée de façon non ambiguë par une seule grandeur, son coefficient de diffusion. Qu'en est-il quand le milieu est hétérogène, que plusieurs tailles caractéristiques sont présentes dans le matériau ? Contre toute attente, aucune réponse expérimentale n'avait encore été apportée à cette question. Pour y répondre, il faut pouvoir disposer d'un certain nombre d'outils. Il faut d'abord un verre mou dont la structure est caractérisée, de façon stable et reproductible, par deux tailles microscopiques, bien définies et connues. Il faut ensuite avoir à sa disposition des traceurs de différentes dimensions, dans le domaine des tailles caractéristiques du matériau étudié. Enfin une technique peu invasive de mesure de coefficient de diffusion est requise, dans le bon domaine de sensibilité. Ce cahier des charges nous a conduit aux choix suivants :

Matériau. Il s'agit de la laponite, une argile synthétique dont la poudre, une fois dissoute dans l'eau, forme une suspension colloïdale qui gélifie. Comme nous le souhaitons, ce système présente deux échelles de taille caractéristiques. La première est la distance intermoléculaire séparant les constituants de la solution aqueuse environnant l'argile (eau et ions relargués par le minéral lors de la mise en solution), comme dans un liquide simple. La seconde est la distance moyenne séparant les plaquettes dont est constituée la laponite (disques de 30 nm de diamètre et 1 nm d'épaisseur), variable avec la concentration en argile.

Traceurs. Afin de sonder cette seconde taille caractéristique, nous avons choisi des traceurs dont les diamètres encadrent la distance moyenne inter-plaquette. Il s'agit de fluorescéine pure (diamètre ~ 1 nm) et de sphères de polymères fluorescentes de diamètre 25, 37, 65 et 100 nm. Cette partie de l'élaboration de l'expérience a été la plus délicate car les traceurs fluorescents de si petite taille sont rares, la taille annoncée par le fabricant peut s'avérer peu fiable, et les additifs contenus dans leur solvant peuvent influencer sur la prise du gel.

Technique de mesure du coefficient de diffusion. Nous avons opté pour une version de la technique de FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching), technique issue de la biologie, améliorée par nos soins. Lors d’une expérience classique de FRAP, on éclaire brièvement et fortement avec un laser une zone réduite d’un milieu uniformément fluorescent. Le flash provoque un blanchiment c’est-à-dire une destruction définitive des fluorophores. Par diffusion, on assiste alors à une redistribution de fluorescence entre la zone lumineuse et la zone blanchie, jusqu’à homogénéisation. Tout le milieu redevient uniformément fluorescent. A partir de la cinétique de redistribution de la fluorescence, on peut déduire le coefficient de diffusion des fluorophores. Pour nos expériences, au lieu de mesurer simplement le temps de résorption par diffusion d’un point photoblanchi, nous avons enregistré l’évolution spatiotemporelle d’une couche horizontale photoblanchie par une nappe laser (voir la photo d’une nappe blanchie sur la figure 2 de l’article reproduit à la dernière section de ce chapitre). Le photoblanchiment étant réalisé par un laser, l’intensité lumineuse dans la zone blanchie a un profil gaussien, et qui reste gaussien pendant tout le temps du recouvrement. En ajustant ce profil avec son expression théorique, il est possible d’accéder à son diamètre (voir l’évolution du profil lumineux, toujours sur la figure 2 de l’article). L’évolution temporelle du carré de ce diamètre est linéaire et sa pente est le coefficient de diffusion des marqueurs fluorescents (voir cette évolution sur la même figure). Cette nouvelle méthode présente le double avantage de fournir une plus grande précision et de permettre de vérifier l’absence de convection parasite de façon très directe. En effet, celle-ci provoque une déformation de la nappe photoblanchie (voir la deuxième photo sur la figure) et conduit à une évolution temporelle parabolique, et non plus linéaire, du carré du diamètre de la gaussienne.

Afin de bien parcourir les configurations possibles, nous avons fait varier les deux longueurs du problème : la dimension des traceurs Φ et la distance moyenne d séparant les plaquettes, celle-ci pouvant être modifiée simplement en changeant la concentration en minéral. Trois comportements ont alors pu être observés. Quand Φ est grand devant d , les traceurs ne perçoivent pas les détails structuraux du milieu, du fait de leur grande taille, et diffusent dans le gel comme dans un continuum, caractérisé par la viscosité macroscopique du gel (cf. figure 5.1a). Celle-ci est tellement élevée que cela se traduit une diffusion mesurée par FRAP égale à zéro, c’est-à-dire en dessous du seuil de sensibilité de l’expérience. Quand Φ est petit devant d , les traceurs ont une taille si petite qu’ils ne perçoivent pas la présence du réseau de disques d’argile et diffusent librement entre ceux-ci, comme ils le feraient dans l’eau pure (cf. figure 5.1b) ; la viscosité caractérisant leur diffusion est celle de l’eau, et la diffusion mesurée est celle qu’ils ont aussi dans l’eau pure. Quand Φ et d sont du même ordre, on observe un comportement intermédiaire, le coefficient de diffusion des traceurs prenant des valeurs comprises entre les deux précédentes. Plus les traceurs sont gros par rapport à la structure du gel, plus leur migration est empêchée par la présence des disques de minéral (cf. figure 5.1c). On peut voir sur la figure 5 de l’article reproduit à la section 5.4 de ce chapitre une synthèse de ce comportement. Il est intéressant de noter que la longueur à laquelle intervient la transition entre les deux comportements (~ 35 nm) est la même que la longueur correspondant au pic du facteur de structure mesuré très récemment par diffraction X aux petits angles dans ce système Ruzicka *et al.* (2010), signe qu’il s’agit là de la longueur structurale caractéristique du matériau.

La migration des billes fluorescentes dans l’eau est ralentie par la présence des disques. Afin de tenter de modéliser ce comportement diffusionnel, nous avons fait l’hypothèse que l’interaction traceurs-disques était purement hydrodynamique. Nous avons ainsi par exemple négligé l’influence des interactions électrostatiques éventuelles entre les billes et les plaquettes. En d’autres termes, nous avons considéré que la seule influence des plaquettes sur la migration

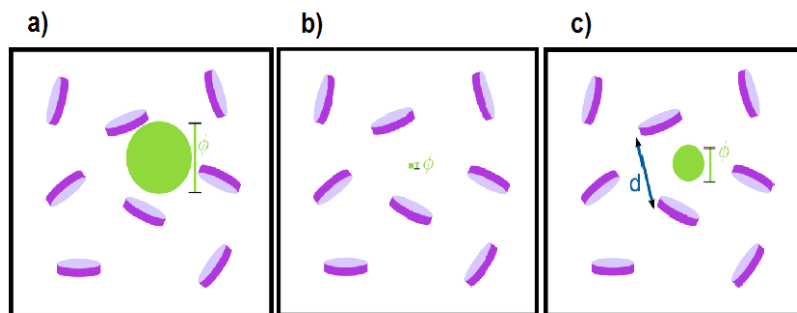


FIG. 5.1 – Représentation schématique de traceurs fluorescents de différentes tailles dans un gel de laponite.

des sondes était géométrique, celles-ci étant ralenties au passage à proximité d'un disque par la friction du fluide déplacé sur la surface de celui-ci. Le comportement des traceurs peut alors être vu comme un phénomène de diffusion confinée. Nous avons utilisé un modèle simple de diffusion d'une sphère rigide à mi-chemin entre deux plans infinis (loi de Faxen) pour calculer la diminution de la vitesse des traceurs avec l'augmentation de l'encombrement stérique. La figure 7 de l'article présente le coefficient de diffusion rapporté au coefficient de diffusion dans l'eau, en fonction du rapport d'encombrement (taille des traceurs sur diamètre des pores, assimilé à la distance inter-plaquette). On constate que ce modèle simple de diffusion confinée permet d'ajuster parfaitement la courbe expérimentale, ce qui valide notre hypothèse sur l'origine hydrodynamique (et non chimique ou électrostatique) du ralentissement diffusionnel. Les expériences et le modèle sont détaillés dans l'article.

5.3 Température effective d'un verre mou

La deuxième question à laquelle nous avons essayé de donner une réponse concerne la caractérisation de l'écart à l'équilibre d'un milieu vitreux mou. Des développements théoriques dans les années 1990 ont montré que l'introduction d'une "température effective" T_{eff} pouvait être fertile dans la description des modes de relaxation lents de ces matériaux (Cugliandolo and Kurchan, 1993). Ces travaux s'inscrivent dans le cadre plus général de l'extension des outils de la thermodynamique statistique d'équilibre aux situations hors-équilibre. La température effective se substitue à la température du bain pour les phénomènes impliquant ces modes lents. Elle intervient par exemple dans la relation d'Einstein, la relation de Nyquist, la loi de Fourier, le théorème d'équipartition, ... Dans les deux premiers cas, la température effective relie ainsi les fluctuations (de vitesse, de charge, ...) à la dissipation dans le système, autrement dit à la réponse linéaire à une force extérieure (gravité, cisaillement, tension, ...). Il est ainsi possible de dire que dans les milieux vitreux mous, on assiste à une violation du théorème fluctuation-dissipation (TFD), dans lequel c'est normalement la température du bain qui joue ce rôle. Malgré son intérêt conceptuel, la pertinence de cette grandeur n'a pas, jusqu'à maintenant, été vraiment établie expérimentalement dans les verres mous, en particulier parce que la reproductibilité des mesures est pour le moment très mauvaise. Ainsi, pour ce qui concerne les suspensions de Laponite, des mesures de température effective ont été réalisées par des techniques diverses, à des fréquences, des âges et des concentrations de laponite variés, et on ne trouve pour le moment pas de cohérence au sein des résultats.

Un premier ensemble d'études obtient une température effective supérieure à la tempéra-

ture ambiante, mais avec des valeurs très variées et sans cohérence. Strachan *et al.* (2006) ont étudié une particule de polymère dans un gel de laponite : ils ont mesuré son coefficient de diffusion par diffusion dynamique de la lumière et sa mobilité par rhéologie. Ils obtiennent une valeur croissante de T_{bain} à $2,5T_{\text{bain}}$ pendant les premières heures de solidification. Greinert *et al.* (2006) observent également une augmentation de T_{bain} à $2T_{\text{bain}}$ en quelques heures en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie aux fluctuations spontanées d'une sonde. Les mesures d'Abou and Gallet (2004), où les fluctuations sont celles de la position d'une sonde observées par suivi de particules et la dissipation provient de la mobilité de la même sonde dans un piège optique, conduisent à une étonnante croissance puis décroissance de T_{eff} avec le temps.

Au contraire, d'autres expériences concluent à la validation du TFD, en contradiction avec les études théoriques et numériques qui prédisent pour les systèmes structurellement hors d'équilibre une violation de celui-ci (Berthier and Barrat, 2002). C'est le cas des expériences de Jabbari-Farouji *et al.* (2007) et de Jop *et al.* (2009), combinant suivi de particule et piège optique. C'est aussi le cas de l'étude de Jop *et al.* (2009), où la température effective mesurée à l'aide du théorème d'équipartition égale strictement la température ambiante. Enfin, lors des expériences de Bellon and Ciliberto (2002), la mesure des fluctuations thermiques d'un rhéomètre rempli d'une suspension de laponite, et la réponse de ce rhéomètre à un bruit blanc, ont également conclu au respect du TFD.

Parallèlement, des mesures se basant sur d'autres observables que la vitesse constatent une violation du TFD. Bellon and Ciliberto (2002) mesurent la densité de bruit en tension d'un gel de laponite et son impédance, qui conduisent à une diminution de $10^3 T_{\text{bain}}$ à T_{bain} en 50 h. Maggi *et al.* (2010) ont mesuré la diffusion rotationnelle des plaquettes de laponite par diffusion de lumière et la réponse biréfringente du gel dont ils déduisent une température effective décroissante de $6T_{\text{bain}}$ à T_{bain} en 20 h.

Pour avoir l'ambition d'une mesure fiable de la température, il faut apprendre des résultats présentés ci-dessus et identifier les écueils. La laponite en suspension s'est révélée très dépendante de son environnement et du protocole de son élaboration (Mongondry *et al.*, 2005; Mourchid and Levitz, 1998). Les temps de prise, par exemple, peuvent être très variables d'un échantillon à l'autre. Pour ne pas être victimes de la variabilité des échantillons, deux précautions nous ont donc paru indispensables. D'une part, il faut mener à bien les mesures de fluctuations et de dissipation dans le même échantillon, au même moment et pour le même signal. D'autre part, il convient d'utiliser une technique aussi peu invasive que possible. Ensuite la sédimentation doit être prise en considération avec méthode car elle constitue souvent une perturbation notable des mesures. De plus, une étape de validation du protocole nous a paru indispensable pour asseoir la méthodologie. Malheureusement, une mesure de T_{eff} dans un liquide de référence comme l'eau manque souvent dans la littérature, cette mesure étant utilisée pour calibrer les expériences. Enfin, comme on l'a vu au paragraphe précédent, la sonde doit être choisie avec soin, avec une taille suffisante pour être sensible à l'échelle caractéristique du verre à laquelle on s'intéresse.

Aucune des techniques recensées ci-dessus ne répond à ce cahier des charges et la prise en compte de tous ces spécifications nous a conduit à mettre en place une approche originale. Ainsi une nouvelle procédure d'investigation a été développée pour être sûr de ne négliger aucune des spécifications. Nous avons pour cela modifié le montage de FRAP présenté à la section précédente. Nous avons choisi cette fois-ci des marqueurs fluorescents de 200 nm de diamètre en silice, donc plus dense que l'eau, qui sédimentent, et nous traçons, en plus du carré du diamètre de la gaussienne blanchie, sa position verticale moyenne. A partir des pentes de l'évolution temporelle de ces deux grandeurs, nous accédons au coefficient de diffusion D et à la vitesse de sédimentation v_s des marqueurs. En appliquant la relation d'Einstein généralisée

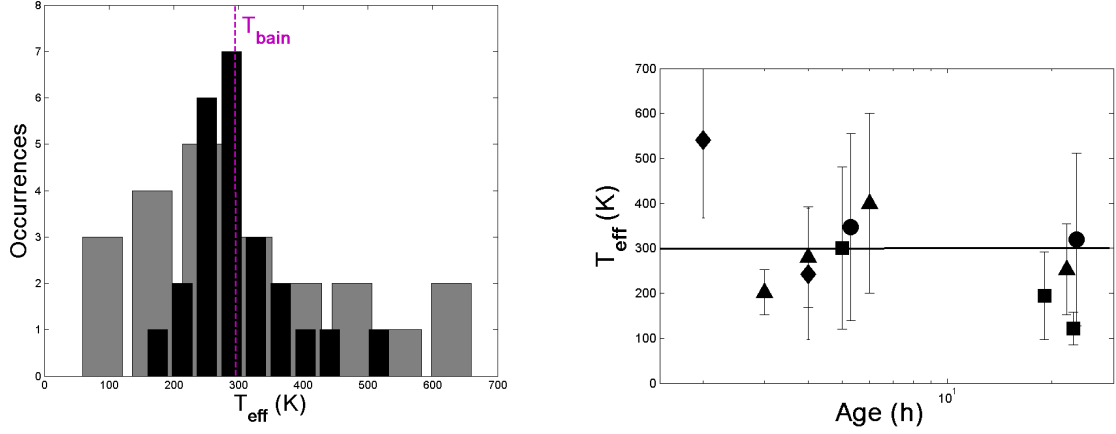


FIG. 5.2 – Gauche : Histogramme des mesures de température effective dans l'eau (noir) et dans une suspension de $\sim 2\%$ de laponite (gris). Droite : Evolution de la température effective en fonction de l'âge d'une suspension de laponite. Chaque point correspond à la moyenne de quelques valeurs expérimentales réalisées au même âge. Les barres d'incertitude représentent l'écart-type de ces valeurs. Les symboles correspondent aux concentrations suivantes de laponite : (▲; 1,6%), (◆; 1,8%), (■; 2,0%), (●; 2,2%).

$D = \mu k_B T_{\text{eff}}$ aux traceurs et en prenant leur mobilité μ dans le champ gravitationnel, la température effective se déduit simplement de :

$$T_{\text{eff}} = \frac{4\pi r^3 \Delta \rho g D}{k_B v_s} \quad (5.1)$$

avec r le rayon des fluorophores, $\Delta \rho$ leur écart de masse volumique avec l'eau, g l'accélération de la pesanteur et k_B la constante de Boltzmann.

Si l'on reprend la liste ci-dessus des conditions expérimentales requises pour obtenir une mesure fiable, on constate que ce protocole les respecte toutes. En effet, lors de la mesure, la diffusion et la mobilité sont déduites toutes les deux du même signal, l'intensité lumineuse, issu du même échantillon, au même moment. La seule influence perturbatrice de notre technique sur l'échantillon est le possible échauffement par le faisceau de blanchiment des colloïdes, leur efficacité quantique étant de l'ordre de 50%, et de l'eau, son coefficient d'absorption optique étant minimum à cette longueur d'onde mais non nul. Mais notre procédure expérimentale permet de détecter sans ambiguïté toute convection, issue de cet échauffement, de la zone photoblanchie. En effet, comme on l'a dit, un flux non-diffusif induit une évolution parabolique et non plus linéaire du carré du diamètre de la gaussienne, et une distorsion de la couche blanchie. Ensuite, on peut constater que la sédimentation n'est pas une perturbation mais un outil, qui est suivi avec précision pendant toute l'expérience. Puis, comme on va le voir plus bas, notre méthode a été validée dans l'eau, garantissant sa justesse. Enfin, l'investigation du paragraphe précédent a montré que les marqueurs de la taille que nous avons choisie sondent bien la structure du gel et pas seulement du solvant.

Nous avons donc dans un premier temps mesuré la température dans l'eau pure. De nombreux temps de blanchiment, âges de l'échantillon, positions dans la cuve, puissances de laser, fractions volumiques de traceurs, et durées d'acquisition des données ont été testés, de façon à estimer la variabilité de notre méthode. Toutes les mesures sont rassemblées sur l'histogramme de la figure 5.2 gauche. L'ajustement de celui-ci par une loi normale conduit à $T_{\text{eff}} = (294 \pm 14)$ K, pour 24 mesures, et un écart-type de 70 K. Ce résultat permet d'estimer

la justesse de notre thermomètre, qui mesure presque exactement la température du bain, et sa précision dans un système simple, à relaxation rapide : $14/294 \simeq 5\%$.

Une fois notre protocole validé, nous avons réalisé 22 mesures de coefficients de diffusion et de vitesses de sédimentation dans des suspensions de laponite, et calculé par ce biais la température effective de ce système. Comme dans l'eau, différents paramètres expérimentaux ont été testés. La fraction massique de laponite était comprise entre 1,6 et 2,2%. Des suspensions âgées de 1 à 24 h ont été étudiées. La nature de la non-ergodicité du solide résultant est encore discutée (gel attractif ou verre répulsif) dans ce domaine de concentration, mais quelque soit le type d'arrêt de la dynamique, il doit pouvoir être caractérisé par une température effective. La figure 5.2 droite présente les températures obtenues en fonction de l'âge des échantillons pour les différentes concentrations. On constate d'abord que la température effective ne s'écarte jamais de la température du bain. Ensuite aucune variation significative de celle-ci avec la concentration n'est observée. Enfin, malgré la dispersion des résultats, aucune évolution avec l'âge de la suspension n'est perceptible. Si la température reste constante avec le temps, il faut noter que les coefficients de diffusion et les vitesses de sédimentation décroissent parallèlement, du fait de la prise du gel. Au-delà d'une journée, les valeurs de ces grandeurs passent sous le seuil de sensibilité de notre expérience. La figure 5.2 gauche présente l'histogramme de toutes les valeurs, dont l'ajustement avec une loi normale donne une température $T_{\text{eff}} = (300 \pm 40)$ K, c'est-à-dire la température du bain, et un écart-type de 170 K.

Bien que ce résultat soit déroutant au premier abord, ce respect du TFD trouve une explication dans les récents travaux numériques de Russo and Sciortino (2010). Ils ont montré que l'observable vitesse relaxait rapidement, du fait de la nature lâche du gel en cours de prise, ce qui permettait le déplacement de larges régions du réseau en cours de constitution. Aussi cette observable ne permet pas de sonder les relaxations lentes du gel en cours d'arrêt. La relecture des articles de la littérature va dans ce sens. En effet, deux articles ayant mesuré des températures effectives différentes de la température du bain via l'observable vitesse, Abou and Gallet (2004) et Greinert *et al.* (2006), ont été critiqués et contredits par des travaux expérimentaux plus récents, respectivement Jabbari-Farouji *et al.* (2007) et Jop *et al.* (2009). Et le troisième article aboutissant au même résultat (Strachan *et al.*, 2006) présente des mesures de fluctuations et de dissipation réalisées chacune dans des échantillons différents, à des temps différents et à partir de signaux différents, ce qui conduit à remettre en cause leur validité, comme on l'a expliqué plus haut. Aussi toutes les mesures fiables et non sujettes à controverse utilisant l'observable vitesse concluent à $T_{\text{eff}} = T_{\text{bain}}$, corroborant les résultats numériques. L'étude de Russo and Sciortino (2010) nous apprend aussi que prendre pour observable l'énergie potentielle individuelle des particules permet d'observer la violation du TFD, celle-ci étant sensible au blocage des configurations spatiales. Les résultats de Maggi *et al.* (2010), représentatifs de l'orientation des plaquettes de laponite, ont un lien certainement fort avec l'énergie d'interaction des plaquettes, ce qui permet de comprendre pourquoi leurs mesures mènent à des température effective plus élevées que la température du bain.

Une image cohérente de l'état hors-équilibre des gels colloïdaux commence donc à se dessiner, avec une température effective élevée et décroissante avec l'âge pour les observables sensibles aux relaxations lentes, comme le courant électrique, et égale à la température du bain pour les observables à relaxation rapide, comme la vitesse.

En commençant cette étude, notre projet initial était de mesurer la température effective dans une suspension de laponite cisailée, afin d'observer l'influence d'une sollicitation extérieure, portant le système durablement loin de l'équilibre, sur cette grandeur. Les conclusions exposées ci-dessus laissent à penser que notre technique ne permettrait pas d'accéder aux modifications de réorganisation amenées par le cisaillement. Il faut alors penser à un autre type

d'observable (électrique par exemple), pour avoir des chances d'accéder aux changements de température effective dus à un apport d'énergie mécanique au système. De plus, les études récentes de Gibaud *et al.* (2008) ont mis en évidence un comportement rhéologique des gels de laponite très complexe, et fortement dépendant des conditions aux limites, ce qui plaide pour l'utilisation d'un matériau hors équilibre aux propriétés d'écoulement plus simples.

5.4 Article dans Langmuir

Cette section contient un article présentant notre technique de FRAP modifiée, son utilisation pour des mesures de diffusion dans des suspensions de laponite, et l'interprétation de ces résultats en terme de diffusion confinée.

Size Dependence of Tracer Diffusion in a Laponite Colloidal Gel

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

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

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

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

Introduction

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

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

Among the various systems studied so far, aqueous suspensions of Laponite clay platelets have been used extensively because of their industrial interest as gelling agents or oil drilling fluids, together with practical advantages associated with their transparency, which makes them well suited for light scattering or other optical techniques, and the fact that they exhibit a complete phenomenological picture, from aging to shear-thinning, thixotropy, and shear-banding. Laponite suspensions in their glassy state were used, for instance, to study aging dynamics associated

with slow structural relaxation due to cooperative reorganizations of particles^{9,10} in soft glassy materials. They were used also to investigate the theoretical proposal of extending the well-known fluctuation–dissipation theorem formalism to describe out-of-equilibrium systems, through the incorporation of an effective temperature T_{eff} differing from the bath temperature.^{11–15} One should, however, acknowledge that the origin of the dynamical arrest in a Laponite suspension remains debated: whether the solidification of the material stems from the attraction between the negatively charged faces and positively charged edges of Laponite platelets, providing percolating aggregates as in gels, or from the repulsion between the electrical double layers of the Laponite platelets, as in glasses, has not received a general agreement.^{10,16–18}

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

$$D = \frac{kT}{\xi} \quad (1)$$

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

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

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

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

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

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

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

Materials and Methods

Sample Preparation. The investigated soft glassy material is a suspension of Laponite, that consists of disks of ~ 30 nm diameter, 1 nm thickness, and 2.53 g cm^{-3} density, dispersed in aqueous solution.^{30,31} The faces of these synthetic clay platelets of Laponite, with formula $\text{Si}_8[\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7-} \text{Na}_{0.7}^{+}$, acquires a negative charge of roughly $1 \text{ e}^{-} \cdot \text{nm}^{-2}$ ($e =$ charge of electron) upon solvation of Na^{+} cations, while their edges are positively or

negatively charged, depending on pH.^{32–34} Solutions are obtained by progressively adding the desired amount of Laponite RD (Rockwood Additives, Ltd., used as received) to a dilution of fluorescent tracer particles in water, to obtain Laponite concentrations from 1 to 3.4%. The Laponite suspension self-buffers at pH 10, with an ionic strength of $2\text{--}8 \text{ mM}^{17}$ in the absence of any added salt. The obtained solution is stirred vigorously for 30 min to remove the initial turbidity and subsequently introduced in the optical cell and sealed with paraffin. The age of the Laponite system is calculated from this time on. A control vessel containing the same solution is kept to check the macroscopic gelation of the gel.³⁵ Typically, the gelation time ranges from a few minutes to a few months, and decreases with increasing Laponite concentration (see below).

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

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

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

(19) Pluen, A.; Netti, P. A.; Jain, R. K.; Berk, D. A. *BioPhys. J.* **1999**, *77*, 542–552.

(20) Phillips, R. J. *BioPhys. J.* **2000**, *79*, 3350–3354.

(21) Babu, S.; Gimel, J.-C.; Nicolai, T. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 743–748.

(22) Kang, K.; Gapinski, J.; Lettinga, M. P.; Buitenhuis, J.; Meier, G.; Ratajczyk, M.; Dhont, J. K. G.; Patkowski, A. J. *Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044905.

(23) Kang, K.; Wilk, A.; Patkowski, A.; Dhont, J. K. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214501.

(24) Szymanski, J.; Patkowski, A.; Wilk, A.; Garstecki, P.; Holyst, R. J. *Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25593.

(25) Gao, Y.; Kilfoil, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 078301.

(26) Ekani-Nkodo, A.; Fyngenson, D. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 021909.

(27) Wong, I.; Gardel, M.; Weeks, D. R. E.; Valentine, N.; Bausch, A.; Weitz, D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 178101.

(28) Cicerone, M.; Ediger, M. J. *Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7210.

(29) Berthier, L.; Barrat, J.-L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6228.

(30) Avery, R.; Ramsay, J. J. *Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 448.

(31) Kroon, M.; Vos, W.; Wegdam, G. *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 1962.

(32) Olphen, H. V. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*; Wiley: New York, 1977.

(33) Thompson, D. W.; Butterworth, J. T. J. *Colloid. Interface Sci.* **1992**, *236*, 236.

(34) Zhao, H.; Bhattacharjee, S.; Chow, R.; Wallace, D.; Masliyah, J. H.; Xu, Z. *Langmuir* **2008**, *24*, 12899.

(35) The term “gelation” is used in this paper to describe the macroscopic dynamical arrest of the structure.

(36) Waigh, T. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 685.

(37) Axelrod, D.; Koppel, E.; Schlessinger, J.; Nelson, E. L.; Webb, W. W. *BioPhys. J.* **1976**, *16*, 1055.

Table 1. Summary of Fluorescent Probe Particles Used^a

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

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

recorded. Adapting a previously proposed configuration,³⁸ we

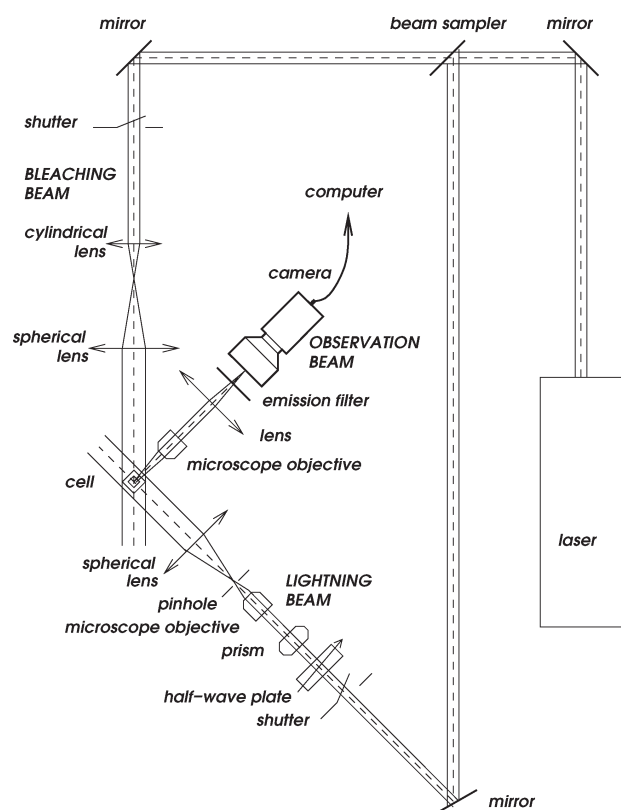


Figure 1. FRAP setup (see text for details).

image here the imprinted photobleaching pattern as a function of time.

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

on a vibration-damping table, while photobleaching and illuminating beamlines are controlled by computer-driven shutters.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

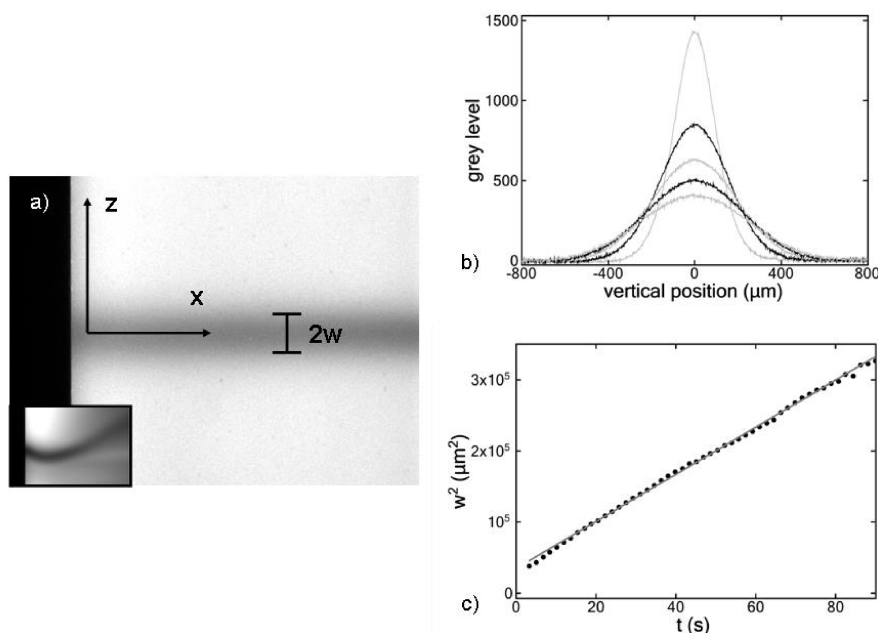


Figure 2. Evolution of a photobleached slab of solution. (a) Typical image of the photobleached sheet (inset: sheet distortion in the presence of thermal convection). (b) Fluorescence intensity profiles of fluorescein solution photobleached at $t = 0$, after various elapsed times (from 3 to 64 s). (c)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

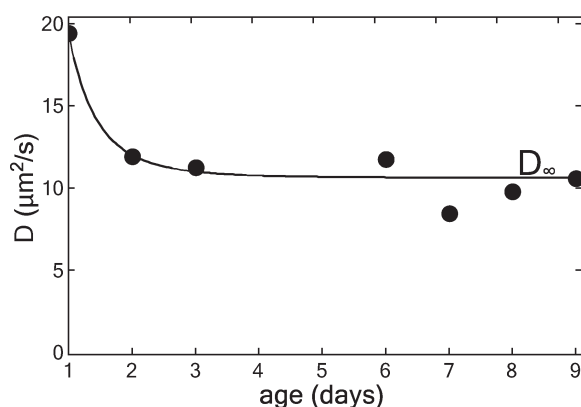


Figure 3. Typical time evolution of the diffusion coefficient of colloidal probe in laponite suspension (25 nm diameter colloids [see Table 1] in $c = 1$ wt % laponite [nominal concentration]). The rather short gelation time measured for this low laponite concentration is probably due to the presence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

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

In the present paper, we therefore choose to concentrate on the behavior of the system past the initial evolution of the diffusion

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

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

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

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

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

(40) Kroon, M.; Wegdam, G.; Spirk, R. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 6541.

(41) Cocard, S.; Nicolai, T.; Tassin, J. J. *Rheol.* **2000**, *44*, 585.

(42) Nicolai, T.; Cocard, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 51.

(43) Ramsay, J. J. *Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 441.

(44) Mourchid, A.; Levitz, P.; *Phys. Rev. E*, vol. 57, p. R4887, **1998**.

(45) Rosta, L.; H. von Gunten, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 134, p. 397, **1990**.

(46) Bonn, D.; Kellay, H.; Tanaka, H.; Wegdam, G.; Meunier, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 7534.

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

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

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

suspension titrimetry is described in detail in ref 44: it consists in dissolving Laponite at low pH before analyzing the concentration of dissolved Mg^{2+} by using compleximetric titrations.⁴⁷ Starting with the effect of water absorption by Laponite powder, we note, comparing actual (c) and nominal (c_n) Laponite concentrations, that the undried clay retains 13% of water (protocol (1), Table 2). This value is fully consistent with available results for water adsorption isotherms⁴⁸ showing that, in standard conditions of temperature and humidity, Laponite adsorbs about 15% of water. The powder drying procedure indeed removes a significant part of the retained water but still shows a lower Laponite concentration ($c < c_n$, protocol (3), Table 2) associated with the remaining 5% water content, presumably due in part to water readsorption outside the oven. Finally, the effect of suspension filtering on the final laponite content is assessed by comparing protocols (1,2) or (3,4) in Table 2; overall it shows that about 7% of the initial amount is lost in the process, a value again consistent with the literature where the effect of different filter sizes on light scattering measurements have been reported.⁴⁵

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

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

Probe Size Dependence of Diffusion in Laponite

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

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

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

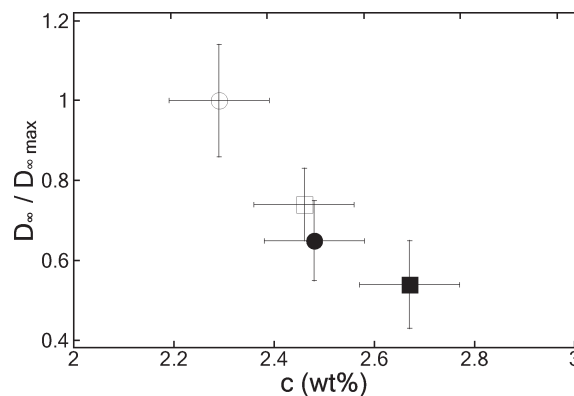


Figure 4. Diffusion coefficient of 37 nm diameter colloids as a function of the measured concentration of Laponite elaborated with different operating procedures (see text). The nominal concentration of Laponite is $c_n = 2.9$ wt % in the four cases.

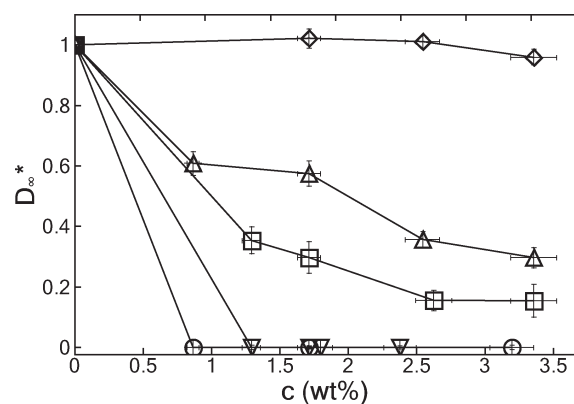


Figure 5. Evolution of the normalized diffusion coefficient, $D^* = D_{\infty}(c)/D_0$, of colloidal tracers in Laponite, as a function of the concentration of laponite for various tracer sizes: ($\diamond$) 1 nm fluorescein molecules; (Δ) 25 nm diameter colloids; ($\square$) 37 nm diameter colloids; (∇) 65 nm diameter colloids; ($\circ$) 100 nm diameter colloids.

structure and capture some additional information on the local dynamical properties in this soft glassy material. Tracer characteristics were, for instance, theoretically predicted²⁹ to dictate the way the tracer couples to the soft glass, thus affecting the effective temperature it probes. We therefore more specifically focus here on the role of the probed length scale, say σ in the Stokes–Einstein relationship in eq 1, on the measured diffusion coefficient D_{∞} . As already noted, in a simple liquid, the product ($D\sigma$) should be constant (eq 1), whereas it is expected to vary in a glassy system if the size of the tracer approaches a characteristic length of the colloidal suspension.^{27,28,36}

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

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

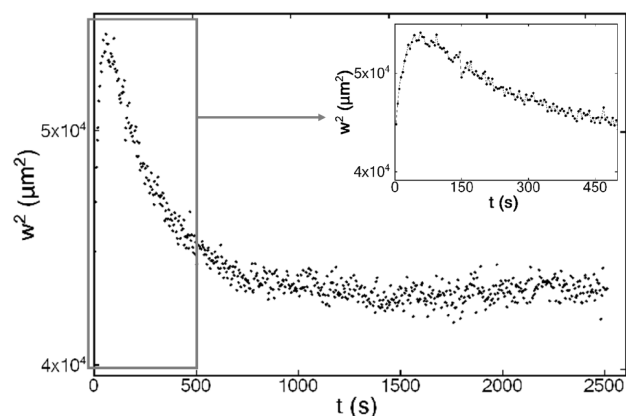


Figure 6. Nonmonotonic evolution of the photobleached stripe width for a batch of bidisperse fluorescent colloids provided by Kisker in a Laponite glass of concentration 2.4 wt %. The inset shows the short time evolution of the waist diameter.

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

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

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

Hindered Diffusion in the Laponite Network. From the reported change of D_{∞}^* with size, it can be immediately inferred that a structural length around a few tens of nanometers does exist in the Laponite glass. The exact structure of this material is still

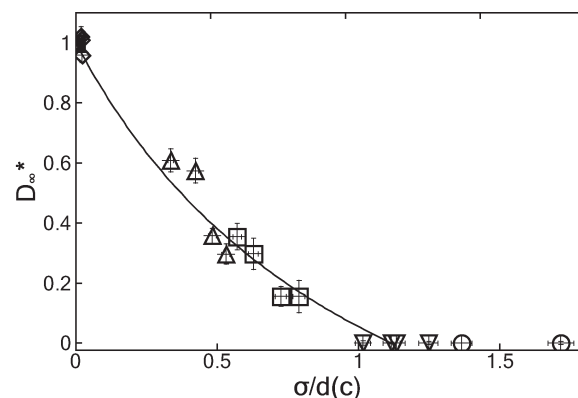


Figure 7. Normalized diffusion coefficient D_{∞}^* as a function of the ratio between the probe size σ and the disk-to-disk distance $d(c)$ (see text): ($\diamond$) 1 nm fluorescein molecules; (Δ) 25 nm diameter colloids; ($\square$) 37 nm diameter colloids; (∇) 65 nm diameter colloids; ($\circ$) 100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

under discussion, but this characteristic length should be related in some manner to the average disk-to-disk distance d .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Of course, such an expansion is expected to break down as the size of the probe reaches a fraction of the interparticle distance, $\sigma \sim d$; this is the dense regime. For laponite disks with diameter of 30 nm, this also corresponds to the situation where the probe size is of the same order as the laponite disk size. In this limit, the probe's motion is strongly confined between the disks of the Laponite network, and the hydrodynamic interactions are strongly screened. However, one may note that, in this regime, probe diffusion should mainly involve motion of the beads parallel to the laponite disks, at a distance to the disk fixed by a fraction of d (since motion perpendicular to the disks is even more strongly hindered⁵⁰). Under a drastic simplification, we accordingly propose to reduce the probe diffusive dynamics to this elementary process, i.e., involving motion parallel to laponite disks.

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

$$\frac{D_{||}}{D_0} = \frac{1}{\frac{2}{1-C^2} - 1} \quad (5)$$

with C being a numerical constant ($C = 9/8$ for diffusion between two infinite rigid walls). This equation was shown to provide a good approximation for the diffusion processes down to strong confinement.⁵³ Here a limit is also provided by the condition

$\sigma < d/C$. For larger d , a vanishing diffusion coefficient is expected. This expression should be merely considered as an interpolation between a strongly hindered regime, with $\sigma \sim d$ and $D \rightarrow 0$, and the dilute regime, with $\sigma \ll d$, in which the diffusion coefficients expands in σ/d along eq 4.

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

Let us conclude this section with a few remarks:

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

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

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

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

Conclusion

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

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

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

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

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

(54) Brochard-Wyart, F.; de Gennes, P. G. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *1*, 93.

which corresponds to the typical distance between the disk of clay constituting the soft glass skeleton. Far below this value, the nanospheres migrate in the solvent showing little interaction with the Laponite, and their diffusion coefficient is the same as in pure solvent. Far above this value, the motion of the nanospheres is strongly hindered by the network of Laponite platelets, and their diffusion coefficient is seen to vanish. In between, increasing the probe size leads to a gradual increase of the hindrance of diffusive motion by Laponite platelets from free solvent diffusion down to experimentally undetectable motion. The diffusion coefficient measured for various probe sizes and Laponite concentrations are shown to be well accounted for when considering only a dependency on probe size to disk-to-disk distance ratio. This

simple dependence promotes the picture of a homogeneous glass structure characterized by a well-defined interparticle distance, and indicates that the hindered diffusion originates in the hydrodynamic interaction between the probe and the Laponite glass structure. In particular, it shows that, in such a situation, the relationship between diffusivity and probe size results from the heterogeneous nature of the soft glass at the scale of the probe, which can be accounted for by a scale-dependent viscosity in line with results for polymers.⁵⁴

Acknowledgment. We thank Jean-Louis Barrat for many interesting discussions and suggestions. We acknowledge support from the ANR, through the program “ANR Blanche” (Sllodyd).

Chapitre 6

Influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides

*Financement : Lafarge Centre de Recherche (responsable scientifique : Jean Colombani)
et Région Rhône-Alpes (responsable scientifique : Stella Ramos-Canut)*

6.1 Présentation de l'étude

Après la disparition du groupe “transition de comportement des fluides supercritiques”, l'intégration dans l'équipe “liquides aux interfaces” m'a conduit, tout en restant dans la même thématique, à réorienter mon travail dans deux directions distinctes mais complémentaires. La première d'entre elles, très fondamentale, a été présentée au chapitre précédent. La seconde correspond à une problématique industrielle et s'effectue dans le cadre d'un contrat de collaboration entre le laboratoire et la société Lafarge Centre de Recherche (LCR). Il renvoie à une préoccupation très concrète de la branche plâtre du groupe Lafarge. Ce matériau, constitué, à quelques adjuvants près, exclusivement de cristaux micrométriques de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) enchevêtrés (cf. figure 6.2 gauche), présente une tendance au fluage (déformation plastique à temps long sous faible contrainte) beaucoup plus prononcée en milieu humide —pour une humidité relative $\text{HR} > 90\%$ — qu'en atmosphère sèche. Ceci conduit par exemple au fléchissement sous leur propre poids à court terme de plaques de plâtre horizontales, sous des climats chauds et humides (cf. figure 6.1). Malgré l'histoire multimillénaire de ce matériau céramique, l'origine de ce phénomène reste inconnue. Si certains adjuvants permettent de limiter cette défaillance, leur mode d'action n'est pas encore compris.

Lorsque les chercheurs du LCR étaient venus trouver le laboratoire, l'hypothèse qu'ils souhaitaient vérifier expérimentalement était la suivante. Selon Chappuis (1999), le contact entre les cristaux de gypse est constitué d'un film d'eau confiné d'épaisseur nanométrique. En atmosphère très humide, ces films d'eau intercrystallins ont une épaisseur maximale (~ 10 nm) et des ménisques aqueux relient les microcristaux adjacents. L'application d'une charge au matériau conduit à l'existence de contraintes locales aux contacts entre cristaux, qui se transmettent via le film liquide. La composante parallèle à l'interface de cette contrainte pourrait provoquer le glissement d'un cristal par rapport à l'autre par cisaillement (Gartner, 2009), et la combinaison de tels déplacements de matière microscopiques conduirait au fluage macroscopique. Ce glissement aux interfaces a déjà permis de proposer une explication à la non-linéarité de la courbe de traction du plâtre pris et à sa plasticité en atmosphère très



FIG. 6.1 – Photographie de plaques de plâtre en climat très humide ayant commencé à fluer sous leur propre poids (photo Lafarge).

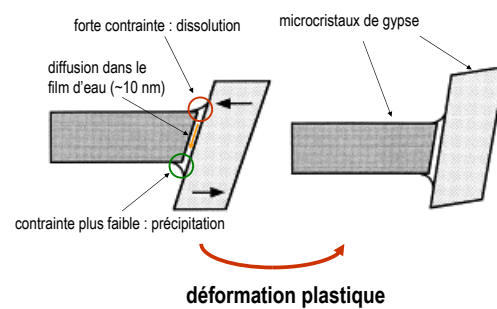
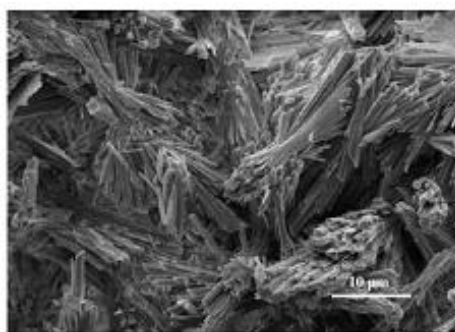


FIG. 6.2 – Gauche : Microstructure d'un échantillon de plâtre pris observé par Microscopie Electronique à Balayage (d'après Sâadaoui *et al.* (2005)). Droite : Mécanisme microscopique de fluage par dissolution sous contrainte (d'après Chappuis (1999)).

humide (Gartner, 2009).

Une étudiante avait alors été recrutée pour réaliser un post-doctorat sur ce sujet (Carole Devaux). Elle avait mené à bien des expériences de Microscopie à Force Atomique et de sédimentation de cristaux en cours de précipitation. Mais ce travail avait conduit à ne pas retenir l'hypothèse de départ, pour la raison principale que les échelles de temps ne correspondent pas. Le glissement intercristallin est un phénomène rapide et ne peut donc expliquer à lui seul un comportement aussi lent que le fluage.

Lors des discussions, une autre hypothèse s'est alors révélée prometteuse. Les contraintes locales apparaissant suite à l'application d'une charge ont une composante parallèle à l'interface inter-cristalline, mais aussi normale à celle-ci. Cette composante perpendiculaire induit une modification locale du potentiel chimique du minéral, comme toute modification de variable intensive. Afin de conserver l'égalité des potentiels chimiques du solide et du liquide, le potentiel chimique de ce dernier doit donc augmenter. Dans une solution aqueuse considérée comme idéale, celui-ci est de la forme $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, μ_0 étant le potentiel standard, R la constante des gaz parfaits, T la température et a l'activité de la solution, qu'on peut assimiler ici à sa concentration, celle-ci restant toujours faible. L'augmentation du potentiel chimique d'équilibre entraîne donc un accroissement de la concentration d'équilibre, c'est-à-dire de la solubilité, donc une dissolution locale. Les espèces dissoutes diffusent dans les films intercristallins ou les ménisques et précipitent dans les zones non contraintes où la solubilité reprend sa valeur initiale. Ce déplacement de matière microscopique serait la cause du fluage macroscopique (cf. figure 6.2 droite). On parle de "fluage par dissolution sous contrainte". Il faut mentionner que ce phénomène joue un rôle de premier plan en géologie, car il constitue un des mécanismes de déformation de la croûte terrestre, et contribue à la diagenèse (transformation des sédiments en roches sédimentaires) (Renard and Dysthe, 2003).

6.2 Approche

La validation de cette hypothèse nécessite de corrélérer des expériences macroscopiques à un comportement microscopique. Aussi l'originalité de notre approche a été d'étudier le phénomène de fluage par dissolution sous contrainte à toutes les échelles pertinentes :

- au niveau microscopique, nous mesurons les paramètres thermodynamiques caractéristiques du phénomène —à part le coefficient de précipitation— que sont la solubilité (grandeur d'équilibre) et les coefficients de diffusion et de dissolution du gypse dans l'eau (coefficients cinétiques). Les mesures sont réalisées en observant par interférométrie holographique la dissolution d'un monocristal de gypse dans de l'eau au repos. Nous cherchons d'une part à mettre en évidence l'influence de l'application d'une contrainte sur la solubilité et la vitesse de dissolution. Nous voulons d'autre part identifier les modifications éventuelles induites par la présence dans l'eau d'additifs jouant un rôle connu dans le ralentissement du fluage en milieu humide.
- au niveau macroscopique, une étude du fluage par dissolution sous contrainte ne peut se faire sans essais mécaniques. Nous réalisons au sein de Lafarge Centre de Recherche des essais de fluage en flexion sur des barreaux de plâtre immergés dans l'eau saturée en gypse dissous, afin de nous trouver dans les mêmes conditions que dans les deux autres types d'expériences. Nous nous concentrons, comme pour l'étude holographique, sur l'influence de l'application d'une contrainte et sur la diminution du fluage induite par certains additifs, que nous corrélons aux mesures précédentes.
- enfin, au niveau nanométrique, nous observons l'évolution topologique d'une surface de gypse clivée en cours de dissolution par Microscopie à Force Atomique afin de com-

prendre l'origine atomique des variations des coefficients phénoménologiques de la dissolution. Ceci nécessite l'utilisation d'une cellule à écoulement afin de garantir un champ de concentration stationnaire lors de l'étude. Comme dans les cas précédents, nous tentons de quantifier l'influence de l'application d'une contrainte uniaxiale au cristal et celle de l'adjonction d'additifs dans l'eau sur les mécanismes atomiques en oeuvre lors de la dissolution. Dans les deux cas, les observables sont les directions cristallines et les vitesses des marches atomiques à l'origine de l'enlèvement de matière.

Notre premier objectif est de valider l'hypothèse attribuant à la dissolution sous contrainte l'origine du fluage du plâtre en milieu humide. Mais, comme on peut le voir, notre but, dans un deuxième temps, est d'être capable d'expliquer les différences de cinétique d'expériences de fluage réalisées dans des conditions différentes (contrainte, additifs) par la variation de grandeurs microscopiques, elle-même explicable par la modification de mécanismes atomiques. Ceci permettrait d'avoir une vue d'ensemble des mécanismes actifs aux différentes échelles et des interactions entre ces échelles.

6.3 Mesure des coefficients cinétiques de la dissolution

6.3.1 Expériences holographiques

Nous allons d'abord nous attarder sur la partie du projet qui concerne la mesure des coefficients thermodynamiques pertinents pour le fluage par dissolution sous contrainte. Selon notre hypothèse de travail, le fluage en milieu humide serait une conséquence de l'augmentation de solubilité du gypse dans l'eau sous l'effet d'une mise sous contrainte du cristal. Le mode d'action des adjuvants luttant contre ce fluage n'est pas connu. Ceux-ci sont ajoutés en très faible quantité au plâtre, ce qui nous a conduit à faire la conjecture suivante. Leur concentration est trop faible pour avoir une influence sur la solubilité du gypse dans l'eau (cf. paragraphe 6.4). Elle est par contre suffisante pour tapisser entièrement l'interface cristal-eau, et éventuellement ralentir par ce biais la mise en solution du gypse, en d'autres termes faire chûter le coefficient de dissolution du gypse dans l'eau. Afin d'accéder à ce paramètre aisément, et tester cette conjecture, nous avons adapté le banc d'interférométrie holographique du laboratoire à une telle mesure. La méthode utilisée est expliquée en détail dans l'article présenté à la dernière section de ce chapitre.

De façon résumée, elle consiste à introduire dans un récipient d'eau pure un monocristal de gypse. La technique interférométrique permet de mesurer en temps réel le champ de concentration bidimensionnel au-dessus du cristal pendant sa dissolution (voir la figure 2 de l'article reproduit à la section suivante). Grâce à l'évolution de celui-ci, on peut remonter à la solubilité du gypse dans l'eau, à son coefficient de dissolution dans l'eau et au coefficient de diffusion des espèces dissoutes dans l'eau. Nous avons choisi cette technique car elle présente deux avantages exceptionnels pour la mesure des coefficients de dissolution. Dans toutes les techniques d'étude de la dissolution classique, le solide est introduit dans une solution agitée. La convection du fluide permet d'accélérer la dissolution et de garantir une concentration homogène dans le récipient. Celle-ci est mesurée en un endroit du récipient (par dosage, conductimétrie, spectroscopie, ...) et on déduit de son accroissement la quantité de matière dissoute, et donc le flux de dissolution. Cette méthodologie présente deux inconvénients. D'abord le flux de dissolution dépend non seulement de la vitesse de la réaction chimique à la surface du solide, mais aussi de l'intensité de la convection dans le fluide. Plus l'agitation est intense, plus la dissolution est rapide. D'autre part, la concentration est mesurée loin de la surface réactive. Aussi la concentration à proximité de celle-ci, qui décide de la vitesse de dissolution, n'est jamais connue. L'interférométrie holographique n'a aucun de ces

deux inconvénients. En effet les expériences se font dans l'eau au repos, donc aucune contribution convective ne vient influencer sur le flux de dissolution et on accède ainsi directement à la cinétique de la réaction chimique. D'autre part, on est apte à mesurer la concentration en tout point du liquide, en particulier à l'interface, et on peut donc relier directement le flux de dissolution à la sous-saturation.

Alors que la valeur de la solubilité que nous trouvons correspond parfaitement à ce qui est connu, nous trouvons pour le coefficient de dissolution une valeur plus faible de près de deux ordres de grandeur par rapport à la mesure la plus récente, et certainement la plus fiable, qu'on peut trouver dans la littérature (Jeschke *et al.*, 2001). Or l'interférométrie holographique est une technique d'étude de la dissolution assez peu conventionnelle. Aussi, pour valider notre méthode et asseoir les résultats obtenus par la suite en ce qui concerne l'influence des additifs sur la cinétique de dissolution, nous avons tâché de comprendre pourquoi nos résultats différaient de ceux obtenus par des techniques de chimie standards.

6.3.2 Analyse des résultats de la littérature

Nous avons dans un premier temps collecté toutes les mesures de la littérature d'une façon que nous avons espérée proche de l'exhaustivité. Celles-ci sont issues majoritairement de la communauté des géochimistes, intéressés par ce phénomène pour l'étude de la météorisation du gypse ou de la formation du karst, mais aussi de celle de la science des sols, car le gypse est utilisé pour amender les sols agricoles, par celle des océanographes, qui s'en servent pour estimer les interactions entre sédiments et océan, ou par celle des chimistes étudiant la croissance cristalline. Cette collecte a nécessité l'homogénéisation des grandeurs et des unités utilisées, variant généralement d'une discipline à l'autre. Si l'on rassemble l'ensemble de ces résultats sur une courbe montrant l'évolution du taux de dissolution en fonction de la concentration, on constate qu'il n'existe aucune cohérence entre eux. Si toutes les courbes tombent bien entendu à zéro quand la concentration atteint la solubilité du gypse dans l'eau, la pente des courbes, liée au coefficient de dissolution, varie de plus d'un ordre de grandeur d'une expérience à l'autre (cf. figure 6.3).

Pour comprendre l'origine de cette variation, il faut se pencher sur la méthodologie généralement utilisée dans la littérature. De la poudre de gypse est versée dans un récipient d'eau agitée et l'évolution de la concentration c due à la dissolution est suivie par conductimétrie par exemple (les autres méthodes sont des variantes de cette procédure). Le taux de dissolution est alors tout simplement $R = (V/S)(dc/dt)$, V étant le volume d'eau, S la surface réactive et t le temps. Comme on le voit, ce taux découle d'une double origine, chimique et hydrodynamique. Un fluide en écoulement à proximité d'un solide développe une couche limite hydrodynamique, dans laquelle la vitesse croît de zéro à la paroi (en condition de non glissement) à sa valeur nominale dans le liquide. Parallèlement, il développe une couche limite diffusionnelle, beaucoup plus petite, dans laquelle la concentration varie de sa valeur à la surface à sa valeur "bulk" (Guyon *et al.*, 2001). Le transport dans cette couche est diffusionnel. Si le taux de dissolution expérimental dépend de la cinétique de la réaction chimique, il dépend aussi de la vitesse du transport de matière dans la couche limite. Le phénomène le plus lent gouverne la cinétique de l'ensemble. Des matériaux comme le quartz, dont la dissolution est extrêmement lente, sont dits pilotés par la surface, car le temps de transport est négligeable et l'on accède directement au taux de réaction chimique. Au contraire, des matériaux comme le sel de cuisine, par exemple, se dissolvent très rapidement et sont dits pilotés par le transport ; le temps de réaction est négligeable et on ne mesure que le temps de diffusion. Des minéraux comme le gypse ou la calcite sont dits à cinétique mixte, les temps caractéristiques des deux phénomènes étant comparables.

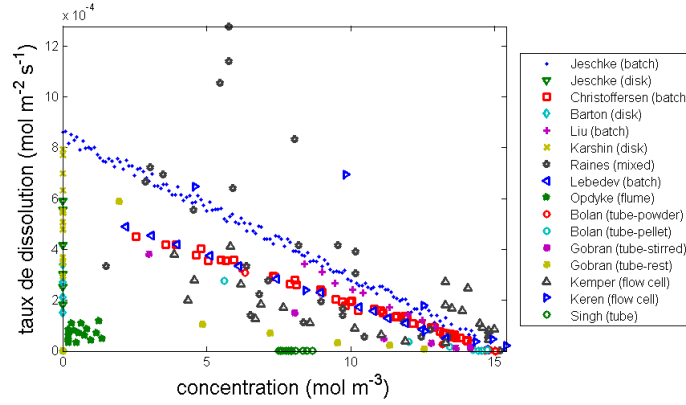


FIG. 6.3 – Taux de dissolution du gypse dans l’eau en fonction de la concentration en calcium mesuré dans des conditions expérimentales variées. Batch : réacteur, disk : disque tournant, mixed : disque tournant dans un écoulement, flume : canal, tube : tube à essai, flow cell : cellule à écoulement (Jeschke *et al.*, 2001; Christoffersen and Christoffersen, 1976; Barton and Wilde, 1971; Liu and Nancollas, 1971; Karshin and Grygorian, 1970; Raines and Dewers, 1997; Lebedev and Lekov, 1990; Opdyke *et al.*, 1987; Bolan *et al.*, 1991; Gobran and Miyamoto, 1985; Kemper *et al.*, 1975; Singh and Bajwa, 1990).

Afin d’éliminer la contribution hydrodynamique des taux de dissolution de la littérature, pour accéder à la cinétique de la réaction chimique pure, nous avons appliqué la loi de conservation de la matière entre le haut et le bas de la couche limite diffusionnelle, ce qui nous a permis d’obtenir une expression analytique de la pente des courbes de dissolution $R(c)$ de la figure 6.3 :

$$dR/dc = -\frac{1}{\left(\frac{sc_{\text{sat}}}{s_r k_s} + \frac{\delta}{D}\right)} \quad (6.1)$$

s et s_r étant respectivement la surface externe de la couche limite et la surface réactive, δ l’épaisseur de la couche limite, c_{sat} la solubilité, D le coefficient de diffusion et k_s le coefficient de dissolution. Afin d’accéder à k_s , on voit que la connaissance de D , de $\xi = s_r/s$, le coefficient de rugosité, et de δ est requise. Le coefficient de diffusion D est mesuré lors des expériences holographiques (cf. section 6.6). Nous avons utilisé pour ξ la seule valeur que nous avons trouvée dans la littérature (Jeschke *et al.*, 2001). Mais ce choix ne devrait pas être critique, car les échantillons utilisés dans tous ces travaux sont issus du broyage de cristaux de gypse, et devraient présenter des coefficients de rugosité du même ordre de grandeur. Nous avons enfin entrepris d’analyser le dispositif expérimental de chaque expérience pour en estimer l’épaisseur de la couche limite diffusionnelle δ , en faisant l’approximation très simplificatrice d’un écoulement à proximité d’une surface plane semi-infinie. La figure 6.4 présente l’évolution de $-1/(dR/dc)$ en fonction de δ ¹. Cette évolution est linéaire, comme l’expression 6.1 le prévoit. Cette analyse permet donc d’expliquer quantitativement la dispersion des taux de dissolution expérimentaux découlant des différences de conditions hydrodynamiques des expériences, chacune sondant une valeur différente de l’épaisseur de la couche limite. Le coefficient de dissolution pure k_s peut se déduire de l’extrapolation de la droite jusqu’à son intersection avec l’axe des ordonnées. Celle-ci valant $c_{\text{sat}}/(\xi k_s)$, on peut en déduire $k_s = 7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, qui correspond tout-à-fait à la valeur obtenue par interférométrie holographique :

¹Pour certaines expériences (dR/dc) a dû être calculé simplement à partir d’un point expérimental et du point correspondant à la saturation.

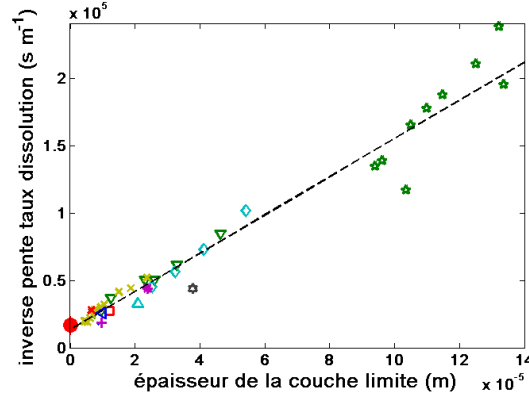


FIG. 6.4 – Inverse des pentes des droites de la figure 6.3 en fonction de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle pour chaque appareillage. Les symboles sont les mêmes que ceux de la figure 6.3. Le point rouge sur l'axe des ordonnées correspond à la mesure holographique.

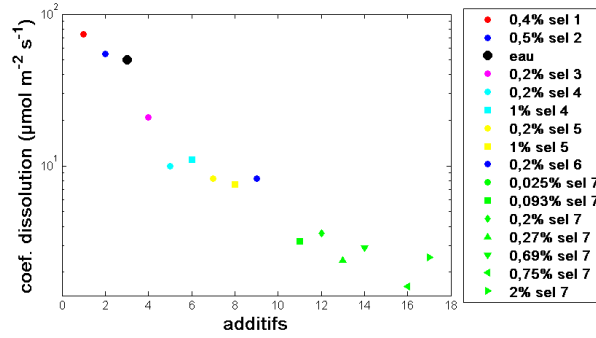


FIG. 6.5 – Coefficients de dissolution du gypse dans l'eau contenant divers additifs anti-fluage. Ceux-ci ne sont pas nommés pour des raisons de propriété industrielle.

$k_s = (5 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pour avoir une version graphique de cette adéquation, nous avons ajouté sur l'axe des ordonnées de la figure 6.4 la valeur de $c_{\text{sat}}/(\xi k_s)$ calculée avec notre valeur holographique de k_s , et l'on peut constater l'accord entre les résultats de la littérature correctement interprétés et les nôtres.

Notre méthode expérimentale se trouvant maintenant validée, nous avons dans un second temps testé l'influence de certains additifs anti-fluage sur le coefficient de dissolution. La figure 6.5 rassemble toutes nos mesures de coefficient de dissolution du gypse monocristallin clivé selon la face (010) dans des solutions aqueuses de différents sels utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Ces additifs ont souvent été découverts empiriquement mais ils ont la caractéristique commune d'être des complexants du calcium, donc susceptibles de s'adsorber à la surface du gypse. Plusieurs d'entre eux contiennent un groupement acide phosphonique. Ils sont classés sur la figure 6.5 par efficacité anti-dissolution et on voit que le coefficient de dissolution est divisée par 20 par rapport à l'eau pour l'adjuvant le plus efficace. Ces données sont exploitées au paragraphe suivant.

Afin de vérifier l'hypothèse donnant la dissolution sous contrainte comme responsable du fluage en atmosphère humide, il est indispensable de pouvoir tester expérimentalement les éventuelles variations de solubilité et de coefficient de dissolution provoquées par l'application

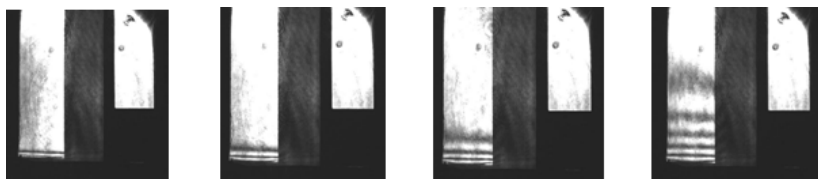


FIG. 6.6 – Interférogramme de la dissolution d’un monocristal de gypse (en bas à gauche) soumis à une contrainte horizontale de 5,4 MPa, 5, 36, 90 et 195 min. après le début de l’expérience. La contrainte est appliquée à l’aide d’un vernier de précision qui déplace le bloc métallique vertical au centre de l’image et comprime ainsi le cristal.

d’une contrainte au cristal immergé. Des expériences préliminaires sont actuellement en cours (cf. figure 6.6). Une fois celles-ci faites et la modification de c_{sat} et k_s par la contrainte clairement évaluée, nous mènerons de telles expériences en présence des additifs anti-fluage mentionnés plus haut, afin de voir de nouveau leur influence sur la dissolution.

6.4 Influence de la dissolution sur le fluage

Nous allons maintenant nous servir de ces adjuvants et de leur influence sur la dissolution du gypse comme d’un outil pour étudier notre hypothèse de travail et mettre à l’épreuve le lien dissolution-fluage. Pour cela, nous avons réalisé des essais de fluage en flexion 3 points sur des barrettes de plâtre de $20 \times 20 \times 180 \text{ mm}^3$. Afin de permettre une comparaison de ces mesures avec les expériences holographiques, certaines précautions ont été nécessaires :

- Le plâtre pris est obtenu par gâchage (mélange, agitation, moulage puis séchage) de l’hémihydrate de sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), obtenu par calcination du gypse, avec de l’eau. L’hémihydrate utilisé pour ces mesures a été fabriqué à partir du même gypse que celui des expériences holographiques (“fer de lance” de la carrière de Mazan dans le Vaucluse).
- Les résultats des mesures de dissolution (figure 6.5) se sont révélées indépendants de la concentration d’additif. En effet, l’inhibition de la réaction étant un effet de surface, il suffit d’un nombre suffisant de molécules pour couvrir la surface réactive du cristal, pour que l’effet maximum soit obtenu. Par contre, l’adjuvant agit sur la précipitation du gypse et sa concentration a des conséquences sur la microstructure du plâtre. Aussi les résultats des essais mécaniques dépendent de cette concentration. Dans ces conditions, nous avons choisi la concentration aboutissant à l’action anti-fluage la plus efficace.
- Les barrettes de plâtre sont immergées pendant les essais dans l’eau saturée en sulfate de calcium, afin que le fluage ne soit que la conséquence de la dissolution sous contrainte, et non de la dissolution simple, du plâtre pris dans l’eau.

Les résultats holographiques et mécaniques ont été reliés en traçant les mesures de fluage pour chaque additif pour le même temps et la même contrainte, en fonction du coefficient de dissolution du gypse dans l’eau contenant ces mêmes additifs. Comme on peut le constater sur la figure 6.7, une corrélation très forte existe entre les deux, la vitesse de déformation plastique varie de façon monotone avec le vitesse de dissolution. Il est ici important de noter que c’est une propriété hors équilibre, le coefficient de dissolution, qui pilote le déplacement de matière. La propriété d’équilibre correspondante, la solubilité du gypse dans les différentes solutions aqueuses d’adjuvant, a été mesurée indépendamment par Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICPAES) et ne dévie pratiquement pas de la solubilité dans l’eau pure

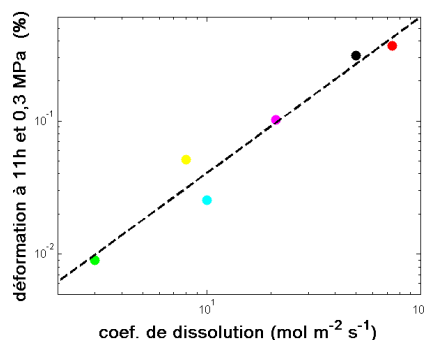


FIG. 6.7 – Déformation au bout de 11 h de barrettes de plâtre (gâché en présence d'un additif) soumises à une contrainte de flexion de 0,3 MPa et immergées dans une solution aqueuse saturée en gypse dissout, en fonction du coefficient de dissolution du gypse dans une solution aqueuse du même additif. Les additifs utilisés (et la couleur correspondante) sont ceux de la figure 6.5.

(2 g L⁻¹). On constate un écart à la linéarité pour deux points expérimentaux. L'origine de cet écart peut être dû au fait que les additifs ont un double effet sur les échantillons, puisqu'ils influent sur la microstructure lors de la prise, avant de ralentir la dissolution. Certaines microstructures peuvent ainsi se montrer plus propices à la dissolution sous contrainte et contre-balancer partiellement l'effet inhibiteur. Des mesures sont actuellement en cours, où l'adjuvant n'est ajouté que pendant les essais de flexion et non pendant le gâchage, pour éclaircir ce point.

S'il est encore un peu tôt pour affirmer que le fluage en milieu humide est une conséquence directe de la dissolution sous contrainte, l'influence de la dissolution sur cette propriété mécanique paraît maintenant indiscutable. Pour appuyer ce résultat, plusieurs vérifications expérimentales sont prévues. Nous allons réaliser les mêmes mesures chimiques et mécaniques dans un liquide dans lequel le gypse ne se dissout pas, pour vérifier l'absence à la fois de dissolution et de fluage, dans ces conditions. Nous allons également réaliser des expériences de fluage en atmosphère très humide (HR > 90%), et non plus en immersion, pour se rapprocher des conditions réelles d'exposition des plaques de plâtre. Parallèlement, il est maintenant envisageable d'élaborer un modèle du fluage, en renormalisant le comportement d'un contact inter cristallin, permettant de progresser sur la voie de la prédiction de la déformation plastique par fluage en milieu humide en fonction de la contrainte appliquée.

6.5 Morphologie de la surface du gypse en cours de dissolution

Notre projet, en commençant les études à l'échelle nanométrique, était d'identifier les mécanismes atomiques d'inhibition de la dissolution par les additifs anti-fluage. Mais ces études nous ont amenés dans d'autres directions et nous n'avons pas encore eu le temps d'atteindre notre objectif de départ, qui est en cours de réalisation.

Les mesures par AFM sont réalisées comme suit. Un morceau de monocristal fraîchement clivé est placé dans une cellule à écoulement. La réaction chimique a donc lieu en présence d'un flux laminaire, ce qui permet de garantir un champ de concentration stationnaire, à défaut d'uniforme, au-dessus du solide. Les images topographiques de la surface réalisées par AFM révèlent des piqûres d'attaque en forme de parallélogrammes, révélateurs de la structure monoclinique du gypse. L'enlèvement de matière pendant la dissolution se fait par

migration de marches cristallines, soit de marches isolées, soit des marches constituant les bords des piqûres d'attaque, comme on peut le constater sur la figure 6.8 gauche. La valeur du flux de dissolution étant une conséquence de la vitesse de progression des marches, nous avons d'abord mesuré celle-ci en fonction de la concentration en gypse dissous (sulfate de calcium)². La figure 6.8 droite reprend les vitesses des marches [100] et [001], qui forment les bords des piqûres d'attaque, des trois travaux existant dans la littérature sur le sujet (Bosbach and Rammensee, 1994; Hall and Cullen, 1996; Fan and Teng, 2007). Si on discerne une différence nette entre les marches rapides [100] (petits côtés des parallélogrammes sur la figure 6.8 gauche) et lentes [001] (grands côtés), explicable par la chimie de la surface des marches (Fan and Teng, 2007), la dispersion des résultats paraît très forte, et nous a laissé penser qu'un paramètre oublié pouvait influencer les résultats. Après avoir testé différentes grandeurs (hauteur des marches, débit dans la cellule à écoulement, type de pointe AFM, ...), il s'est avéré que le paramètre à l'origine d'une très forte variation, reproductible, de vitesse des marches, était la force d'appui de la pointe sur la surface. Nous travaillons en effet en mode contact, ce qui signifie que la pointe est maintenue par une boucle de régulation à une distance de la surface provoquant une force de répulsion constante. La figure 6.9 présente l'évolution de la vitesse des marches [001] (les plus lentes) en fonction de la force appliquée par la pointe sur la surface pour différentes sous-saturations de la solution aqueuse dans laquelle se dissout le gypse.

Afin d'obtenir des courbes fiables et reproductibles, de nombreuses précautions instrumentales se sont révélées indispensables. Parmi les plus importantes, il faut en citer deux. La mesure de la force d'appui est très sensible aux dérives thermiques et il est nécessaire de la recalibrer avant chaque image pour garantir une origine des forces exacte. Ensuite la vitesse de propagation des marches est très sensible à l'environnement immédiat de celles-ci (Bosbach and Rammensee, 1994). Une forte densité de marches en cours de dissolution induit une concentration près de la surface plus importante que désirée (la diffusion à travers la couche limite étant dans ce cas trop lente pour garantir une concentration stationnaire), donc une sous-saturation plus faible, ce qui conduit à un ralentissement des marches. Ainsi il est nécessaire de ne réaliser de mesures que sur des marches relativement isolées.

Sur la figure 6.9, on observe nettement une augmentation de la vitesse avec la force. Pour expliquer celle-ci, la première cause envisageable est simplement l'usure de la marche par la pointe, créant deux crans par arrachement de quelques motifs moléculaires. Si ce genre d'étude n'a jamais été faite pour le gypse, elle existe entre autre pour la calcite (Park *et al.*, 1996). La pointe AFM creuse alors progressivement un sillon dans la marche. Ce phénomène est observé pour des forces de l'ordre de la centaine de nN et la vitesse v présente une évolution rapide, correctement ajustée par une loi arrhéniennienne de type $v \sim \exp(V\sigma/(RT))$, V étant le volume molaire de la calcite et σ la contrainte créée par la pointe. Pour savoir si nous étions dans la même situation, nous avons mené à bien des expériences à des forces plus importantes que celles de la figure 6.9, dont un exemple est présenté figure 6.10 droite. On observe un comportement très différent de celui constaté figure 6.9, avec une croissance rapide de la vitesse avec la force, assez proche d'une loi d'Arrhénius. Les images topographiques de la surface lors de cette expérience nous apprennent également que la marche présente une brisure au niveau du segment balayé par la pointe lors de la mesure de la vitesse, ce qu'elle ne montre jamais à plus faible force (cf. figure 6.10 gauche).

Ne découlant pas d'une influence mécanique de la pointe, l'accroissement de la vitesse

²Pour mesurer cette vitesse avec précision, le balayage vertical (sur la figure 6.8 gauche) est arrêté, la pointe effectue donc des aller-retours sur un même segment, à une fréquence de 1 Hz. On réalise alors une image, dite spatio-temporelle, avec le balayage horizontal en abscisse et le temps en ordonnée. La vitesse de la marche est l'inverse de la pente de l'empreinte de la marche sur cette image.

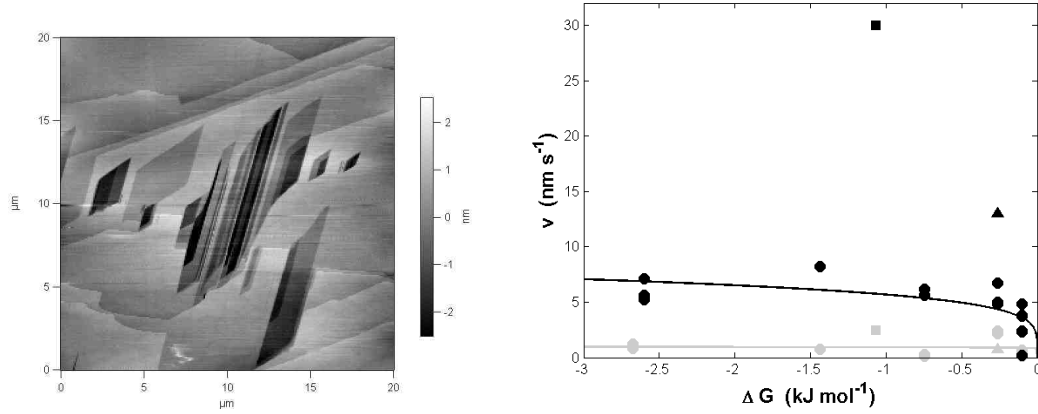


FIG. 6.8 – Gauche : Cliché AFM en mode contact de la surface d'un monocrystal de gypse en cours de dissolution. Droite : Evolution de la vitesse des marches en fonction de la sous-saturation Ω , exprimée par l'enthalpie libre $\Delta G = RT \ln \Omega$, pour les directions cristallines [100] (symboles noirs) et [001] (symboles gris), lors des expériences de Bosbach and Ramnensee (1994) [□], Hall and Cullen (1996) [△] et Fan and Teng (2007) [○]. Les courbes sont des ajustements des données par une fonction proportionnelle à $1 - \exp(\Delta G/(RT))$ (Fan and Teng, 2007).

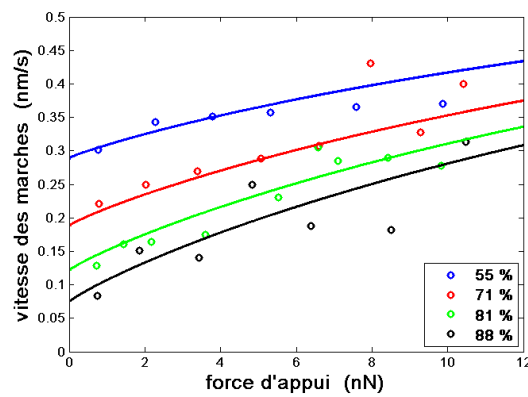


FIG. 6.9 – Evolution de la vitesse des marches [001] en fonction de la force d'appui de la pointe AFM pour différentes sous-saturations Ω ; les courbes sont des ajustements des points expérimentaux avec l'équation 6.2.

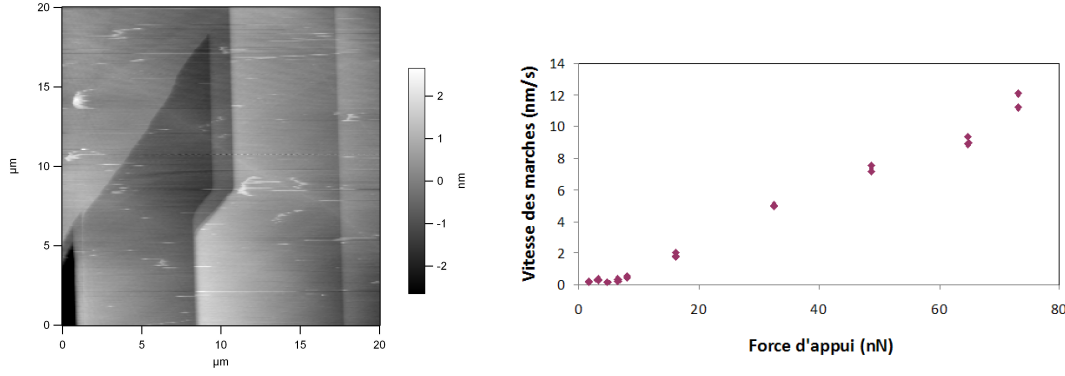


FIG. 6.10 – Gauche : Cliché AFM en mode contact de la surface d'un monocristal de gypse en cours de dissolution. Le décrochement observable sur la marche principale au centre est dû au passage aller-retour de la pointe le long d'une ligne horizontale perpendiculaire à la marche un grand nombre de fois. Droite : Evolution de la vitesse des marches [001] en fonction de la force d'appui de la pointe AFM pour des forces plus importantes que sur la figure 6.9 et une sous-saturation de 71%.

des marches semble donc être une simple conséquence de la mise sous contrainte du minéral. Il s'agirait en quelque sorte d'une observation atomique de la dissolution sous contrainte. Il faut bien entendu rester prudent. La configuration expérimentale est très différente de celle qu'on utilise habituellement pour la dissolution sous contrainte où tout le solide est soumis à une contrainte uniaxiale, uniforme et constante, appliquée loin de la zone d'observation. La contrainte est ici très locale, non uniforme et variable. Pour autant, nous avons tenté de voir si la dissolution sous contrainte pouvait permettre de comprendre la forme des courbes de la figure 6.9, jamais rencontrée d'habitude dans les études d'usure mécano-chimique. Nous avons pour cela appliqué les lois de la thermodynamique à notre situation. La présence de la contrainte appliquée nécessite de remplacer l'enthalpie libre, qui ne prend en compte que les forces de pression, par un nouveau potentiel thermodynamique incluant le travail W de la force appliquée par la pointe : $\Delta G^* = -A + W$, où A est l'affinité chimique, liée à la sous-saturation $\Omega = (c/c_{\text{sat}})^2$ par $A = -RT \ln \Omega$. Le travail de la force extérieure F est converti en énergie élastique dans le solide et il est de la forme $W = -aF^\alpha$, a étant un coefficient contenant le module d'Young du gypse et la surface de contact, et α un exposant dépendant de la géométrie (il vaut 2 pour un contact parfaitement plan, ou $5/3$ pour un contact de Hertz par exemple). Sans entrer dans le détail du développement, ceci permet d'obtenir une expression du flux de dissolution R . Comme celui-ci est une conséquence de la migration des marches, il est lié à la vitesse de celles-ci, et si on écrit $v \sim R$, on peut exprimer la variation de la vitesse des marches avec la force appliquée comme :

$$v = v_{\text{lim}} \left(1 - \left(\frac{c}{c_{\text{sat}}} \right)^2 \exp \left(-\frac{aF^\alpha}{RT} \right) \right) \quad (6.2)$$

Comme on peut le constater, la vitesse présente une valeur limite v_{lim} , liée au coefficient de dissolution, vers laquelle elle tend à grande force appliquée et forte sous-saturation.

On observe sur la figure 6.9 une bonne correspondance entre la courbe expérimentale $v(F)$ pour les marches [001] et leur ajustement par l'équation 6.2 ³. Si la dispersion des mesures de vitesse par AFM est grande, on retrouve clairement l'évolution prédite autant pour la concentration que pour la force appliquée.

³la forme exacte du contact étant inconnue et peut-être variable, α a été considéré comme un paramètre ajustable. On trouve une valeur proche de 1, dont l'origine n'est pas encore claire.

Afin d'appuyer ce résultat, deux expériences sont actuellement en cours :

- nous tentons de réaliser la même courbe pour les marches [100], opération plus délicate pour ces marches plus rapides.
- nous allons également réaliser des mesures de vitesse de marches lors de la dissolution par AFM, en appliquant parallèlement une contrainte uniaxiale au cristal, comme lors des expériences holographiques. Nous pourrons alors comparer l'évolution de cette vitesse avec la contrainte extérieure et uniforme imposée au cristal, à l'évolution de celle-ci avec la contrainte, locale et transitoire, imposée par la pointe.

Comme lors de l'étude bibliographique des techniques de mesure du coefficient de dissolution (cf. section 6.3), ce travail nous a permis d'appuyer la validité de notre technique d'étude quantitative de la morphologie de la surface cristalline pendant la dissolution dans une solution aqueuse de gypse dissout, en comprenant là aussi l'origine précise de la non-reproductibilité apparente des expériences. L'étude de l'influence d'additif sur cette morphologie va pouvoir maintenant débiter de façon fiable.

6.6 Article dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Cette section contient un article, avant tout méthodologique, expliquant la procédure d'obtention de la solubilité et des coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau par holointerférométrie.

Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water

Jean Colombani *, Jacques Bert

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

Received 25 July 2006; accepted in revised form 15 January 2007; available online 20 January 2007

Abstract

We have performed holographic interferometry measurements of the dissolution of the (010) plane of a cleaved gypsum single crystal in pure water. These experiments have provided the value of the dissolution rate constant k of gypsum in water and the value of the interdiffusion coefficient D of its aqueous species in water. D is $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a value close to the theoretical value generally used in dissolution studies. k is $4 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. It directly characterizes the microscopic transfer rate at the solid–liquid interface, and is not an averaged value deduced from quantities measured far from the surface as in macroscopic dissolution experiments. It is found to be two times lower than the value obtained from macroscopic experiments.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Pressure Solution Creep (PSC) constitutes a major plastic strain process of immersed solids under low stress. A crystal wetted by a solvent (generally water) saturated by its components is at chemical equilibrium. But if that crystal is then submitted to an external stress, it experiences dissolution. This originates in the chemical potential change of the solid induced by the stress. The dissolved species then diffuse away from the high stress region and precipitate in a stress-free zone. This mechanism is known to play a chief role in the upper crust and contributes, for instance, to upper crust deformation and to the diagenesis of sedimentary rocks.

The study of PSC in gypsum is of double interest. First it controls the upper crust strength in numerous geological situations because of its high ductility (deMeer and Spiers, 1997). Additionally, PSC in gypsum also likely plays a role in the high ductility and low strength of set plaster, which is

essentially made of gypsum needles, in the presence of moisture (Chappuis, 1999).

To understand the mechanisms involved in PSC in gypsum, precise values of the involved quantitative parameters are needed. Among them, the diffusion coefficient and the dissolution rate constant are primordial. Furthermore, these values are also of interest in other fields. Wide areas of gypsum karsts exist worldwide. The instability of these karsts and their potential collapse enlightens the importance of understanding karst evolution and subsequently, the importance of knowing the precise values involved in the water–gypsum interaction (Jeschke et al., 2001). The presence of the dissolved species of gypsum in water influences the dissolution of minerals containing pollutants (especially in uranium mines). Hence the study of such contamination also necessitates values regarding gypsum dissolution (Kuechler et al., 2004). The existence of a large quantity of dissolved mineral may also alter the quality of the drinking water (Raines and Dewers, 1997). Lastly, knowledge of gypsum dissolution/precipitation behaviour is required in the oil and gas industry where gypsum is a common annoying “scale” mineral (Raju and Atkinson, 1990).

Surprisingly, no diffusion coefficient measurements of gypsum in water are available in the literature (Lobo and

* Corresponding author. Fax: +33 472 432 925.

E-mail address: Jean.Colombani@lpmcn.univ-lyon1.fr (J. Colombani).

Quaresma, 1989; Zaytsev and Aseyev, 1992). Recent studies of gypsum dissolution either estimate the interdiffusion coefficient of the aqueous components (Raines and Dewers, 1997) or make use of a numerical value computed in 1971 (Barton and Wilde, 1971) with a Nernst–Hartley equation from the tracer diffusivity of the ions (Jeschke et al., 2001). Classical dissolution measurements typically use rotating-disk setups, batch-experiments or column-experiments with powder or crystal samples. In these apparatuses, the concentration during dissolution is monitored by techniques such as titrimetry, conductimetry, atomic absorption spectroscopy, mass spectrometry or colorimetry. During these experiments, water is usually flowing and the overall measured concentration stems from a combination of diffusion, forced convection and dissolution. If empirical equations always enable one to describe the measurements, the link with pure phenomena is not straightforward and needs accurate knowledge of the surface morphology and of the transport properties of the system to be reliable (Jeschke and Dreybrodt, 2002a). To overcome these experimental limitations, we have carried out local, instead of global, experiments of gypsum dissolution in water with an alternative technique, holographic interferometry. This method allows simultaneous determination of the dissolution rate constant of gypsum in water at the dissolving interface and of the diffusion coefficient of its components in bulk water. The fundamental difference between our measurements and standard ones lies in the fact that we look directly at the surface behavior instead of deducing this behavior from quantities measured far from the surface.

2. EXPERIMENTS

Historically, real-time holographic interferometry has been recognized as a valuable tool in solution chemistry (Knox et al., 1967). One of its advantages is that defects along the optical path (except in the working cell) compensate between the two light expositions of the hologram (see below), thus requiring less demanding setups than classical interferometry devices (Colombani and Bert, *in press*). Fur-

thermore the observation of the two-dimensional concentration field in the liquid enables the identification of any non-diffusive fluxes (natural convection, gravitational instability, ...), thus providing a guarantee of the reliability of the measurements (Colombani et al., 1998).

Our setup is designed as follows (see Fig. 1). The beam of a Diode Pumped Solid State laser ($\lambda = 532$ nm wavelength) is divided into a reference beam and an object beam by a 50/50 beam splitter. The two beams cross a half-wave plate and a Glan–Taylor prism (vertically polarizing), which act as a polarizer/analyzer system controlling the intensity of the beam. The two beams are both expanded and spatially filtered by a microscope objective/pinhole/convergent lens set. A parallel plate installed on a rotating mount is inserted between the pinhole and the convergent lens of the reference beam. This device allows the removal of eventual parasitic fringes on the initial interferogram. The two beams interfere on the holographic plate, their polarization vectors being parallel and colinear to the plate. The entire setup is located on a vibration-damping structure.

Air motion in the laboratory causes a random change with time of the path length along the beams, creating parasitic vibrations of the fringes. To reduce this source of uncertainty, the entire optical table is covered with a closed shelter and the real-time optical data acquisition is performed in a contiguous room instead of in the laboratory.

The primary interest of holography lies in the fact that the interference pattern of the object and the reference beams contains the amplitude (as in classical photography) and the phase of the object beam. In this way, the amplitude and phase of the object at time t_0 are recorded on the hologram. Therefore, when both the object and the hologram (containing the memory of the object at time t_0) are enlightened at time t by the laser, the phase difference $\Delta\phi$ of the object between times t_0 and t are visualized through $N = \Delta\phi/(2\pi)$ interference fringes (interferograms). The interferograms are visualized and recorded with a Charge-Coupled Device camera, a monitor and image acquisition software.

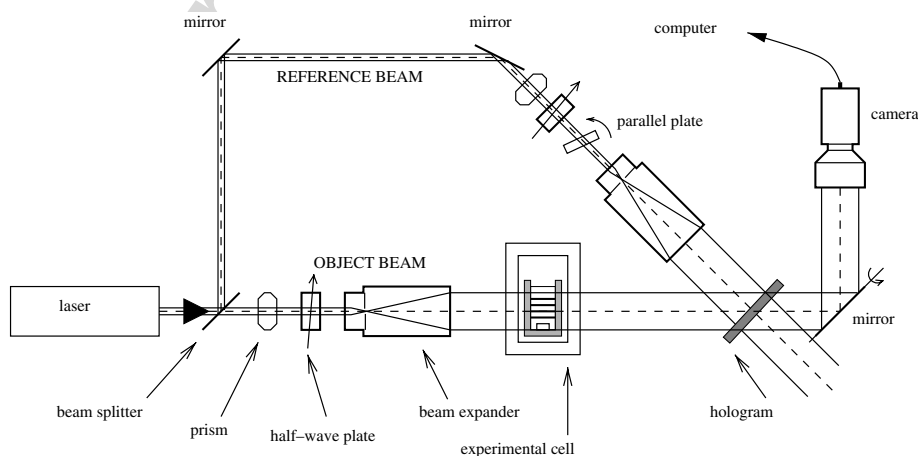


Fig. 1. Holographic setup: DPSS laser, beam splitter, Glan–Taylor prism, half-wave plate with adjustable polarization direction, beam expander comprising a microscope objective, a pinhole and a converging lens, thermostated optical cell, holographic plate, mirrors, parallel plate on a rotating mount, camera.

This device, thus, gives access to any evolution of the phase $\Delta\phi = 2\pi e\Delta n/\lambda$ (e path length in the optical cell) and consequently to any evolution of the refractive index Δn of the liquid (all other optical components being kept unchanged). Therefore, the change of solute molality $\Delta m = \Delta n/(\partial n/\partial m) = N\lambda/(e(\partial n/\partial m))$ in the solution can be registered ($\partial n/\partial m$ is the derivative of the index of refraction n of the solution with the solute molality m).

The crystal/solution system is located in an optical cell inside a copper structure with circulating thermostated water. The temperature of the water bath is regulated by a PID regulator, which probes the temperature with a platinum thermistor inserted into the copper structure. Indeed a temperature variation may be the source of a solubility, diffusivity and dissolution rate constant change. Therefore, constant temperature must be guaranteed (± 0.01 K in our experiments).

An experiment proceeds as follows: The optical cell is filled with ultrapure water. The liquid is left in the copper structure for a few hours in order to obtain a homogeneous temperature in the system. Subsequently, a reference hologram is taken. Then a cleaved gypsum single crystal ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) from the Mazan mine (Vaucluse, France) of rough dimensions $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ is introduced into the cell, this time being considered as the time origin of the reaction. Interferograms are then recorded periodically (see Fig. 2). The white homogeneous zone above the fringes in the first

interferogram is considered to be pure water (the inhomogeneous grey zone is a parasitic fringe). Indeed, no change of color is observable in this part of the cell compared to the reference hologram, so the phase has remained unchanged and we may infer that no discernible gypsum has migrated yet to this zone. Proceeding downwards, an initial black fringe is encountered, revealing a change of π in the phase of the transmitted beam, compared to the flat-colored zone just above. Hence, we can conclude that the solute molality has increased at this point until it has reached a value for which the resulting change of phase is π . This corresponds to a molality change $\Delta m = \lambda/(2e(\partial n/\partial m))$ (cf. above). The liquid just above the fringe has been identified as pure water, therefore the molality all along this fringe is merely $m = \Delta m$. The adjacent white fringe, immediately below, corresponds to a π change of the phase compared to the black fringe, and a 2π evolution compared to the flat-colored zone. The molality at this level is then $m = 2\Delta m$. The adjacent black fringe, just below, corresponds to a π change of the phase compared to the white fringe, and a 3π evolution compared to the flat-colored zone. The molality at this level is then $m = 3\Delta m$. The molality in the whole cell is then gradually reconstructed (see Fig. 3).

The limiting factor of the spatial resolution of the interferogram is the number of pixels in the camera sensor. The larger the pixel number, the smaller the area depicted by one pixel. The size of the chip of our camera is 752×582 pixels

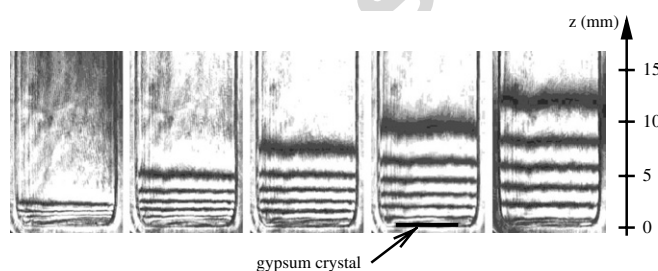


Fig. 2. Interferograms during the dissolution of a gypsum single crystal in pure water 9, 60, 120, 180 and 400 min. after the beginning of the experiment. A black bar indicates the position of the crystal in one of the interferograms.

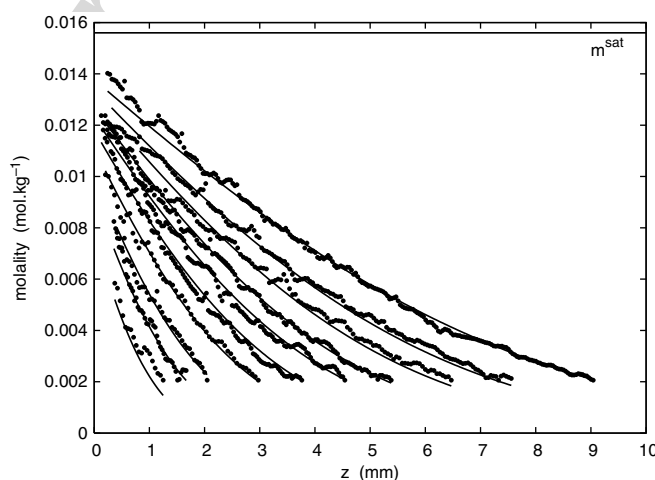
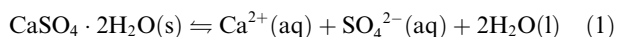


Fig. 3. Evolution of the molality with vertical position during the experiment of Fig. 2, 9, 20, 30, 60, 75, 105, 120, 180, 240 and 360 min. after the beginning of the experiment. Circles are for experimental points and lines for theoretical fit. The horizontal line is the solubility.

and our resolution 40 μm . This value is small enough to provide us with a correct discretization of the molality in the cell.

3. DATA ANALYSIS

The investigated chemical reaction can be written as:



It takes place at the lower end of our cell. Considering the symmetry of the experiment, it can be reduced to a one-dimensional diffusion problem along the vertical coordinate z . In the absence of other added salts, the two aqueous species are present at each z value with the same molality to preserve local electroneutrality. Therefore, $m_{\text{Ca}^{2+}}(z, t) = m_{\text{SO}_4^{2-}}(z, t)$, $m_{\text{Ca}^{2+}}(z, t)$ and $m_{\text{SO}_4^{2-}}(z, t)$ being the molalities of $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, respectively, at position z and time t . Our investigation method is solely sensitive to the change of

refractive index n , regardless of the species causing this change. In fact, both ions induce the modification of n , plus a possible contribution of ion pairs and impurities. Therefore, we experimentally access an effective molality of dissolved gypsum $m(z, t) \approx m_{\text{Ca}^{2+}}(z, t) = m_{\text{SO}_4^{2-}}(z, t)$.

To evaluate m along the vertical coordinate as a function of time, Fick's second law is used. If the diffusion coefficient is considered as constant in our molality range (see Section 4), this law reads:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_z = D \left(\frac{\partial^2 m}{\partial z^2}\right)_t \quad (2)$$

with D as the interdiffusion coefficient of the solution, and must be solved in space and time with the following boundary conditions (all the symbols used are summed up in Table 1):

Table 1
Description of the symbols used

Symbol	Quantity	Units
β	Geometrical constant (s_r/s)	
$\gamma_{\pm}$	Mean ionic activity coefficient	
$\gamma_{\pm}^{\text{sat}}$	Mean ionic activity coefficient at equilibrium	
$\Delta\phi$	Phase difference	
ΔD	Diffusion coefficient difference	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Δm	Molality difference	mol kg^{-3}
Δn	Refractive index difference	
ε	Thickness of a diffusion boundary layer	m
λ	Laser wavelength	m
ξ	Advancement variable	mol
ρ	Density of the solution	kg m^{-3}
Ω	Supersaturation	
A	Chemical affinity of dissolution	J mol^{-1}
a_X	Activity of species X	
a_X^{sat}	Activity of species X at equilibrium	
c	Molarity of aqueous calcium	mol m^{-3}
c_{eq}	Molarity of aqueous calcium at equilibrium	mol m^{-3}
D	Interdiffusion coefficient of the solution	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Path length in the optical cell	m
F	Flow rate	mol s^{-1}
J	Flux	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Dissolution rate constant	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_s	Empirical dissolution rate constant	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_t	Transport constant ($=Dc_{\text{eq}}/\varepsilon$)	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K_{sp}	Solubility product	
L	Height of water	m
m	Effective molality of dissolved gypsum	mol kg^{-1}
m^{sat}	Effective molality of dissolved gypsum at equilibrium	mol kg^{-1}
m_X	Molality of species X	mol kg^{-1}
m_X^{sat}	Molality of species X at equilibrium	mol kg^{-1}
n	Index of refraction	
N	Number of interference fringes	
$\mathcal{N}$	Numerical constant	
R	Gas constant	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mathcal{R}$	Overall flux	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
s	Area of the section perpendicular to mass transport	m^2
s_r	Area of the dissolving interface	m^2
T	Absolute temperature	K
t	Time	s
z	Vertical coordinate	m

- Mass balance at the dissolving interface implies the amount of gypsum leaving the solid and entering the liquid to being equal:

$$F_{\text{dissolution}}(0, t) = F_{\text{diffusion}}(0, t) \quad (3)$$

where F is the flow rate and the origin of coordinate is the geometric solid–liquid interface, considered as fixed (actually moving of less than one pixel in the course of a typical experiment).

The expression of the dissolution flow rate is:

$$F_{\text{dissolution}}(0, t) = \frac{d\xi}{dt} \quad (4)$$

with ξ the advancement variable (amount of transformed reagent). If we follow a transition states theory (Shiraki and Brantley, 1995), the rate of advancement $d\xi/dt$ takes the form:

$$\frac{d\xi}{dt} = ks_r a_{\text{sol}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{N}A}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

where k is the dissolution rate constant of gypsum in water, s_r is the total dissolving gypsum–water interface, a_{sol} is the activity of the reagent (conventionally taken as one for a solid), A is the chemical affinity of the reaction, R is the gas constant, T is the absolute temperature and $\mathcal{N}$ is a constant. The chemical affinity of dissolution, in other words the change of Gibbs free energy when gypsum changes its thermodynamic state from solid to dissolved, is $A = -RT \ln \Omega$. In this expression, Ω stands for the supersaturation:

$$\Omega = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{K_{\text{sp}}} \quad (6)$$

a_X is the activity of the subscripted aqueous species and K_{sp} is the solubility product of the reaction of Eq. (1).¹ The solubility product can be written as: $K_{\text{sp}} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{sat}} a_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{sat}} (a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})^2$, where a_X^{sat} represents the activity of the subscripted species at chemical equilibrium. As the solubility of gypsum is small, the activity of the solvent $a_{\text{H}_2\text{O}}$ is always considered to be equal to one. If we introduce the mean ionic activity coefficient $\gamma_{\pm}$, geometric mean of the two single ion activity coefficients, the supersaturation can be rewritten:

$$\Omega = \frac{\gamma_{\pm}^2 m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{(\gamma_{\pm}^{\text{sat}})^2 m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{sat}} m_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{sat}}} \quad (7)$$

m_X^{sat} is the molality of the aqueous component X at chemical equilibrium, and $\gamma_{\pm}^{\text{sat}}$ is the mean ionic activity coefficient at chemical equilibrium. Here we make the reasonable assumption that at all the ionic molalities achieved in our experiments, the ionic strength remains small enough so that the mean ionic activity coefficient does not depart from

its value in pure water. This term can thus be suppressed from the expression of Eq. (7).

In the absence of experimental or theoretical determination of the value of the constant $\mathcal{N}$ in Eq. (5), we have used the value successfully used for fitting calcite dissolution measurements (Rickard and Sjöberg, 1983; Shiraki and Brantley, 1995): $\mathcal{N} = 1/2$. This choice results in the dissolution flow rate at the solid–liquid interface:

$$F_{\text{dissolution}}(0, t) = ks_r \left(1 - \frac{\sqrt{m_{\text{Ca}^{2+}}(0, t) m_{\text{SO}_4^{2-}}(0, t)}}{\sqrt{m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{sat}} m_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{sat}}}} \right) \quad (8)$$

We will identify the geometric mean of the ionic molalities with our effective molality m . The geometric mean of the ionic solubilities is well known and will be written m^{sat} . Finally, the dissolution flow rate at the surface reduces to:

$$F_{\text{dissolution}}(0, t) = ks_r \left(1 - \frac{m(0, t)}{m^{\text{sat}}} \right) \quad (9)$$

The diffusion flow rate is linked to the diffusion flux at the dissolving interface $J_{\text{diffusion}}(0, t)$ merely through:

$$J_{\text{diffusion}}(0, t) = \frac{1}{s} F_{\text{dissolution}}(0, t) \quad (10)$$

where s is the cell section perpendicular to the mass transport. This flux derives readily from Fick's first law:

$$J_{\text{diffusion}}(0, t) = -D\rho \left(\frac{\partial m(0, t)}{\partial z} \right)_t \quad (11)$$

with ρ as the density of the solution. The introduction of Eq. (9)–(11) into Eq. (3) induces for the boundary condition at the lower end of the cell:

$$\left(\frac{\partial m(0, t)}{\partial z} \right)_t = -\frac{k\beta}{D\rho} \left(1 - \frac{m(0, t)}{m^{\text{sat}}} \right) \quad (12)$$

where we have introduced $\beta = s_r/s$.

- At the upper end of the cell (water–air meniscus), the boundary condition is merely written $J_{\text{diffusion}}(L, t) = 0$, L being the height of water in the cell.

To get a tractable analytical expression of $m(z, t)$, we make a further assumption concerning the geometry of our experiment. Our cell is high enough and the investigated time short enough to consider that gypsum diffuses in a semi-infinite medium. This hypothesis has been experimentally verified, paying attention to the fact that the highest molality fringe has not reached the top of the cell at the end of the measurement. The solution of Eq. (2) is in this case (Crank, 1975):

$$m(z, t) = m^{\text{sat}} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp\left[\frac{k\beta z}{D\rho m^{\text{sat}}} + \left(\frac{k\beta}{D\rho m^{\text{sat}}}\right)^2 Dt\right] \times \operatorname{erfc}\left[\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \frac{k\beta}{D\rho m^{\text{sat}}} \sqrt{Dt}\right] \right] \quad (13)$$

erfc is the complementary error function. The values of m^{sat} , D and k are obtained through a fit of our experimental

¹ Our standard state is characterized by a unit activity for pure gypsum (solid reagent) and pure water (solvent) at any temperature and pressure. For the aqueous species of the solute, it is a unit activity in a 1 mol kg^{−1} solution representing an infinitely dilute solution, for any temperature and pressure.

$m(z, t)$ curves with the above expression. The shift to the right of the molality curves (Fig. 3) can be viewed as a signature of diffusion, and the shift of the molality curves upward can be viewed as a signature of dissolution.

4. RESULTS

$\partial n/\partial m$ is a value of primary importance, but unfortunately no experimental determination is available. Therefore, we have carried out refractive index measurements with an Abbe refractometer in pure water and water where gypsum was dissolved until saturation at ambient temperature [$m^{\text{sat}} = 15 \text{ mmol kg}^{-1}$ corresponding to 2 g l^{-1} (Raju and Atkinson, 1990)]. These experiments were not far from the resolution limit of the apparatus. A $(0.019 \pm 0.007) \text{ kg mol}^{-1}$ value was found, which was used for the refractive index into molality conversion.

To guarantee the validity of the data analysis, Eq. (2) requires D to remain constant with molality. Unfortunately no experimental determination of D exists, and furthermore of the dependance of D on molality. To obtain an initial, crude idea of the variation ΔD of the diffusion coefficient of gypsum in water in the molality range Δm between pure water and saturated solution ($\Delta m = m^{\text{sat}} = 15 \text{ mmol kg}^{-1}$), we have collected the $\partial D/\partial m$ values of other calcium and sulfate salts in water (Lobo and Quaresma, 1989; Zaytsev and Aseyev, 1992) and computed their ΔD for the same molality range. The worst case is ZnSO_4 at low molality with $\Delta D/D \sim 20\%$. Evidently, no strict conclusion can be inferred for gypsum from that value, but a relatively weak dispersion of D in our experimental cell can be expected.

Precipitation and dissolution of minerals are known to be strongly influenced by the presence of impurities. To evaluate the purity of our single crystals, we carried out the Electron Probe Microanalysis of a sample of our material. No elements, other than the atoms constituting gypsum, have been detected with a concentration greater than 0.1%. The known impurities found in the gypsum of the Mazan mines, possibly present with a lower concentration, are dolomite rocks, quartz, anhydrite and celestite.

For the computation of $\beta = s_r/s$ used in Eq. (13), the cross-diffusional section area s is taken as the horizontal section of our optical cell ($s = 0.95 \text{ cm}^2$) and s_r is taken as the dissolving surface area of the single crystal ($s_r \approx 0.3 \text{ cm}^2$).

We have measured the pH of our solution at the end of the experiment and observe a pH of 5.7, which roughly corresponds to the pH of the $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ system stemming from the dissolution of the atmospheric CO_2 in water.

Seven measurements, all at 20.00°C , have been performed to check the reproducibility. The fit of the experimental points by the theoretical law of Eq. (13) brings a solubility $m^{\text{sat}} = 15.6 \text{ mmol kg}^{-1}$, which is very close to the expected value of 15 mmol kg^{-1} (Raju and Atkinson, 1990). This agreement validates our analysis procedure and particularly the chosen $\partial n/\partial m$ value. We find a diffusion coefficient $D = (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a value very close to the $0.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ value derived from Nernst–Hartley equation, generally used in dissolution studies (Barton and Wilde, 1971). We find a dissolution rate constant $k = (4 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The statistical uncertainty

is the standard error, computed from the seven measurements.

5. MIXED KINETICS

There has been a strong debate to clearly determine the nature and the kinetics of the slowest step of the dissolution process, controlling the kinetics. If mass transport in the liquid (proportional to the diffusion coefficient D) is slow compared to the chemical reaction at the solid surface (proportional to the dissolution rate constant k), ions are rapidly unbound from the solid but slowly transported away in the solution, hence the dissolution global kinetics is controlled by molecular diffusion. Conversely, if mass transport proceeds quickly compared to the reaction rate, the kinetics is controlled by the slow ion detachment from the mineral. Both macroscopic studies—rotating-disk, column-experiments (Raines and Dewers, 1997; Dewers and Raines, 2000; Dreybrodt and Gabrovsek, 2000; Jeschke et al., 2001)—and microscopic studies—atomic force microscopy (Bosbach and Rammensee, 1994; Hall and Culen, 1996)—have tried to address the question.

One of the reasons of the diversity of the available results lies in the fact that the balance between transport and reaction strongly depends on the geometry of the system and on the thermodynamic conditions. Jeschke et al. (2001) conclude with mixed kinetics, where both effects are of comparable magnitude, with the linear kinetics of Eq. (9) ($F_{\text{dissolution}} \sim m$, except very close to the saturation) for the dissolution. This conclusion is drawn from a combination of batch dissolution and rotating-disk experiments. Therefore, the authors make use of the formalism of these kinds of methods to evaluate the two phenomena: the dissolution velocity is evaluated by k_s , an empirical dissolution rate constant, and the diffusion velocity is evaluated by $k_t = Dc_{\text{eq}}/\varepsilon$, a transport constant (c_{eq} stands for the molarity of aqueous calcium at saturation and ε for the thickness of the diffusion boundary layer surrounding the crystal). The authors find $k_t = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ from batch experiments and $k_s = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ from both experiments (for $c/c_{\text{eq}} < 0.94$). These two values are so close that the mixed aspect of the dissolution kinetics is unambiguously assessed for this situation. Beyond the interest of this result, one can see that the selected evaluation quantities are strongly linked to the experimental methods.

Besides, Murphy et al. (1989) have proposed the ratio of the maximum diffusive and reactive flow rates $\alpha = D\rho m^{\text{sat}}/(\beta kL)$ to be a dimensionless number used to discriminate between transport-controlled and reaction-controlled dissolution. This number has a more universal impact, with no quantity intrinsic to the chosen experiments (like ε above). Pure transport control corresponds theoretically to $\alpha = 0$, pure surface control to $\alpha = \infty$ and mixed control to $\alpha = 1$. These authors have numerically investigated realistic geological dissolution configurations of quartz and calcite in water in geometries comparable to ours (zero-flux boundary) and conclude that at values of α between 10^{-2} and 10, the rate of evolution of the system is controlled by mixed surface reaction and diffusion kinetics.

Our experimental values lead, with $L = 3$ cm and $\rho = 10^3$ kg m⁻³, to $\alpha = 0.05$. This reveals mixed kinetics, according to the classification of Murphy et al. At ambient temperature and pressure, the mixed kinetics of dissolution of gypsum in water seems to be a robust feature, in our geometry (a reacting surface at one boundary and a zero flux at the other) as well as in the geometry of Jeschke et al. (2001) (a reacting surface at one boundary and a constant composition reservoir at the other).

6. COMPARISON BETWEEN LOCAL AND GLOBAL DISSOLUTION MEASUREMENTS

The comparison of our dissolution rate constant k values with results of global measurements requires particular care. As has been often stated (Rickard and Sjöberg, 1983; Jeschke and Dreybrodt, 2002b), derivation of rate constants from these kinds of experiments is a difficult task and the procedure strongly depends on the device geometry and sample morphology.

To enter into the details of a global experiment, the overall flux $\mathcal{R}$ in a vessel of volume v is computed from the time evolution of the overall concentration c and is considered to be identically equal to the diffusion and dissolution fluxes: $\mathcal{R} = J_{\text{dissolution}} = J_{\text{diffusion}} = (v/s)(dc/dt)$. But as water is flowing in the vessel, this equality is only valid at the frontier between the diffusional boundary layer and the bulk liquid, in other words along the section called s above. Indeed this section corresponds to the geometrical locus where mass balance of Eq. (3) applies. This statement remains true exclusively for mixed kinetics. For pure reaction-controlled dissolution, mass balance applies at the solid-liquid interface, called s_r above, and for pure transport-controlled dissolution, no information on dissolution coefficients can be obtained (Jeschke and Dreybrodt, 2002a).

Between the solid surface and the extremity of the boundary layer, there is no loss of solute, therefore mass balance imposes the flow rates at these two surfaces to equalize. At the solid-liquid interface (of area s_r), the flow rate F_r can be deduced from an analog to Eq. (9): $F_r = s_r k (1 - c/c_{\text{eq}})$. At the top of the diffusional boundary layer (of area s), the flow rate can be written $F_d = s k_s (1 - c/c_{\text{eq}})$ where k_s is the empirical dissolution rate constant introduced in Section 5 (Jeschke et al., 2001). Accordingly $F_r = F_d$ implies $k = k_s s_r$ and we are now able to compare our microscopic dissolution rate constant k with a rate constant k_s deduced from a global dissolution measurement.

Recently, Jeschke et al. (2001) found a linear dissolution kinetics and $k_s = 1.3 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹, as previously mentioned. The authors estimate the geometric specific surface area of their powders by optical microscopy to range between 60 and 73 cm² g⁻¹, depending on the gypsum type. We consider this surface to be similar to our diffusional section s . The BET-surface of these powders is 1100 cm² g⁻¹. We identify this surface with our dissolving interface s_r .² Therefore, one

finds a $s/s_r \sim 1/15$ ratio, which gives a $k = 9 \times 10^{-5}$ mol m⁻² s⁻¹ value.

Beside the uncertainty on the surface ratio, a factor of 2 or 3 between their global measurements (9×10^{-5} mol m⁻² s⁻¹) and our local measurements (4×10^{-5} mol m⁻² s⁻¹) seems to exist at first sight. But the large differences between the two methodologies could account for this discrepancy and we can consider these two values as being in fair agreement. One should mention that the k we have measured concerns exclusively the dissolution of the (010) plane, whereas the k_s of global experiments is an average of the dissolution rate constants of all the reacting planes of the dissolving powder. Therefore, the two values are not strictly comparable.

As a summary, microscopic measurements make the data interpretation easier for three reasons. First, there is no uncertainty on the surface where mass balance must be applied. Second, there is no flow in the cell and therefore no hydrodynamical assumptions and computations are needed. And finally the study of a single crystallographic interface avoid to obtain a multifaceted average dissolution rate constant.

7. CONCLUSION

We have used a non-invasive interferometric method to access to the microscopic dissolution rate constant of a cleaved (010) surface of gypsum in water. This constant has been revealed to be two times lower than the same constant measured by macroscopic averaged methods, which can be considered to be in fair agreement. The interdiffusion coefficient of the aqueous species of gypsum in water has also been measured during these experiments and exhibits a value close to the theoretical value generally used for dissolution studies. Now, to deepen the comprehension of pressure solution creep, we plan to perform the same experiments with gypsum crystals under stress. The knowledge of the influence of an uniaxial pressure on the dissolution parameters may shed new light on the mechanisms of PSC.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Elisabeth Charlaix and Pierre Monchoux for fruitful discussions, Sylvain Meille (LCR Lafarge) for gypsum samples, Xavier Jaurand for the chemical analysis of gypsum, and Christophe Bineau, Alexandre Enderlin, Hervé Féret and Agnès Piednoir for experimental help. We are also very grateful to the anonymous referees and to the associate editor, Eric H. Oelkers, for their comments. Part of this study was funded by CNES (French spatial agency).

REFERENCES

- Barton A., and Wilde N. (1971) Dissolution rates of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulphate by a rotating disc method. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 3590.
- Bosbach D., and Rammensee W. (1994) In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 843.

² Obviously this is questionable because the adsorption sites in the BET method and the dissolving sites in the dissolution experiment may slightly differ. But this assumption should at least bring the correct order of magnitude.

- Chappuis J. (1999) A model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids Surf. A* **156**, 223.
- Colombani J., and Bert J. (in press) Holographic interferometry for the study of liquids. *J. Mol. Liq.*, doi:10.1016/j.molliq.2006.12.013.
- Colombani J., Dez H., Bert J., and Dupuy-Philon J. (1998) Hydrodynamic instabilities and Soret effect in an aqueous electrolyte. *Phys. Rev. E* **58**, 3202.
- Crank J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford.
- deMeer S., and Spiers C. (1997) Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates. *J. Geophys. Res.* **102**, 875.
- Dewers T., and Raines M. (2000) Reply to comment on: mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics. *Chem. Geol.* **168**, 275.
- Dreybrodt W., and Gabrovsek F. (2000) Comments on: Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst by Michael A. Raines and Thomas A. Dewers in *Chemical Geology* 140, 29–48, 1997. *Chem. Geol.* **168**, 169.
- Hall C., and Cullen D. (1996) Scanning Force Microscopy of gypsum dissolution and crystal growth. *AIChE* **42**, 232.
- Jeschke A., and Dreybrodt W. (2002a) Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3055.
- Jeschke A., and Dreybrodt W. (2002b) Pitfalls in the determination of empirical dissolution rate equations of mineral from experimental data and a way out: an iterative procedure to find valid rate equations, applied to Ca-carbonates and -sulfates. *Chem. Geol.* **192**, 183.
- Jeschke A., Vosbeck K., and Dreybrodt W. (2001) Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 27.
- Knox C., Sayano R., Seo E., and Silverman H. (1967) Holographic interferometry in electrochemical studies. *J. Phys. Chem.* **71**, 3102.
- Kuechler R., Noack K., and Zorn T. (2004) Investigation of gypsum dissolution under saturated and unsaturated water conditions. *Ecol. Model.* **176**, 1.
- Lobo V., and Quaresma J. (1989) *Physical Sciences Data 41, Handbook of Electrolyte Solutions, Part B*. Elsevier, Amsterdam.
- Murphy W., Oelkers E., and Lichtner P. (1989) Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. *Chem. Geol.* **78**, 357.
- Raines M., and Dewers T. (1997) Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chem. Geol.* **140**, 29.
- Raju K., and Atkinson G. (1990) The thermodynamics of “scale” mineral solubilities. 3. Calcium sulfate in aqueous NaCl. *J. Chem. Eng. Data* **35**, 361.
- Rickard D., and Sjöberg E. (1983) Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *Am. J. Sci.* **283**, 815.
- Shiraki R., and Brantley S. (1995) Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100 °C: An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1457.
- Zaytsev I., and Aseyev G. (1992) *Properties of aqueous solutions of electrolytes*. CRC Press, Boca Raton.

Associate editor: Eric H. Oelkers

Bibliographie

- Abecassis, B., Cottin-Bizonne, C., Ybert, C., Ajdari, A., and Bocquet, L. (2008). Boosting migration of large particles by solute contrast. *Nature Materials*, **7**, 785.
- Abou, B. and Gallet, F. (2004). Probing a nonequilibrium Einstein relation in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 160603.
- Barton, A. and Wilde, N. (1971). Dissolution rates of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulphate by a rotating disc method. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3590.
- Baumberger, T., Perrot, F., and Beysens, D. (1992). Kinetics of nucleation and growth in a near-critical mixture at rest and under a shear flow. *Phys. Rev. A*, **46**, 7636.
- Bellon, L. and Ciliberto, S. (2002). Experimental study of the fluctuation dissipation relation during an aging process. *Physica D*, **168**, 325.
- Berthier, L. and Barrat, J. (2002). Nonequilibrium dynamics and fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid. *J. Chem. Phys.*, **116**, 6228.
- Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J., Cipelletti, L., El Masri, D., L'Hôte, D., Ladieu, F., and Piaro, M. (2005). Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, **310**, 1797.
- Beysens, D., Guenoun, P., and Perrot, F. (1988). Phase separation of critical binary fluids under microgravity : Comparison with matched-density conditions. *Phys. Rev. A*, **38**, 4173.
- Bocquet, L. and Barrat, J. (2007). Flow boundary conditions : from nano- to micro- scales. *Soft Matter*, **3**, 685.
- Bolan, N., Syers, J., and Sumner, M. (1991). Dissolution of various sources of gypsum in aqueous solutions in soil. *J. Sci. Food Agric.*, **57**, 527.
- Bosbach, D. and Rammensee, W. (1994). In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 843.
- Buil, S., Delville, J., and Ducasse, A. (1999). Early stage kinetics of phase-separating liquid mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1895.
- Cau, F. and Lacelle, S. (1993). Late-stage phase separation and sedimentation in a binary liquid mixture. *Phys. Rev. E*, **47**, 1429.
- Chappuis, J. (1999). A model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids Surf. A*, **156**, 223.

- Christoffersen, J. and Christoffersen, M. (1976). The kinetic of dissolution of calcium sulfate dihydrate in water. *J. Crystal Growth*, **35**, 79.
- Cugliandolo, L. and Kurchan, J. (1993). Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 173.
- Cumming, A., Wiltzius, P., Bates, F., and Rosedale, J. (1992). Light-scattering experiments on phase-separation dynamics in binary fluid mixtures. *Phys. Rev. A*, **45**, 885.
- de Groot, S. and Mazur, P. (1962). *Non-equilibrium thermodynamics*. North Holland, Amsterdam.
- Divoux, T., Tamarit, D., Barentin, C., and Manneville, S. (2010). Transient shear banding in a simple yield stress fluid. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 208301.
- Faissat, B. and Montel, F. (1996). Place de la thermodiffusion dans l'évaluation de l'état initial des gisements pétroliers. *Entropie*, **32**(198/199), 107.
- Fan, C. and Teng, H. (2007). Surface behavior of gypsum during dissolution. *Chem. Geol.*, **245**, 242.
- Firoozabadi, A. (1999). *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill, New York.
- Gartner, E. M. (2009). Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions - The case of gypsum plasters. *Cement Concrete Res.*, **39**, 289.
- Gibaud, T., Barentin, C., and Manneville, S. (2008). Influence of boundary conditions on yielding in a soft glassy material. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 258302.
- Gobran, G. and Miyamoto, S. (1985). Dissolution rate of gypsum in aqueous salt solutions. *Soil Sci.*, **140**, 89.
- Greinert, N., Wood, T., and Bartlett, P. (2006). Measurement of effective temperatures in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 265702.
- Guyon, E., Hulin, J., and Petit, L. (2001). *Hydrodynamique physique*. EDP sciences, Paris.
- Hall, C. and Cullen, D. (1996). Scanning Force Microscopy of gypsum dissolution and crystal growth. *AIChE*, **42**, 232.
- Jabbari-Farouji, S., Mizuno, D., Atakhorrami, M., MacKintosh, F. C., Schmidt, C. F., Eiser, E., Wegdam, G. H., and Bonn, D. (2007). Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 108302.
- Jeschke, A., Vosbeck, K., and Dreybrodt, W. (2001). Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 27.
- Jop, P., Gomez-Solano, J. R., Petrosyan, A., and Ciliberto, S. (2009). Experimental study of out-of-equilibrium fluctuations in a colloidal suspension of Laponite using optical traps. *J. Stat. Mech.*, (P04012).
- Karshin, V. and Grygorian, V. (1970). Kinetics of the dissolution of gypsum in water. *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 762.

- Kemper, W., Olsen, J., and DeMooy, C. (1975). Dissolution rate of gypsum in flowing water. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**, 458.
- Krall, A., Sengers, J., and Hamano, K. (1993). Experimental studies of the rheology of a simple liquid mixture during phase separation. *Phys. Rev. E*, **48**, 357.
- Langer, J. and Schwartz, A. (1980). Kinetics of nucleation in near-critical fluids. *Phys. Rev. A*, **21**, 948.
- Lebedev, A. and Lekov, A. (1990). Dissolution kinetics of natural-gypsum in water at 5-25°C. *Geochem. Int.*, **27**, 85.
- Lifschitz, I. and Slyozov, V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35.
- Liu, S. and Nancollas, G. (1971). The kinetic of dissolution of calcium sulfate dihydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2311.
- Ludwig, C. (1856). Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss.*, **20**, 539.
- Maggi, C., Di Leonardo, R., Dyre, J. C., and Ruocco, G. (2010). Generalized fluctuation-dissipation relation and effective temperature in off-equilibrium colloids. *Phys. Rev. B*, **81**, 104201.
- Manno, M., Emanuele, A., Martorana, V., Bulone, D., SanBiagio, P., Palma-Vittorelli, M., and Palma, M. (1999). Multiple interactions between molecular and supramolecular ordering. *Phys. Rev. E*, **59**, 2222.
- Mongondry, P., Tassin, J., and Nicolai, T. (2005). Revised state diagram of Laponite dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 397.
- Mourchid, A. and Levitz, P. (1998). Long-term gelation of laponite aqueous dispersions. *Phys. Rev. E*, **57**, R4887.
- Opdyke, B., Gust, G., and Ledwell, J. (1987). Mass transfer from smooth alabaster surfaces in turbulent flows. *Geophys. Res. Lett.*, **14**, 1131.
- Park, N., Kim, M., Langford, S., and Dickinson, J. (1996). Atomic layer wear of single-crystal calcite in aqueous solution using scanning force microscopy. *J. Appl. Phys.*, **80**, 2680.
- Perronace, A., Leppla, C., Leroy, F., Rousseau, B., and Wiegand, S. (2002). Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of *n*-pentane-*n*-decane mixtures. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3718.
- Perrot, F., Guénoun, P., Baumberger, T., Beysens, D., Garrabos, Y., and LeNeindre, B. (1994). Nucleation and growth of tightly packed droplets in fluids. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 688.
- Platten, J., Bou-Ali, M., Costesèque, P., Dutrieux, J., Köhler, W., Leppla, C., Wiegand, S., and Wittko, G. (2003). Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. *Phil. Mag.*, **83**, 1965.
- Raines, M. and Dewers, T. (1997). Mixed transport / reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chem. Geol.*, **140**, 29.

- Renard, F. and Dysthe, D. (2003). *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*, chapter 'Pressure solution', page 542. Kluwer.
- Russo, J. and Sciortino, F. (2010). How do self-assembling polymers and gels age compared to glasses? *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 195701.
- Ruzicka, B., Zulian, L., Zaccarelli, E., Angelini, R., Sztucki, M., Moussaid, A., and Ruocco, G. (2010). Competing interactions in arrested states of colloidal clays. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 085701.
- Sâadaoui, M., Meille, S., Reynaud, P., and Fantozzi, G. (2005). Internal friction study of water effect on set plaster. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 3281.
- Sagui, C., O'Gorman, D. S., and Grant, M. (1997). Nucleation and growth : Decay of a metastable state. *Phys. Rev. E*, **56**, R21.
- Siebert, E. and Knobler, C. (1985). Analysis of light-scattering measurements near a cloud point. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 819.
- Siggia, E. (1979). Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Phys. Rev. A*, **20**, 595.
- Singh, H. and Bajwa, M. (1990). Comparison of different models for describing gypsum dissolution kinetics in different aqueous salt solutions. *Aust. J. Soil Res.*, **28**, 947.
- Soret, C. (1879). Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, **2**, 48.
- Stanley, H. (1971). *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford University Press, New York.
- Strachan, D., Kalur, G., and Raghavan, S. (2006). Size-dependent diffusion in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. E*, **73**, 041509.
- Tokuyama, M. and Enomoto, Y. (1992). Dynamics of crossover phenomenon in phase separating systems. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 312.
- van Vaerenbergh, S. and Legros, J. (1998). Soret coefficients of organic solutions measured in the microgravity SCM experiment and by the flow and Benard cells. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4426.
- Wong, N. and Knobler, C. (1981). Light-scattering studies of phase separation in isobutyric acid + water mixtures : Hydrodynamic effects. *Phys. Rev. A*, **24**, 3205.