



HAL
open science

Viscosité et dynamique microscopique dans les suspensions colloïdales concentrées

Valentin Roger

► **To cite this version:**

Valentin Roger. Viscosité et dynamique microscopique dans les suspensions colloïdales concentrées. Physique [physics]. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT038 . tel-01285055v2

HAL Id: tel-01285055

<https://theses.hal.science/tel-01285055v2>

Submitted on 30 May 2017

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S**
Et de l'unité de recherche **L2C UMR-5221**

Spécialité: **Physique**

Présentée par **Valentin Roger**

**Viscosité et dynamique
microscopique dans les
suspensions colloïdales
concentrées**

Soutenue le 14 décembre 2015 devant le jury composé de

Véronique TRAPPE	Pr.	Université de Fribourg	Rapporteur
Olivier POULIQUEN	DR.	Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Olivier DAUCHOT	DR.	ESPCI	Président du jury
Thomas VOIGTMANN	Pr.	Université de Düsseldorf	Examineur
Luca CIPELLETTI	Pr.	Université de Montpellier	Directeur de thèse
Ludovic BERTHIER	DR.	Université de Montpellier	Examineur



" For the rest of my life, I will reflect on what light is."

— Albert Einstein, 1917

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Thomas Voigtmann et Olivier Dauchot d'avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse. Je voudrais remercier plus particulièrement Olivier Pouliquen, Véronique Trappe et Ludovic Berthier pour avoir suivi mon travail de thèse lors de comités de suivis annuels. Ils ont su me prodiguer des conseils et marches à suivre qui m'ont été très utiles pour garantir le bon déroulement de ces trois années. Je remercie Véronique Trappe et Olivier Pouliquen d'avoir accepté le rôle de rapporteur de ce manuscrit.

Bien évidemment, un grand merci à Luca. Merci de m'avoir fait confiance à la fin de mon Master 2. En faisant le bilan, je me rends compte que j'ai beaucoup appris durant ces trois années. Merci pour ta disponibilité et tes conseils toujours avisés.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé et qui m'ont aidé de près comme de loin au laboratoire. Je pense à Guillaume et à ses multiples coups de mains sur les caméras *CCD*, à Alban pour son travail minutieux dans l'élaboration d'un porte-échantillon, à Rémi et ses soudures, à Christelle pour ses synthèses, à Christophe pour sa disponibilité et son enthousiasme sans faille à vouloir rendre service.

Concernant l'université de Montpellier, une petite décade s'est écoulée depuis que j'y ai commencé mes études. J'y ai fait beaucoup de rencontres qui m'ont forgé. Je pense à la qualité des enseignants que j'ai eu la chance d'avoir. Merci à Catherine Turc, Christophe Chaubet qui ont su me donner de bons conseils concernant mon orientation. Je suis reconnaissant envers tous les professeurs de L'UM qui m'ont enseigné la physique et plus particulièrement envers Bernard Hehlen, Maurizio Nobili et Christian Ligoure.

J'ai une pensée pour mon père, qui m'a plongé dans le bain des sciences dès mon jeune âge. J'ai aussi une pensée pour le professeur Éric Barrandon qui a su me donner goût à la physique durant mes années de lycée. C'est sans nul doute grâce à eux que j'ai fait le choix de m'intéresser à la physique à l'université.

Une attention particulière aux amis d'enfance montpelliérains : Gil, Romain, Grégoire, Théo, Servan, Gautier.

Une amicale pensée envers Marie-Thérèse pour son aide de relecture.

Merci aux personnes du laboratoire : merci Antonio ! Stefano, Dario, Domenico, Yassine, Giuseppe, Rym, Clara, Dario, Mohsen, Srishti, et merci Adri ! Une profonde reconnaissance envers Ado, Tina, Jean-Christophe, vous rendez la vie plus agréable aux thésards et on ne vous le rend pas assez !

Merci Fiona pour ton soutien intarissable.

Table des matières

	Page
1 INTRODUCTION	9
1.1 Systèmes vitreux moléculaires	10
1.1.1 Phénoménologie de la transition vitreuse	10
1.1.2 Approches théoriques de la transition vitreuse	14
1.2 Suspensions colloïdales	17
1.2.1 Dynamique microscopique et viscosité	20
1.2.2 Les limites de la rhéologie classique	25
1.2.3 Le problème de la détermination de la fraction volumique	27
1.3 Approche expérimentale	29
2 DIFFUSION DE LA LUMIÈRE	33
2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)	34
2.1.1 Facteur de forme $P(q)$: système dilué	38
2.1.2 Facteur de structure $S(q)$: système concentré	39
2.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	41
2.2.1 Diffusion dynamique de la lumière <i>traditionnelle</i>	42
2.2.2 Diffusion dynamique de la lumière <i>multispeckles</i>	45
3 MONTAGE ET SYSTÈME EXPÉRIMENTAL	49
3.1 Montage optique	50
3.1.1 Diffusion à grands angles : dynamique microscopique	51
3.1.2 Vélocimétrie <i>speckles</i> : sédimentation	52
3.1.3 Intensités diffusées par le système	53
3.1.4 Porte-échantillon et cellules expérimentales	56
3.1.5 Appareil standard de diffusion de la lumière	58
3.2 Système de particules	59
3.2.1 Synthèse des particules de microgel	60
3.2.2 Caractérisation des particules	61
3.3 Détermination de la fraction volumique	64
3.3.1 Relations entre la fraction massique et la fraction volumique	68
3.3.2 Changement de la fraction volumique	70
Annexes	73

4 ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNÉES	85
4.1 Acquisition des images	86
4.1.1 Acquisition à retards variables	87
4.1.2 Synchronisation des acquisitions pour la dynamique et la sédimentation	87
4.2 Analyse des fonctions de corrélations	89
4.2.1 Échantillons dilués	89
4.2.2 Échantillons concentrés	94
4.3 Mesures de la position q_m du pic de $S(q)$	95
4.3.1 Mesure du facteur de structure $S(q)$	95
4.3.2 Dépendance en q de la dynamique microscopique	97
4.4 Analyse des déplacements d'images <i>speckles</i>	99
4.4.1 Mesure des vitesses de déplacements	102
4.4.2 Vitesse de sédimentation des particules-sondes dans un liquide simple	104
Annexes	107
5 DYNAMIQUE MICROSCOPIQUE ET VISCOSITÉ	133
5.1 Dynamique microscopique	134
5.1.1 Dépendance de q_m vis-à-vis de φ	134
5.1.2 Dynamique au pic de $S(q)$	138
5.1.3 Forme fonctionnelle de la croissance de $\tau_\alpha(q_m)(\varphi)$	144
5.1.4 Dynamique <i>self</i> : $S(q) \approx 1$	148
5.2 Viscosité : vitesses de sédimentation	149
5.2.1 Mesures des vitesses de sédimentation	149
5.2.2 Forme fonctionnelle de la croissance de $\eta(\varphi)$	155
5.3 Relation entre la dynamique microscopique et la viscosité	157
Annexes	159
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	161
BIBLIOGRAPHIE	163
RÉSUMÉ	175

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Systèmes vitreux moléculaires	10
1.1.1	Phénoménologie de la transition vitreuse	10
1.1.2	Approches théoriques de la transition vitreuse	14
1.2	Suspensions colloïdales	17
1.2.1	Dynamique microscopique et viscosité	20
1.2.2	Les limites de la rhéologie classique	25
1.2.3	Le problème de la détermination de la fraction volumique	27
1.3	Approche expérimentale	29

La physique en générale et la physique de la matière condensée plus particulièrement recèlent encore de nos jours des problèmes qui ne sont pas complètement résolus [1]. Comme souvent, quand la physique vient à manquer pour expliquer les phénomènes observés dans la nature, le sujet en devient encore plus stimulant et attractif. Ceci est vrai pour le physicien théoricien qui tentera d'établir le formalisme qui permettra de modéliser au mieux le phénomène physique, mais aussi pour le physicien expérimentateur qui tentera d'apporter des réponses à l'aide de faits expérimentaux. Le travail de cette thèse s'inscrit dans une approche expérimentale de la physique. Ce travail a été consacré à l'étude de la dynamique microscopique et de la viscosité de suspensions colloïdales concentrées. Ces dernières sont connues pour partager des propriétés physiques similaires aux liquides moléculaires et aux systèmes vitreux. Dans ce chapitre, nous introduirons quelques propriétés caractéristiques que possèdent les systèmes vitreux moléculaires. Ensuite, nous montrerons que les suspensions colloïdales présentent des propriétés physiques intéressantes qui ne sont pas sans rappeler celles des systèmes moléculaires. Enfin, nous introduirons la problématique à laquelle nous nous sommes intéressés dans ce travail ainsi que l'approche expérimentale envisagée pour tenter d'y répondre.

1.1 Systèmes vitreux moléculaires

Une étonnante variété de systèmes dans la nature, allant des minéraux comme la silice en passant par certains alliages métalliques jusqu'au glycérol, sont capables sous certaines conditions de former un système vitreux, une sorte d'état amorphe de la matière. Au cours de leur transition vers cet état vitreux, ces systèmes, bien qu'ayant rigoureusement des propriétés physico-chimiques fort différentes, partageront des comportements communs, tels que l'accroissement de leur viscosité et le ralentissement de leur dynamique interne. Nous tenterons ici de faire une ébauche simple de ce phénomène de manière à nous familiariser avec celui-ci. Nous discuterons brièvement de quelques théories qui peuvent expliquer certains aspects de cette transition. La littérature sur le sujet est abondante et le lecteur intéressé par une approche plus approfondie pourra se référer à la liste non exhaustive d'ouvrages suivante : Cavagna [2], Berthier *et al.* [3], Ediger *et al.* [4], Debenedetti [5].

1.1.1 Phénoménologie de la transition vitreuse

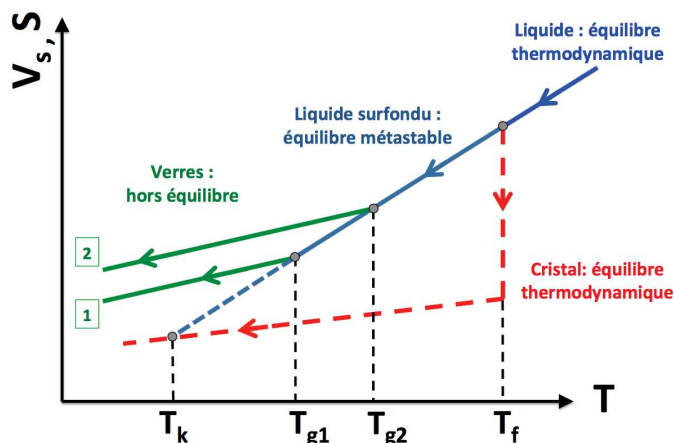
La figure 1.1 représente l'allure typique des dérivées du premier ordre de l'enthalpie libre¹, comme le volume spécifique² V_s , ou l'entropie S , en fonction de la température pour des liquides susceptibles de former un verre moléculaire. Quand on refroidit un tel liquide celui-ci peut cristalliser à une température T_f . Cette transition de phase du premier ordre, caractérisée par une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre, se traduit la plupart du temps par une diminution du volume spécifique³. Néanmoins, cette transition n'est pas obligatoire pour le système. Il est aussi

1. $G = U + PV - TS$.

2. Le rapport du volume du système sur sa masse.

3. L'eau est un contre exemple notoire.

Figure 1.1 – Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique V_s ou de l'entropie S d'un liquide formateur de verre en fonction de la température. Un refroidissement lent conduit à un cristal (solide ordonné à l'équilibre thermodynamique). Un refroidissement rapide conduit à un liquide surfondu (état métastable) puis à un verre (état hors équilibre). L'état vitreux final obtenu dépend du protocole expérimental de refroidissement du système.



possible, sous certaines conditions, d'abaisser la température du liquide en dessous de sa température de fusion sans que ce dernier ne cristallise. On l'appelle alors *liquide surfondu*. Celui-ci se trouve d'un point de vue thermodynamique, dans un état métastable. Ici, la métastabilité ne veut pas dire que l'état est instable. Il est par exemple possible de conserver une solution d'o-Terphenyl à 35 K en dessous de sa température de fusion pendant plusieurs années avant que cette dernière ne cristallise [4]. Un état métastable est caractérisé par le fait que, le système se trouve dans un minimum d'énergie local qui n'est pas l'état d'énergie minimum global du système, qui serait ici en l'occurrence l'état cristallin. Si nous continuons d'abaisser la température du liquide surfondu, les molécules au sein de celui-ci bougent de plus en plus doucement. Les échelles de temps sur lesquelles les molécules se réarrangent les unes par rapport aux autres deviennent de plus en plus importantes. Ceci se traduit par une augmentation drastique du temps de relaxation structurale du système τ_α (cf. fig 1.2), où ce temps correspond typiquement au temps que met une molécule pour se réorienter. Ce temps peut être de l'ordre de la centaine de secondes, qui est un temps colossal comparé à la picoseconde ; le temps de relaxation typique d'un liquide simple au dessus de T_f .

Ce ralentissement de la dynamique du système à l'échelle microscopique se traduit à une échelle macroscopique par un accroissement de la viscosité. En effet, la viscosité peut être vue comme une mesure de la résistance qu'oppose un fluide à l'écoulement ; pour pouvoir s'écouler un fluide doit être en mesure de relaxer sa structure interne. On comprend alors que ces deux quantités sont intimement liées d'un point de vue physique. Si on continue de refroidir le système, il existe alors une température dite de transition vitreuse T_g qui est définie comme la température pour laquelle le système à une viscosité $\eta \approx 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, ou de manière analogue un temps de relaxation $\tau_\alpha \approx 10^2 - 10^3 \text{ s}$. Au-delà de cette température, les molécules bougent si lentement qu'il n'est plus possible pour ces dernières de se réarranger, de relaxer vers leur état d'équilibre *sur des échelles de temps expérimentales*. La structure du système est alors figée, donnant lieu à ce que nous appelons un verre.

Ainsi, les verres possèdent typiquement la même structure qu'un liquide, pas d'ordre à longue portée. Mais ils possèdent aussi les propriétés physiques du solide. Cette ambivalence en fait un matériau unique en son genre.

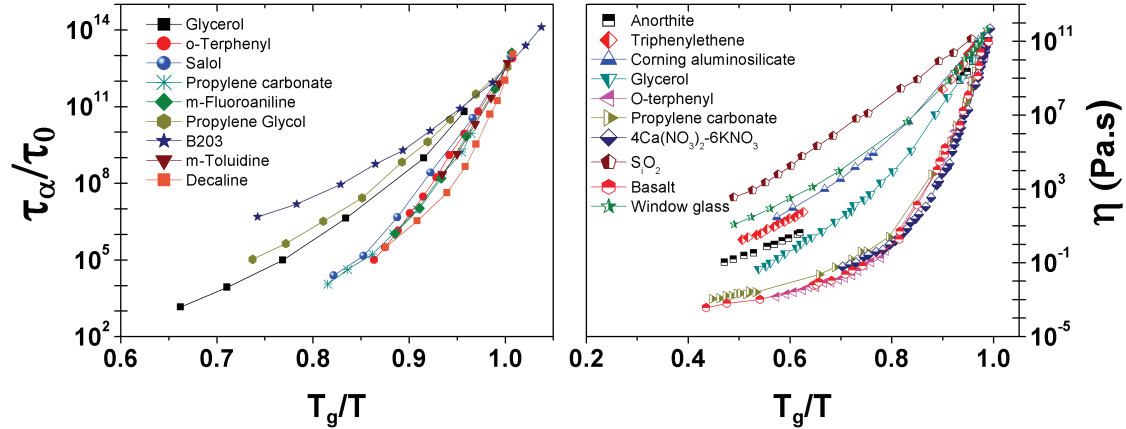


Figure 1.2 – Temps de relaxation structurale normalisé (à gauche) et viscosité (à droite) pour une grande variété de systèmes moléculaires formateurs de verres en fonction de l'inverse la température normalisée par la température de transition vitreuse, d'après les références [6] et [7] respectivement.

Sur la figure 1.2 sont représentés le temps de relaxation structurale normalisé⁴ obtenu à l'aide de mesures de relaxations diélectriques et la viscosité en fonction de l'inverse de la température normalisée par T_g pour une grande variété de systèmes. Nous remarquons l'accroissement stupéfiant de la viscosité et du temps de relaxation à l'approche de T_g (le lecteur remarquera l'échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées). On observe typiquement une variation sur 9 à 15 ordres de grandeurs pour une température allant de $0.5 T_g \rightarrow T_g$. La compréhension de l'origine physique du phénomène du ralentissement de la dynamique et de l'augmentation de la viscosité des systèmes approchant la transition vitreuse a suscité un grand nombre de travaux de recherche ces dernières années. Ces travaux sont stimulés par l'avènement d'outils puissants comme les simulations numériques ou le développement de nouvelles techniques expérimentales de plus en plus pointues. Bien que certains aspects de cette transition soient de mieux en mieux compris, différentes questions fondamentales demeurent encore irrésolues. Quelles sont les causes du ralentissement de la dynamique ? Est-ce que les mouvements des particules dans le liquide surfondu sont sensiblement différents que ceux observés dans un liquide ? La dynamique du système est-elle homogène au sein du système ? Quelle est la relation entre la dynamique microscopique et la viscosité du système ?

Différents avis s'opposent. Certains auteurs et chercheurs voient la transition vitreuse comme un phénomène purement cinétique. Selon eux, les verres seraient des systèmes qui apparaissent figés sur des temps expérimentaux mais qui seraient en mesure de relaxer doucement vers un état d'équilibre sur des échelles de temps beaucoup plus grandes. D'autres pensent à une véritable transition de phase thermodynamique qui décrirait le verre comme un état de la matière à part entière. L'approche thermodynamique de la transition a trouvé un appui non négligeable dans les travaux de *W. Kauzmann*, donnant lieu à ce qui est connu comme *le paradoxe de Kauzmann* [8].

4. $\tau_0 = 10^{-12}$ s est le temps de relaxation typique d'un liquide à des températures $T \gg T_g$.

La crise de l'entropie

" The vitreous or glassy state of liquids evidently only exists because experiments performed by mortal beings must of necessity be of limited duration."

— W. Kauzmann

Considérons l'expérience de pensée suivante : imaginons que nous sommes en mesure de refroidir le système suffisamment doucement pour éviter qu'il tombe hors équilibre (qu'il subisse une transition vitreuse), ceci en admettant qu'on évite aussi sa cristallisation. Alors, on peut supposer l'existence d'une température T_k dite de *Kauzmann* où l'excès d'entropie entre le liquide et le cristal $\Delta S(T_k) = S_l - S_{cr} = 0$ (cf. fig. 1.1) . Il est possible de mesurer l'entropie à partir de mesures de chaleurs spécifiques isobares C_p ; en remarquant que $dS/dT = C_p(T)/T$, on a :

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (1.1)$$

Les extrapolations des données expérimentales faites par *Kauzmann* montrent qu'il semble exister une température $T_k > 0$ où $\Delta S = 0$ [8]. En d'autres termes, il existe une température $T < T_k$, où l'entropie du liquide est plus petite que celle du cristal. Ce résultat, bien que contre-intuitif à première vue, ne viole en rien une loi fondamentale de la nature à T finie, mais il pose problème dans la limite où $T \rightarrow 0$. En effet, nous savons que si l'on refroidit suffisamment lentement un cristal parfait il atteint son état de plus basse énergie dans la limite où $T \rightarrow 0$, et alors son entropie⁵ $S = 0$. Ainsi on pourrait obtenir une entropie négative pour la phase désordonnée. Une entropie négative serait alors en désaccord avec la loi de *Boltzmann*, donnant l'entropie configurationnelle d'un système comme $S_c = k_b \ln(\Omega)$, où k_b est la constante de *Boltzmann*⁶ et Ω est le nombre de configurations du système. Ce résultat est appelé *paradoxe de Kauzmann*, il est encore le sujet de travaux de recherche [9].

On peut imaginer au moins deux résolutions possibles à ce paradoxe. Une première approche est triviale, il suffit d'imaginer simplement que le système subit une cristallisation à une température $T \geq T_k$. Une deuxième hypothèse plus captivante serait de considérer la température de *Kauzmann* comme une limite absolue où la phase liquide peut exister. Ainsi, le système devrait alors subir une transition de phase thermodynamique du second ordre bien définie vers un état amorphe à T_k , au-delà de laquelle le système resterait structurellement inchangé, à la manière d'un cristal.

Cette éventualité d'une transition de phase idéale semble fascinante à première vue mais suscite encore beaucoup de questions. Aujourd'hui, il n'est pas possible de trancher en faveur d'une approche thermodynamique ou d'une approche plutôt cinétique ; chacune d'entre elles ayant des points forts et des points faibles [9].

5. Troisième principe de la thermodynamique ou principe de *Nernst*.

6. $k_b = 1.38065 \times 10^{-23} J.K^{-1}$

1.1.2 Approches théoriques de la transition vitreuse

" There are more theories of the glass transition than there are theorists who proposed them."

— David A. Weitz

Cette petite plaisanterie du Professeur *Weitz*, tirée d'une interview accordée au *New York Times* [1], montre qu'il n'existe pas encore de consensus au sein de la communauté scientifique favorisant une théorie plutôt qu'une autre au sujet de la transition vitreuse. Comme nous l'avons vu, au cours de la transition vitreuse, la dynamique du système change sur plusieurs ordre de grandeurs. Il semble alors difficile de pouvoir expliquer l'ensemble des phénomènes sur toute cette gamme à l'aide d'une unique théorie. Il s'agira dans cette section de donner un aperçu de certaines de ces théories dont les applications s'étendent jusqu'à la physique des colloïdes, des polymères voire même des systèmes granulaires.

Théorie du volume-libre

La théorie du volume-libre développée par *Turnbull* et *Cohen* dans les années 1960 est une théorie qui peut expliquer le ralentissement de la dynamique à l'aide d'arguments simples [11, 12, 13]. L'idée ici repose sur la comparaison entre le volume-libre v_f (volume accessible par les particules) au volume occupé par les particules v , où ce volume tient compte du volume propre de la particule et du volume effectif lié aux vibrations de cette dernière (cf. fig. 1.3).

À mesure qu'on refroidit le système, le volume-libre diminue. Ainsi, certaines particules sont seulement libres de faire des déplacements locaux au sein des cages formées par les particules environnantes. Ce mouvement de vibration s'apparente à un mouvement de type solide. Cependant, occasionnellement, des fluctuations de densité peuvent engendrer un nouvel espace accessible au sein du système. Une particule peut alors par un mouvement diffusif combler l'espace libre précédemment établi. Le résultat principal de cette théorie est qu'elle fournit une relation entre le coefficient de diffusion translationnel D d'une particule et le volume-libre du type $D = A \exp(-bv/v_f)$. Cette relation prévoit $D \rightarrow 0$ et donc une divergence du temps de relaxation du système dans la limite où $v_f \rightarrow 0$.

Cette relation, sous certaines conditions peut être vue comme une justification théorique à l'équation de *Doolittle* [14]; une loi semi-empirique souvent utilisée pour décrire l'évolution de la viscosité dans les systèmes vitreux comme les solutions de polymères, ou les suspensions colloïdales :

$$\tau_\alpha, \eta = C \exp\left(\frac{-bv_0}{v_f}\right) \quad (1.2)$$

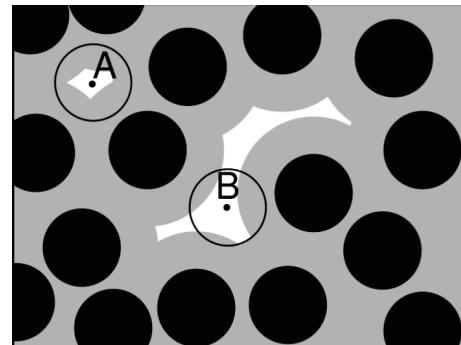


Figure 1.3 – Dessin représentant le volume-libre (en blanc) accessible pour deux particules. La particule A est contrainte à vibrer au sein de la cage formée par les particules environnantes. La particule B est libre de diffuser en dehors de sa cage, d'après [10].

ici v_0 est le volume moléculaire à $T = 0K$, $v_f(T)$ est le volume-libre moyen par molécule et b une constante de l'ordre de l'unité. Il y a un autre point intéressant à relever ici ; en supposant que le volume-libre et l'expansion thermique isobare soient directement liés, on peut postuler $v_f \approx \alpha(T - T_0)$, où T_0 correspond à la température où $v_f = 0$ et α est le coefficient de dilatation isobare. En remplaçant l'expression de v_f dans l'équation 1.2 ci-dessus on trouve :

$$\tau_{\alpha, \eta} = \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.3)$$

où B est une constante. Cette equation, appelée equation de *Vogel-Fulcher-Tammann* (*VFT*) [15, 16] est très utilisée pour décrire l'évolution de la viscosité ou de la dynamique dans de nombreux systèmes physiques comme : les verres moléculaires [17], les suspensions colloïdales [18, 19] ou les milieux granulaires [20]. De façon plus générale, on notera qu'il existe une grande variété de modèles basés sur une approche du type "volume-libre". Par exemple, dans les systèmes de polymères [21] ou dans les suspensions colloïdales avec des interactions de déplétion [22].

Approche d'Adam et Gibbs

La théorie d'Adam et Gibbs [23, 24, 25] est basée sur la notion de réarrangements coopératifs de sous-régions indépendantes du système. Ces régions sont constituées d'un ensemble d'entités. Des fluctuations d'énergie au sein de ces sous-systèmes peuvent donner lieu à des réarrangements de ces entités. À mesure qu'on approche de la transition vitreuse du système, la taille des régions, où des réarrangements coopératifs peuvent avoir lieu, croît. En effet, dans un système quasiment figé, une coopération de plus en plus importante entre groupes de molécules est nécessaire pour que le système puisse se réorganiser. Ce phénomène implique une perte d'entropie configurationnelle du système⁷ qui explique l'augmentation de son temps de relaxation structurale. On montre que le temps de relaxation est donné par :

$$\tau_{\alpha, \eta} = C' \exp\left(\frac{B'}{TS_c}\right) \quad (1.4)$$

où C' et B' sont des constantes et $S_c(T)$ est l'entropie configurationnelle du système. Bien qu'il semble difficile de connaître la dépendance de S_c à basse température, une approximation intéressante peut être faite. Il s'agit de supposer que l'entropie vibrationnelle du liquide à l'approche de la transition vitreuse est similaire à l'entropie du cristal $S_{vib}^l \approx S_{vib}^{cr}$. Ainsi l'excès d'entropie $\Delta S = S_l - S_{cr} = (S_{vib}^l + S_c^l) - (S_{vib}^{cr} + S_c^{cr}) \approx S_c^l \equiv S_c$. Cette approximation semble plausible, sachant que l'entropie configurationnelle d'un cristal est négligeable face à son entropie vibrationnelle. On trouve alors :

$$\tau_{\alpha, \eta} \approx C' \exp\left(\frac{B'}{T\Delta S}\right). \quad (1.5)$$

La théorie d'Adam et Gibbs est intéressante d'un point de vue physique car elle fait le lien entre une variable thermodynamique (l'entropie) et une variable cinétique (le

7. De manière générale l'entropie totale d'un système peut s'écrire comme la somme d'une entropie d'origine vibrationnelle et d'une entropie d'origine configurationnelle : $S_{tot} = S_{vib} + S_c$.

temps de relaxation). De plus, en utilisant l'équation 1.1 et en supposant une transition de phase idéale à T_k , on montre qu'elle permet de retrouver une loi type *VFT* (cf. eq. 1.3) avec une divergence du temps de relaxation à T_k . La théorie d'*Adam* et *Gibbs* donne alors un support théorique à une transition de phase dite idéale. De plus, les données expérimentales ajustées à l'aide de l'équation *VFT* donnent une température T_0 souvent comparable à la température de *Kauzmann*, donnant un support expérimental à cette théorie [26].

Théorie de couplage de modes (*MCT*)

La théorie de couplage de modes décrit la transition vitreuse comme un transition d'origine dynamique. À haute température le système est ergodique et peut visiter toutes les configurations microscopiques dans l'espace des phases. À une certaine densité critique correspondant à une température critique T_c , des régions entières de l'espace des phases ne sont plus accessibles et le système devient alors non-ergodique. Cette théorie requière un formalisme mathématique hautement développé : elle est basée sur un mécanisme de rétroaction non-linéaire entre la structure statique du système et sa dynamique. Elle permet d'écrire une equation d'évolution de la fonction de corrélation de fluctuations de densité⁸ $F(q,t)$. La résolution de cette equation permet de décrire de façon remarquable la dynamique des systèmes vitreux moléculaires [28]. $F(q,t)$ présente une première relaxation rapide (appelée relaxation β), suivie d'une deuxième relaxation plus lente, appelée relaxation structurelle (relaxation α). Entre ces deux relaxations se développe un plateau dont la hauteur et la durée augmente à l'approche de la température critique T_c . La première relaxation correspond aux mouvements de diffusion locaux de la particule au sein de la cage formée par ses voisins. La deuxième correspond à l'instant où, suite à un réarrangement des particules, la cage s'ouvre et la particule est alors libre de diffuser en dehors de celle-ci. Cette théorie prévoit une divergence du temps de relaxation structurelle et de la viscosité suivant une loi de puissance à l'approche d'une température critique T_c :

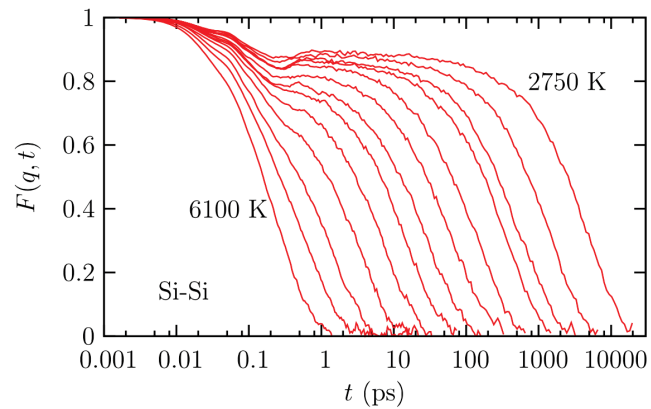


Figure 1.4 – Fonctions de diffusion intermédiaires pour différentes températures pour un système d'atomes de silice, issues de simulation de dynamique moléculaire [27].

$$\tau_\alpha, \eta = \frac{A}{(T - T_c)^\gamma} \quad (1.6)$$

où A est une constante et γ l'exposant caractérisant la divergence. Dans les systèmes moléculaires, la théorie de couplage des modes rend bien compte du ralentissement de la dynamique à des températures relativement élevées. En revanche, à plus faibles

8. Appelée fonction de diffusion intermédiaire en diffusion du rayonnement (cf. sec. 2.2.1).

températures, elle s'écarte des données expérimentales [29, 30]. En effet, elle prédit une divergence trop abrupte, ce qui revient à prédire une température critique T_c plus grande que la température de transition T_g vitreuse mesurée expérimentalement. Une étude a montré un comportement similaire pour une suspension colloïdale de sphères dures : la théorie de couplage des modes prédit une divergence trop abrupte du temps de relaxation structurale ne permettant pas d'inclure les données mesurées à hautes fractions volumiques à l'approche de la transition vitreuse [19].

1.2 Suspensions colloïdales

En 1827, le naturaliste *R. Brown* observa le mouvement erratique de petites particules situées à l'intérieur de grains de pollen⁹ dispersés dans de l'eau [31]. Ce mouvement dit Brownien est dû aux collisions incessantes des molécules du solvant sur les particules. Ce phénomène trouve un support théorique suite aux travaux d'*Einstein* effectués au sein de sa thèse de doctorat [32] et dans ceux de *W. Sutherland* [33]. Ils relient le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2 \rangle$ d'une particule immergée dans un fluide et donnent l'expression de leur coefficient de diffusion D , via les relations :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle [r(t+\tau) - r(t)]^2 \rangle = 6D\tau \quad \text{avec : } D = \frac{k_b T}{6\pi\eta a} \quad (1.7)$$

où a est le rayon de la particule supposée sphérique, η et T sont respectivement la viscosité et la température du liquide. Ici $\langle \dots \rangle$ désigne une moyenne temporelle (sur tous les temps initiaux t). La relation liant le coefficient de diffusion aux propriétés du liquide et de la particule est connue sous le nom de relation de *Stokes-Einstein-Sutherland* (SES). La validation expérimentale de ce résultat marque sans doute l'avènement de la physique des colloïdes, elle est due au travail de *Jean Perrin* [34]. Par ailleurs, *Perrin* effectua aussi une autre expérience consistant à mesurer le profil de concentration induit par la sédimentation de particules colloïdales de gomme-gutte¹⁰, grâce à laquelle il a pu obtenir une mesure précise du nombre d'*Avogadro*. Ceci a permis de valider une théorie atomistique de la matière [35, 36].

À compter de ces travaux, la physique des colloïdes s'est développée et a englobé avec le temps d'autres systèmes comme les polymères, les cristaux liquides, les mousses, les gels... pour devenir un branche de la physique à part entière, appelée physique de la matière molle. Ici, l'adjectif "mou" vient du fait qu'il s'agit de systèmes facilement déformables. En effet, en physique de la matière molle, l'échelle d'énergie typique est l'énergie thermique $k_b T$. Ceci implique que le système est piloté par les fluctuations thermiques (les particules sont sujettes au mouvement brownien). En remarquant que le module élastique E a les dimensions d'une énergie par unité de volume : $J.m^{-3}$, on peut avoir un ordre de grandeur du module élastique pour les systèmes de la matière molle : $E \approx k_b T/a^3$. Par exemple, les tailles typiques des colloïdes sont telles que : $10\text{ nm} \lesssim a \lesssim 1\text{ }\mu\text{m}$, soit : $mPa \lesssim E \lesssim KPa$ à température ambiante. Cette valeur est très faible comparée à celle des systèmes de la matière condensée¹¹.

9. Et non pas les grains de pollen eux-mêmes comme cela est souvent mentionné dans la littérature.

10. Une résine d'arbre.

11. Par exemple pour les métaux : $E \approx 10^2\text{ GPa}$.

De manière générale, une suspension colloïdale consiste en une phase discontinue (particules solides, bulle de gaz, liquides...) dispersée dans un phase continue (liquide, gaz), les combinaisons possibles sont variées. Dans ce travail, nous entendons par suspension colloïdale une suspension de particules solides dispersées dans une phase liquide. Les suspensions de ce type se sont avérées être des systèmes d'une grande utilité à la physique statistique pour comprendre des systèmes plus complexes de la matière condensée. On peut montrer que dans certains cas, les colloïdes se comportent comme de "gros atomes" [37]. Par exemple, *Perrin* a montré qu'une suspension de colloïdes diluée possède les mêmes propriétés d'un point de vue de la physique statistique que celles d'un gaz parfait. Les suspensions les plus simples qu'on puisse imaginer en physique sont les suspensions de sphères dures. Dans ce cas, les particules sont impénétrables et les interactions sont de type "volume exclu". Pour ces dernières, le potentiel entre deux particules $V(r)$, où r est la distance entre les particules, est donné par :

$$V(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma \\ 0 & , \text{sinon} \end{cases} \quad (1.8)$$

où σ est le diamètre des particules. Malgré son extrême simplicité, ce type de potentiel modélise bien la forte répulsion des systèmes atomiques à courte portée. De plus, il est le potentiel naturel dans les théories basées sur la notion de volume-libre.

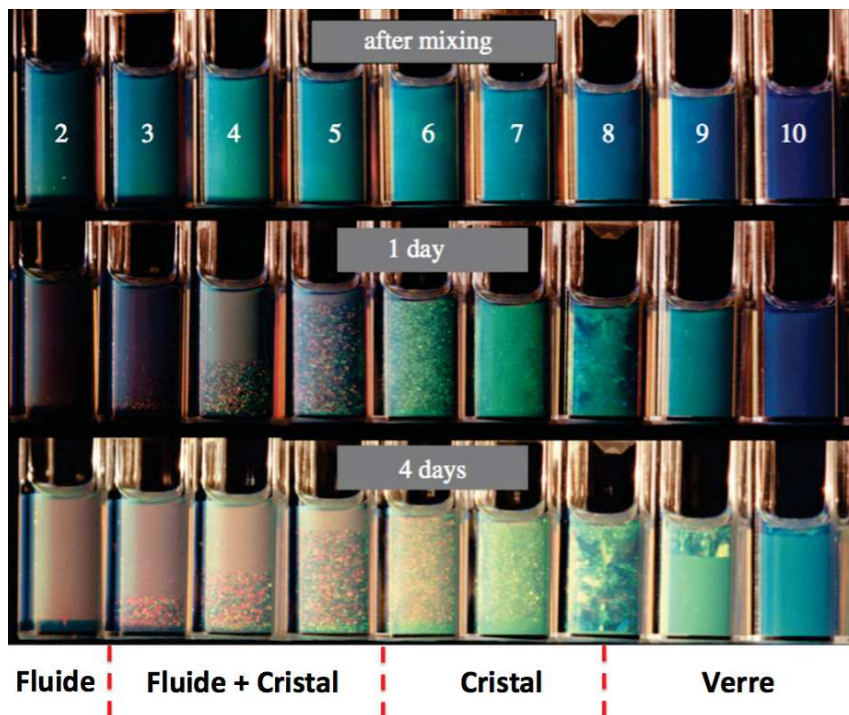


Figure 1.5 – Diagramme de phase expérimental d'une suspension de sphères dures. Une dizaine d'échantillons préparés à différentes fractions volumiques sont éclairés par une lumière blanche et photographiés à différents intervalles de temps. La présence de cristallites se décèle par l'apparition de couleurs pailletées dues à la diffraction de *Bragg* de la lumière blanche par les cristaux. Pour les échantillons les plus concentrés, on observe une phase amorphe (vitreuse) hors équilibre, d'après [38].

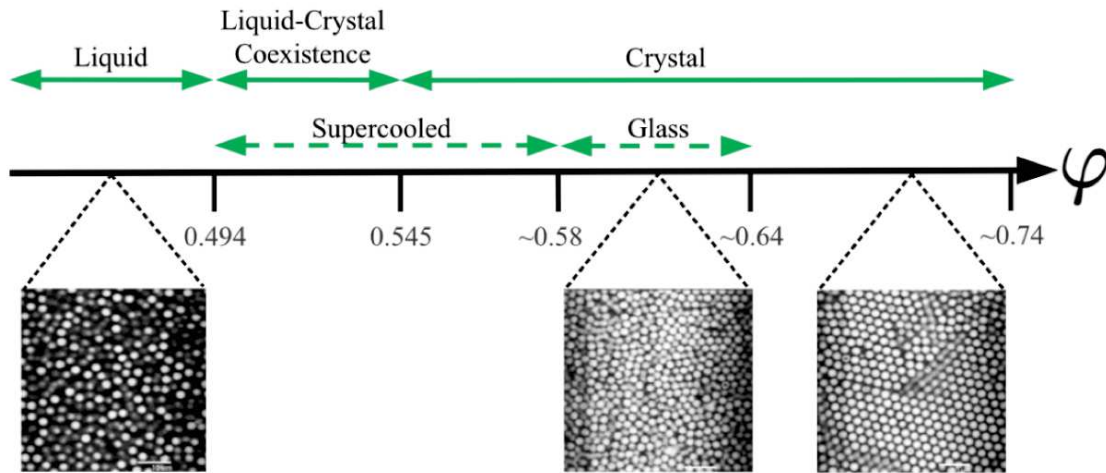


Figure 1.6 – Diagramme de phase théorique d'un système de sphères dures monodisperses en fonction de la fraction volumique. Les flèches pleines et pointillées indiquent une phase à l'équilibre et hors équilibre respectivement. Les images représentent des phases analogues prises à l'aide d'un microscope confocal, d'après [41].

Aussi étonnant que cela puisse être, un système aussi simple qu'une suspension de sphères dures possède des transitions de phases à la manière des systèmes atomiques (cf. fig. 1.5 et 1.6). Ici, le paramètre important qui pilote les transitions de phases et la dynamique du système n'est pas la température mais la fraction volumique en particules φ . Dans les années 1960, de grands débats ont eu lieu concernant le comportement de tels systèmes vis-à-vis de la fraction volumique. Les scientifiques se demandaient si ces systèmes pouvaient subir une transition de phase ordonnée en réponse à l'accroissement de la fraction volumique en particules [35, 39]. D'un point de vue thermodynamique, le comportement d'un système de sphères dures est purement gouverné par l'entropie. En effet, l'énergie libre d'*Helmholtz* s'écrit :

$$F = U - TS = \frac{3}{2}Nk_bT - TS = T \left(\frac{3}{2}Nk_b - S \right) \quad (1.9)$$

où l'énergie interne U est simplement d'origine cinétique. Ainsi, minimiser F revient à maximiser S . La température intervient simplement comme un facteur d'échelle.

La preuve de l'existence d'une transition de phase ordonnée pour de tels systèmes a d'abord été apportée à l'aide de simulations numériques [40]. Il a fallu attendre 1985 avec une expérience de *P. Pusey* et *B. van Meegen* pour enfin obtenir une preuve expérimentale de l'existence d'une transition de phase au sein d'une suspension de sphères dures colloïdales [38]. Ces derniers ont pu observer expérimentalement des phases cristallines et vitreuses dans des suspensions concentrées de particules de *PMMA*¹² (cf. fig. 1.5). De prime abord, cette transition semble surprenante d'un point de vue entropique. La transition fluide-cristal revient alors à dire qu'arranger les particules sur un réseau ordonné représente un gain d'entropie plus important pour le système, que celui de rester dans une phase où les particules sont désordonnées. Ce gain d'entropie se comprend en se rappelant que l'entropie totale d'un système peut généralement

12. polyméthacrylate de méthyle, ce polymère est plus connu sous son nom commercial : *Plexiglas*[®].

se décomposer en deux termes distincts. Un terme d'origine vibrationnel et un terme d'origine configurationnel. La perte d'entropie configurationnelle occasionnée dans la phase cristalline est donc compensée par un gain d'entropie vibrationnelle. Cela est dû au fait que les particules vibrent plus librement autour de leur position d'équilibre sur le réseau cristallin que dans la phase désordonnée [42, 43].

La figure 1.6 détaille le diagramme de phase d'un système de sphères dures monodisperses. À mesure qu'on augmente la fraction volumique, le système passe d'une phase fluide ($0 < \varphi < \varphi_f \approx 0.5$), à une phase surfondue dans laquelle la phase liquide et cristalline coexistent ($0.5 \lesssim \varphi \lesssim 0.58$). Au dessus de $\varphi_f \approx 0.5$ et jusqu'à $\varphi_{hcp} = 0.74$ (correspondant à l'empilement le plus dense possible pour un système de sphères) l'état de plus basse énergie est le cristal. Cependant, nous remarquons qu'il est possible d'obtenir un phase vitreuse désordonnée. Cette condition requière que le système soit assez polydisperse. Ceci pour éviter que la cristallisation de ce dernier apparaisse sur des échelles de temps comparables aux temps expérimentaux [44, 45, 46]. On montre que cette phase surfondue peut perdurer sans cristalliser sur des temps très longs (jusqu'à plusieurs années). Cela permet ainsi, une investigation expérimentale du système. La limite supérieure pour laquelle la phase amorphe peut exister et $\varphi_{rcp} \approx 0.64$, correspondant à la valeur maximale d'un empilement compact aléatoire pour un système de sphères dures monodisperses [47].

1.2.1 Dynamique microscopique et viscosité

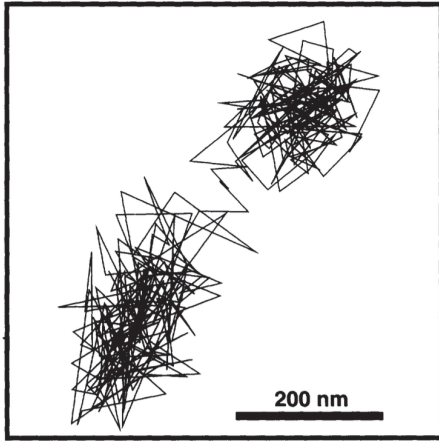


Figure 1.7 – Trajectoire typique d'une particule colloïdale dans une suspension surfondue ($\varphi = 0.56$). La particule est contrainte de vibrer dans la cage formée par ses voisines la majorité du temps. De temps en temps un réarrangement permet à celle-ci de s'échapper en effectuant un "saut" vers une cage à proximité [48].

De façons similaires aux liquides moléculaires subissant un refroidissement, l'augmentation de la fraction volumique pour des suspensions colloïdales implique un ralentissement de la dynamique des particules et un accroissement de la viscosité du système. Dans la limite des faibles fractions volumiques, les particules sont libres de diffuser au sein de la suspension. Au fur et à mesure que la fraction volumique augmente, les particules commencent à se gêner mutuellement et ont de plus en plus de mal à diffuser dans leur milieu environnant, constitué par le fluide et les autres particules. Ceci implique une diminution du coefficient de diffusion à temps longs D_L , et par conséquent un accroissement du temps de relaxation structurale τ_α . En effet, le temps de relaxation peut être vu typiquement comme le temps que met une particule pour diffuser sur une distance de l'ordre de sa taille :

$$\tau_\alpha \propto \frac{a^2}{6D_L} \quad \text{avec :} \quad D_L \equiv \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau} \quad (1.10)$$

Cette notion de temps long pour le coefficient de diffusion réside dans la nature même du mouvement des particules dans la limite des hautes fractions volumiques. En effet, ces dernières présentent une analogie avec l'effet de cage existant dans les systèmes moléculaires discutés plus haut. Ceci est représenté sur la figure 1.7 ; il s'agit de la représentation trajectoire d'une particule colloïdale observée par microscopie pendant une centaine de minutes. Dans un premier temps la particule est contrainte de diffuser au sein de la cage formée par ses voisines : diffusion à temps courts D_s ($\tau \ll 1$). Au bout d'un certains temps ($\tau \gg 1$), elle sort de sa cage : diffusion à temps longs D_L . Ce type de mouvement observable en microscopie, caractéristique d'une dynamique vitreuse, est aussi observé à l'aide de techniques de diffusion de la lumière. Ce processus est à l'origine de la double relaxation de la fonction de diffusion intermédiaire (cf. fig. 1.8 ci-dessous).

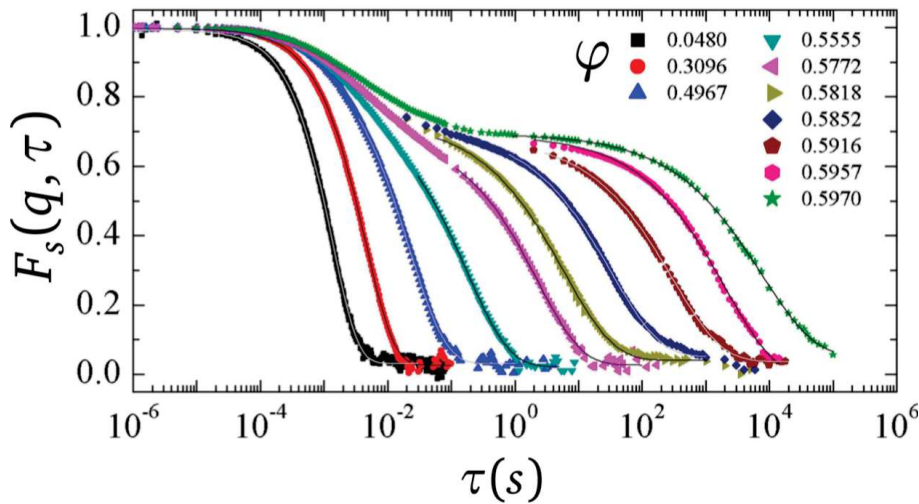


Figure 1.8 – Fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes obtenues pour une suspension de sphères dures colloïdales à différentes fractions volumiques, d'après [19].

Brambilla et al. [19] ont étudié l'évolution du temps de relaxation structurale τ_α d'un système de sphères dures vis-à-vis de la fraction volumique φ . Le temps de relaxation structurale est mesuré à partir d'ajustements de la relaxation α des fonctions de diffusion intermédiaires (cf. fig. 1.8). Ces dernières sont obtenues à l'aide de techniques de diffusion de la lumière (cf. sec. 2.2). Ils ont remarqué qu'une divergence de type loi de puissance, prédit par *MCT*, permettait de modéliser leurs données à des fractions volumiques intermédiaires. Cette divergence est donnée par :

$$\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} = \frac{A}{(\varphi_c - \varphi)^\gamma} \quad (1.11)$$

où A est une constante, τ_0 est le temps caractéristique de la dynamique microscopique dans la limite où $\varphi \rightarrow 0$, γ l'exposant caractérisant la divergence ($\gamma \approx 2.47$ pour un système de sphères dures) et φ_c la fraction volumique critique où la dynamique du système s'arrête. Pour un système de sphères dures, d'après cette théorie les valeurs les plus probables sont $\varphi_c \approx 0.57 - 0.59$ [49]. En revanche, ce type de divergence ne permettait pas d'ajuster l'ensemble de leurs données à hautes fractions volumiques.

En effet, pour arriver à ajuster l'ensemble des données à l'aide de l'équation 1.11, la valeur de l'exposant devait être proche de $\gamma \approx 7$. Ce qui n'est pas cohérent avec la valeur prédite par la théorie de couplage de modes pour un système de sphère dures. Cependant, les auteurs de [19] ont remarqué que la divergence de τ_α était bien modélisée à l'aide d'une loi *Vogel-Fulcher-Tammann généralisée* donnée par :

$$\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} = \exp \left[\frac{B}{(\varphi_c - \varphi)^\delta} \right] \quad (1.12)$$

où B est une constante de l'ordre de l'unité et δ un paramètre libre de l'ajustement. Dans la plupart des études, on utilise plutôt une loi *VFT* classique ($\delta = 1$). Cependant, *Brambilla et al.* ont remarqué qu'une valeur $\delta \sim 2$ permettait de mieux modéliser l'ensemble de leurs données. Il est intéressant de noter que ce type de loi a aussi été utilisé dans des simulations numériques [50, 51]. Ils ont montré à l'issue de leurs résultats que la dynamique évoluait à partir d'un régime de type *MCT*, à fractions volumiques intermédiaires, vers un régime activé caractérisé par une divergence exponentielle de la dynamique (*VFT*) à hautes fractions volumiques. Par ailleurs, ce type de comportement rejoint celui observé dans les systèmes vitreux moléculaires [29]. Bien qu'il n'y ait pas beaucoup d'études couvrant une gamme de fractions volumiques aussi importantes que le travail de [19], d'autres études ont caractérisé le coefficient de diffusion à temps long $D_L(\varphi)$ de systèmes de sphères dures. Les données de *Segrè et al.* [52] sont représentées sur la figure 1.9 (symboles ouverts), ces données ne s'étendent pas au-delà de la transition vers un régime surfondu ($\varphi_f \sim 0.5$). Les données de *van Meegen et al.* [49], bien que moins étendues que les données de *Brambilla et al.* couvrent une gamme intéressante de fractions volumiques. Elle sont représentées sur la figure 1.12 (astérisques noires).

Les mesures de viscosité sont quant à elles plus abondantes dans la littérature que les mesures de dynamique microscopique. Il existe un grand nombre d'études visant à comprendre le comportement de la viscosité à taux de cisaillements nuls¹³, de suspensions de sphères dures au regard de l'accroissement de la fraction volumique [53, 54, 55, 56, 57]. Une grande partie de ces mesures ont été récapitulées dans une revue récente de *Russel et al.* [58]. Les auteurs ont étudié l'ajustement de données de viscosités expérimentales à l'aide de différents modèles théoriques. Notamment, celui de la théorie de couplage de modes (*MCT*) mais aussi un modèle utilisant une approche de type volume-libre qui est un équivalent de l'équation de *Doolittle* utilisée pour les systèmes moléculaires (cf. eq. 1.2). On peut montrer, comme pour les systèmes moléculaires qu'à hautes fractions volumiques l'équation de *Doolittle* rejoint une loi de type *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* [56]. Ces lois sont données par les équations suivantes :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \begin{cases} A(\varphi_c - \varphi)^{-\gamma} & , \text{ MCT} \\ \exp[B/(\varphi_c - \varphi)] & , \text{ VFT} \\ \exp[C\varphi/(1 - \varphi/\varphi_c)] & , \text{ Doolittle} \end{cases} \quad (1.13)$$

13. Dans la suite, sauf mention contraire, quand on parlera de viscosité, il s'agira de la viscosité dans la limite des taux de cisaillements nuls.

où η_0 est la viscosité de la suspension dans la limite où $\varphi \rightarrow 0$ et A, B, C sont des constantes¹⁴. Il ressort de l'étude de *Russel et al.* [58] qu'il est difficile de trancher en faveur d'un modèle plutôt qu'un autre. Ceci est dû essentiellement à deux problèmes d'ordre expérimental : le manque de données de viscosité à hautes fractions volumiques et les erreurs non négligeables sur les mesures de la fraction volumique absolue. Nous détaillerons par la suite l'origine de ces problèmes. À ce jour, déterminer le comportement rhéologique exact de suspensions colloïdales concentrées relève encore du défi expérimental.

Il est clair maintenant que, pour les suspensions colloïdales, comme pour les systèmes moléculaires, le ralentissement de la dynamique microscopique est associé à un accroissement de la viscosité du système. Il semble évident, d'un point de vue physique, que la dynamique microscopique des particules pilote directement la viscosité de la suspension. Des études expérimentales et des simulations ont été menées pour essayer de comprendre plus précisément le lien entre la viscosité à taux de cisaillements nuls d'un système et sa dynamique microscopique pour des suspensions colloïdales [52, 59, 60, 61].

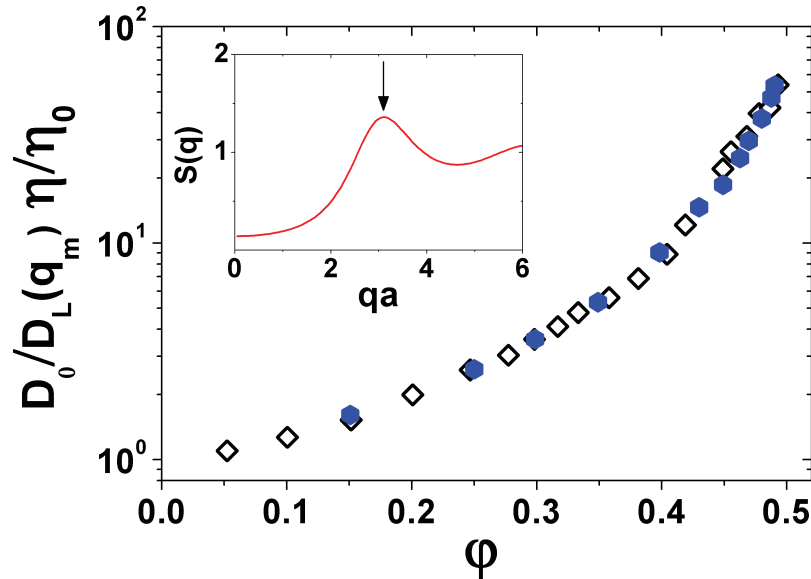


Figure 1.9 – Dynamique microscopique (symboles noirs ouverts) et viscosité (symboles bleus) pour une suspension de sphères dures (*PMMA*). Le coefficient de diffusion à temps long et mesuré au pic du facteur de structure (cf. section 2.2.1), d'après [52].

Segrè et al. ont montré que, pour une suspension de sphères dures colloïdale jusqu'à $\varphi_f \approx 0.5$, la diminution relative du coefficient de diffusion à temps longs est identique à l'augmentation de la viscosité relative de la suspension (si D_L est mesuré dans des conditions où l'on sonde la dynamique au pic du facteur de structure (cf. sec. 2.2.1)) [52]. On dit alors que η et D_L sont couplés. Ces deux quantités sont représentées sur

14. Notons que, par souci de clarté, nous avons choisi les mêmes notations pour les constantes entre les équations 1.11, 1.12 et 1.13 mais a priori rien n'indique qu'elles soient rigoureusement identiques.

la figure 1.9, normalisées par rapport à leur valeur dans la limite des faibles fractions volumiques. Ce résultat, d'un point de vue physique, peut être vu comme une généralisation de la relation SES où $D_L \propto \eta^{-1}$ (cf. eq. 1.7). À ce jour, il n'y a aucune raison évidente qu'elle puisse encore être valide dans la limite des hautes fractions volumiques. D'ailleurs, dans les systèmes vitreux moléculaires des études ont montrées que ces deux quantités pouvaient se découpler. La diffusion des molécules n'est pas autant ralentie que la viscosité du système à l'approche de la transition vitreuse, typiquement $D_L \propto \eta^\xi$ avec $\xi < 1$ [62, 63, 64, 65].

Cet effet semble être étroitement lié avec la notion d'hétérogénéités dynamiques. Le caractère hétérogène de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse a été très étudié ces dernières années dans les systèmes moléculaires, comme dans les suspensions colloïdales ou les milieux granulaires [4, 66, 67, 68]. Ce phénomène semble être un point crucial pour comprendre le comportement de la dynamique des systèmes dans leur ensemble. L'idée générale est qu'il existe au sein du système des régions spatialement définies qui possèdent des dynamiques différentes les unes des autres. Des études ont montré que le ralentissement de la dynamique est accompagné par un accroissement de la longueur de corrélation entre les sous-régions coopératives de l'échantillon [69]. Néanmoins, la taille caractéristique des hétérogénéités dynamiques n'est pas très grande. Par exemple pour les suspensions colloïdales, elle est de l'ordre de $4 - 5 \times d$, où d est le diamètre d'une particule [70].

Les résultats apportés par *Segrè et al.* sont intéressants mais nous laissent quelque peu frustrés. En effet, ces mesures se cantonnent à des fractions volumiques $\varphi \lesssim 0.5$, qui sont inférieures à la transition vers un régime surfondu (cf. fig 1.6). Le régime sondé par cette étude, est caractérisé par une dynamique qui n'est pas encore très ralentie. Si bien que, les propriétés propres aux systèmes vitreux colloïdaux ne sont pas encore explorées.

Au cours de cette thèse, nous avons mis en place une expérience nous permettant d'étudier le couplage entre la viscosité et la dynamique microscopique d'une suspension colloïdale, dans une gamme de fractions volumiques plus étendue que les gammes explorées jusqu'alors.

Pour tenter de répondre à cette problématique, nous avons dû nous confronter à deux problèmes d'ordre expérimental majeurs :

- Il est techniquement difficile de mesurer la viscosité à taux de cisaillements suffisamment faibles pour des échantillons à fractions volumiques élevées à l'aide des techniques de rhéométrie usuelles.
- Les erreurs inévitables sur la détermination de la fraction volumique absolue d'une suspension colloïdale impliquent : qu'il est impossible de comparer, et particulièrement à hautes fractions volumiques, des mesures de dynamique microscopique et de viscosité effectuées par différentes études, et menées sur différents échantillons.

Dans la suite, nous détaillerons l'origine de ces deux difficultés.

1.2.2 Les limites de la rhéologie classique

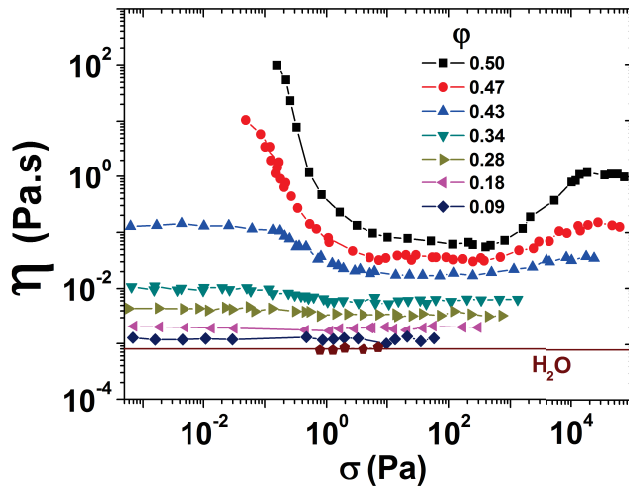


Figure 1.10 – Viscosité d’une suspension de particules colloïdales de latex en fonction de la contrainte de cisaillement imposée et de la fraction volumique [71].

La rhéologie a pour objet l’étude de la déformation et/ou de l’écoulement d’un système sous l’effet d’une contrainte. Du fait de leur caractère "mou" évoqué précédemment, la rhéologie s’est beaucoup intéressée aux suspensions colloïdales [72]. Dans la limite des faibles fractions volumiques, ces dernières se comportent comme des fluides newtoniens, pour lesquels la contrainte σ est proportionnelle au taux de cisaillements $\dot{\gamma}$ (ou vitesse de cisaillement) soit :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.14)$$

où η est la viscosité du milieu. Dès lors que la fraction volumique en particules n’est plus négligeable, la relation 1.14 n’est plus valable et on observe une déviation vis-à-vis du comportement newtonien. La plupart des suspensions colloïdales montrent des propriétés rhéo-fluidifiantes : c’est-à-dire une diminution de la viscosité du système lorsque la contrainte de cisaillement augmente¹⁵ (cf. fig. 1.10). Pour quantifier si la microstructure de la suspension est pilotée par la diffusion des particules (régime linéaire) ou bien par l’écoulement induit par le cisaillement (régime non-linéaire), il est nécessaire d’introduire le nombre de *Péclet*. Cette quantité adimensionnée compare le temps que met une particule pour diffuser sur une distance égale à sa taille, par rapport au temps caractéristique de l’écoulement induit par le cisaillement (le temps d’advection) :

$$Pe = \frac{\tau_\alpha}{(\dot{\gamma}^{-1})} = \frac{\sigma \tau_\alpha}{\eta} \quad (1.15)$$

Si $Pe \ll 1$, alors le mécanisme de diffusion est capable de restaurer l’équilibre de la microstructure de la suspension sur des échelles de temps comparables à celles de l’écoulement, on est alors dans un régime linéaire. Si $Pe \gg 1$, alors le mécanisme de diffusion n’a pas le temps de rétablir l’équilibre structural de la suspension sur des échelles de temps de l’écoulement. La suspension est alors gouvernée par les interactions hydrodynamiques et peuvent apparaître des effets rhéo-fluidifiants, le régime sondé n’est plus linéaire (cf. fig. 1.10).

La relation entre le temps de relaxation $\tau_\alpha(\varphi)$ et la viscosité $\eta(\varphi)$ étant théoriquement inconnue dans la limite où la suspension ne peut plus être considérée comme diluée ; on écrit alors : $\beta[\tau_\alpha/\tau_0] = \eta/\eta_0$, où β est un facteur numérique qui peut dépendre de φ . Ici τ_0 est le temps typique que met une particule pour diffuser sur une distance équivalente à sa taille dans la limite où le système est dilué :

15. À hautes fractions volumiques, on observe également un effet rhéo-épaississant à grands taux de cisaillements (cf. fig.1.10).

$\tau_0 = \tau_\alpha(\varphi \rightarrow 0) \sim a^2/6D$. Et η_0 est la viscosité du solvant dans lequel sont suspendues les particules, $\eta_0 = \eta(\varphi \rightarrow 0)$. Si η et τ_α sont couplés alors $\beta = 1$. Sinon, on dit que η et τ_α sont découplés et $\beta \neq 1$. Notons qu'à très grands φ on pourrait s'attendre à $\beta > 1$ par analogie avec les systèmes moléculaires (où il a été montré que le coefficient de diffusion ne croît pas aussi vite que la viscosité du système). Le nombre de Péclet introduit ci-dessus (cf. eq. 1.15) peut donc s'écrire :

$$Pe = \frac{a^3 \sigma}{k_b T \beta} \quad (1.16)$$

La condition $Pe \ll 1$ nous donne un ordre de grandeur de la contrainte critique σ_c à partir de laquelle des effets non-linéaires peuvent apparaître¹⁶, on a :

$$\sigma_c \sim \frac{k_b T}{a^3} \beta \gtrsim \frac{k_b T}{a^3} \quad (1.17)$$

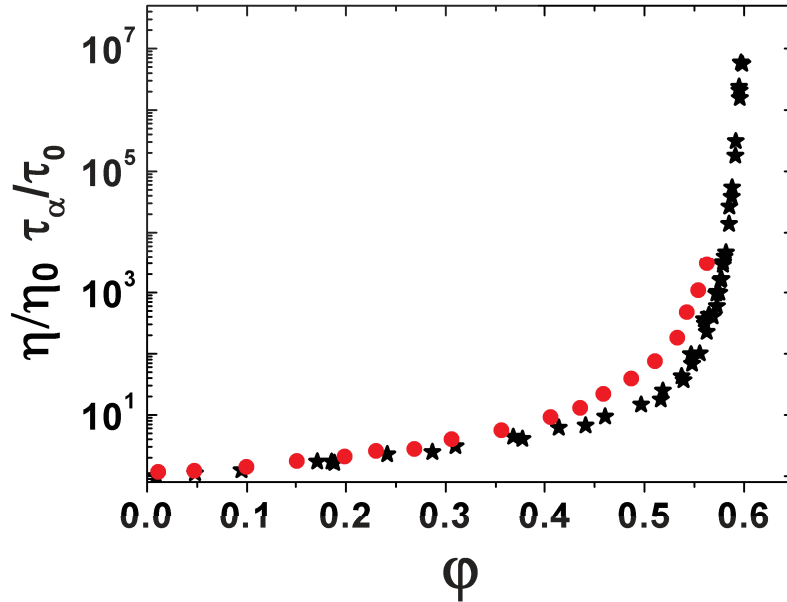


Figure 1.11 – Viscosités relatives (symboles rouges) dans la limite des petits taux de cisaillements [56] et temps de relaxation structurale relatifs (symboles noirs) pour une suspension de sphères dures [19].

Chengh *et al.* [56] ont effectué des mesures de viscosités dans la limite où $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Elles couvrent la plus grande gamme de fractions volumiques explorée à ce jour pour une suspension de sphères dures. Ces données sont représentées en rouge sur la figure 1.11. Elles ont été obtenues en appliquant des contraintes σ inférieures à la contrainte critique σ_c (cf. eq. 1.17). Pour y parvenir, les auteurs de [56] ont utilisé un viscosimètre de Zimm-Crothers, qui est un viscosimètre assez complexe, permettant d'appliquer de faibles contraintes et de mesurer les petites déformations résultantes. De plus, ils ont noté que, pour des suspensions encore plus concentrées que celles étudiées, il était quasiment impossible de mesurer proprement dans le régime linéaire la

16. L'équation 1.17 donne un ordre de grandeur de σ_c , en pratique des effets non-linéaires peuvent d'ores et déjà apparaître à $\sigma \sim \sigma_c$. il convient d'être au moins un ordre de grandeur en dessous de la contrainte critique pour s'assurer d'être dans un régime linéaire [56].

viscosité de la suspension. En effet, ils ont montré que cela impliquerait des mesures qui pourraient prendre des semaines voire des années. Ceci s'explique par le fait que le cisaillement doit rester lent par rapport à la dynamique spontanée ($Pe \ll 1$) alors que le temps caractéristique augmente très fortement à grand φ . À cela s'ajoute une difficulté expérimentale liée aux complications concernant l'introduction d'échantillons concentrés dans un rhéomètre tout en préservant l'homogénéité des échantillons et ce sans modifier leurs fractions volumiques [56, 73]. Tous ces facteurs impliquent que les techniques de rhéologie classiques ne sont pas adaptées à l'étude de la viscosité à taux de cisaillements nuls de suspensions colloïdales à hautes fractions volumiques.

En ce qui concerne les mesures de dynamique microscopique, les techniques de diffusion de la lumière permettent de mesurer la dynamique de suspensions colloïdales sur des gammes bien plus larges en fractions volumiques que les techniques de rhéologie usuelles (cf. fig. 1.11). Les données en noir sur la figure 1.11 sont les données de dynamique microscopique qui couvrent à ce jour, la plus grande gamme de fractions volumiques pour un système de sphères dures. Ces données couvrent typiquement trois décades de plus que les données de viscosité. Les mesures de dynamique sont techniquement moins problématiques à hautes fractions volumiques que les mesures de viscosité.

1.2.3 Le problème de la détermination de la fraction volumique

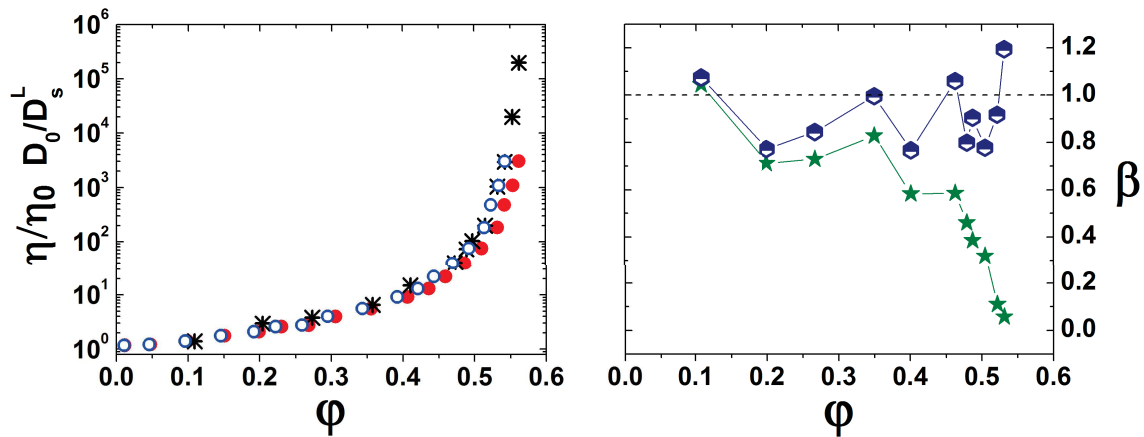


Figure 1.12 – Illustration du problème lié à l'erreur sur la détermination de la fraction volumique absolue d'une suspension colloïdale. À gauche sont représentées les données de viscosité en rouge (données brutes), en cercles bleus (où $\varphi \times 0.965$). En noires les données du coefficient de diffusion *self* à temps longs (où $\varphi \times 1.022$). À droite le coefficient β correspondant (voir texte), d'après [73].

D'un point de vue expérimental, la détermination de la fraction volumique d'une suspension colloïdale n'est pas une mince affaire. Il existe différentes méthodes envisageables, chacune avec leurs propres avantages et inconvénients. Alors qu'il est possible d'obtenir des précisions sur la fraction volumique relative aussi bonnes que $\Delta\varphi/\varphi \approx 10^{-4}$. Poon *et al.* [73] ont montré qu'il semble illusoire de pouvoir espérer obtenir un écart relatif par rapport à la fraction volumique absolue d'une suspension colloïdale $\Delta\varphi_{abs}$, tel que : $\Delta\varphi_{abs} = |\varphi_{exp} - \varphi_{abs}|/\varphi_{abs} \lesssim 3 - 6\%$.

Cette erreur n'est pas négligeable et peut avoir des effets dramatiques dans les régions où la dynamique et la viscosité d'une suspension sont fortement dépendantes de la fraction volumique, typiquement dans la gamme $\varphi > 0.55$. Par exemple, entre $\varphi = 0.57$ et $\varphi = 0.59$, le temps de relaxation augmente de plus de deux décades (cf. fig.1.11).

Ceci pose problème pour comparer les mesures de dynamique et de viscosité faites par différents groupes, sur différentes suspensions de particules, avec différents protocoles de mesure de la fraction volumique. En effet, chaque jeu de données sera affecté par une incertitude sur la fraction volumique expérimentale vis-à-vis de la fraction volumique absolue. Par exemple, imaginons que l'on veuille comparer des mesures de coefficients de diffusion *self*¹⁷ à temps longs avec des données de viscosité, pour étudier la validité de la relation *SES* (cf. eq. 1.7) en fonction de la fraction volumique. Pour des suspensions concentrées, l'équation 1.7 pourrait alors ne pas être valable. Comme nous l'avons fait précédemment pour le temps de relaxation structurale, on peut la généraliser en écrivant¹⁸ :

$$D_L^s(\varphi) = \frac{k_b T}{6\pi\eta(\varphi)a} \times \beta \quad (1.18)$$

où D_L^s est le coefficient de diffusion *self* à temps long et β le même¹⁹ facteur numérique qui peut dépendre de φ introduit précédemment. À l'aide des équations 1.7 et 1.18 on écrit β tel que :

$$\beta = \frac{D_L^s(\varphi)}{D_0} \frac{\eta(\varphi)}{\eta_0} \quad (1.19)$$

Dès lors que $\beta \neq 1$, alors la relation *SES* n'est plus valable. Sur la figure 1.12 sont représentées en astérisques bleues des mesures de coefficients de diffusion *self* à temps long $D_L^s(\varphi)$ obtenues par *van Meegen et al.* [49]. La fraction volumique de ces données a été multipliée par un facteur 1.022, en faisant l'hypothèse, expérimentalement envisageable, d'une sous-estimation de leur part de la fraction volumique absolue de 2.2%. En bleu sont représentées les données $\eta(\varphi)$ (les mêmes données que celles de la figure 1.11) obtenues par *Chengh et al.* [56] et multipliées par un facteur 0.965. On calcul alors le facteur β représenté en bleu sur la figure 1.12 à droite. On voit alors que $\beta \approx 1$ signifiant que la relation *SES* semble rester valable pour ces données. Si maintenant, on calcul β avec les données brutes pour la viscosité (en rouge sur la figure 1.12), alors $\beta \rightarrow 0$ quand φ augmente, signifiant que les particules sembleraient diffuser plus rapidement que la viscosité ne le permettrait d'après la relation *SES*. La conclusion à tirer de cet exemple est qu'il est impossible de comparer des données de viscosité et de dynamique issues d'expériences distinctes. Et cela, en raison d'erreurs inévitablement commises sur la mesure expérimentale de φ , et à cause d'une croissance drastique de la dynamique et de la viscosité à hautes fractions volumiques.

17. Le coefficient d'autodiffusion est appelé généralement coefficient de diffusion *self*.

18. Nous reprenons ici l'argument détaillé dans [73].

19. Rigoureusement identique si D_L^s et τ_α sont couplés.

1.3 Approche expérimentale

- Pour éviter le problème lié à la détermination de la fraction volumique absolue, une réponse envisageable serait : puisqu'il n'est pas possible de comparer des expériences de dynamique microscopique et de viscosité effectuées séparément, il faut trouver un moyen d'effectuer des mesures de viscosité et de dynamique sur le même échantillon *simultanément*, c'est-à-dire lors d'une seule et même expérience.
- De manière à comparer la viscosité à la dynamique microscopique, on doit pouvoir mesurer la viscosité dans la limite des taux de cisaillements nuls à hautes fractions volumiques. Pour ce faire, on ne peut pas avoir recours aux techniques conventionnelles de rhéologie.

L'idée proposée dans ce travail est d'incorporer au sein de la suspension colloïdale (dont on veut mesurer la viscosité et la dynamique microscopique), une très faible quantité de particules-sondes micrométriques (typiquement $\varphi_s \sim 10^{-4}$). Ces particules, sous l'effet de la gravité vont sédimenter au sein de la suspension concentrée en particules-hôtes. Ceci est représenté schématiquement sur la figure 1.13. En mesurant la vitesse de sédimentation des particules-sondes, nous obtenons une information sur la viscosité de la suspension. En prenant le rapport des tailles suffisamment grand ($R/a \gg 1$) où a est le rayon des particules de la suspension-hôte (en bleu sur la figure 1.13) et R le rayon des particules-sondes (en rouge sur la figure 1.13), nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse que la suspension-hôte agit comme un milieu effectif pour les particules-sondes. Nous appliquons alors les rudiments de mécanique Newtonienne et de mécanique des fluides pour déterminer la vitesse de sédimentation des particules-sondes.

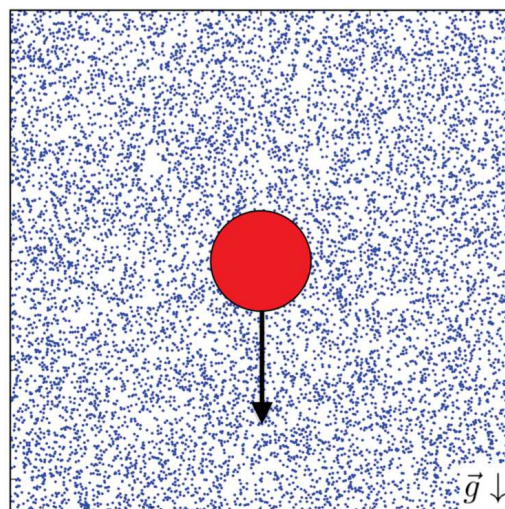


Figure 1.13 – Représentation schématique de l'approche expérimentale utilisée dans cette thèse. En bleu est représentée la suspension colloïdale (hôte) dont on veut mesurer la dynamique microscopique ainsi que la viscosité. On incorpore une faible quantité des particules-sondes (en rouge), sous l'effet de la gravité ces particules vont sédimenter. La vitesse de sédimentation va nous renseigner sur la viscosité de la suspension-hôte.

Une particule de rayon R , de volume V_p , de masse volumique ρ_p sédimentant dans un milieu de masse volumique ρ_s et de viscosité η à une vitesse \vec{v} est soumise à trois forces :

- La force de pesanteur : $\vec{P} = m\vec{g} = \rho_p V_p \vec{g}$
- La poussée d'Archimède : $\vec{F}_A = -\rho_s V_p \vec{g}$
- La force de trainée visqueuse²⁰ $\vec{F}_v = -k\vec{v} = -6\pi\eta R\vec{v}$

En utilisant la deuxième loi de *Newton*, on montre que la vitesse de sédimentation vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = \left(\frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_p} \right) g \quad \text{avec :} \quad \tau = \frac{m}{k} = \frac{2\rho_p R^2}{9\eta} \quad (1.20)$$

La résolution de cette équation différentielle nous donne l'évolution de la vitesse de la particule-sonde :

$$v = v_s (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec :} \quad v_s = \frac{2(\rho_p - \rho_s)R^2 g}{9\eta} \quad (1.21)$$

Cette équation est typique d'un régime transitoire de temps caractéristique τ . Notons que quand $t \rightarrow \infty$, on a $v \rightarrow v_s$; où v_s est appelée vitesse de *Stokes* (qui est la vitesse de sédimentation limite de la particule). Notons de plus que, dans la limite des faibles nombres de *Reynolds* : $Re = (\rho_s v R)/\eta$, les effets visqueux sont prépondérants devant les effets inertiels du fluide, ce qui est quasiment tout le temps vérifié dans la physique des colloïdes. Pour les expériences effectuées ici, on a : $Re \lesssim 10^{-5}$, le régime transitoire où l'inertie domine est très court. Par exemple, pour une particule de silice de taille $R \approx 1 \mu m$ sédimentant dans l'eau à $20^\circ C$ on a : $\tau \approx 1 \mu s$. Notons encore que des travaux récents du groupe de *R. Piazza*²¹ ont montré que le principe d'Archimède est modifié si le fluide-hôte est lui même constitué d'une suspension de particules [74]. Toutefois, si les particules de la suspension ont la même masse volumique que le solvant (ce qui est essentiellement le cas des particules de microgel que nous utilisons dans ce travail), l'expression usuelle de la poussée d'Archimède utilisée ici est correcte.

Pour savoir quel régime nous sondons avec cette expérience (linéaire ou pas), nous devons évaluer la contrainte de cisaillement typique qu'applique une particule-sonde qui sédimente sur la suspension environnante. La contrainte a les dimensions d'une pression. Ainsi la contrainte σ_s engendrée dépend du poids apparent²² de la particule sonde et de sa section S (la surface du disque de rayon équivalent à celui de la particule). On a donc :

$$\sigma_s \sim \frac{(\rho_p - \rho_s)V_p g}{S} \sim \Delta\rho R g \quad (1.22)$$

20. Valable pour une particule sphérique dans la limite des faibles nombres de *Reynolds*.

21. École polytechnique de Milan.

22. Le poids de la particule corrigé par la poussée d'Archimède.

	$R(\mu m)$	$\rho(g.cm^{-3})$
particule-sonde	2.3	1.8
particule-hôte	0.175	1.002



Figure 1.15 – À gauche : tailles et masses volumiques des particules-sondes et des particules de la suspension-hôte. À droite : dessin à l'échelle d'une particule-sonde et d'une particule de la suspension-hôte.

Les particules-sondes dans cette expérience sont des particules de silice de rayon $R \approx 2 \mu m$ et $\rho_p \approx 1.8 g.cm^{-3}$ (nous détaillerons ces mesures par la suite). La condition nécessaire pour sonder le régime linéaire de la suspension et donc pouvoir mesurer la viscosité à taux de cisaillements nuls, nous est donnée d'après les équations 1.16, 1.17, 1.22, soit :

$$Pe \ll 1 \Leftrightarrow Pe = \frac{\sigma_s}{\sigma_c} \sim \frac{\Delta\rho Ra^3 g}{k_b T \beta} \ll 1 \quad (1.23)$$

Notons que si η et τ_α venaient à se découpler de manière similaire à ce qui est observé dans les systèmes moléculaires, alors $\beta > 1$ et cela jouerait en notre faveur. Il est intéressant de noter aussi que le rapport dans l'équation 1.23 ne dépend pas de la viscosité du système. Ainsi, si cette relation est valide dans la limite où le système est dilué, alors elle est vérifiée pour tout φ . Ici, nous avons assumé que la masse volumique de la suspension était indépendante de la fraction volumique. Ceci n'est pas vrai dès lors que la masse volumique des particules est différente de celle du solvant dans lequel elles sont suspendues.

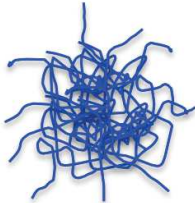


Figure 1.14 – Représentation schématique d'une particule de microgel.

Dans ce travail, nous avons utilisé des particules de microgel, particules constituées de polymères réticulés. Une particule de microgel est représentée schématiquement sur la figure 1.14 ci-contre. Ces particules sont dispersées dans de l'eau. On montre (cf. sec. 3.3.1) que la masse de ces particules de microgel est constituée à 97% d'eau. Leur masse volumique est donc très proche de celle du solvant, on a : $\rho_{microgel} = 1.002 g.cm^{-3}$ à $T = 20^\circ C$, soit : $\rho_{H_2O}/\rho_{microgel} \sim 99.6\%$; ce qui nous permet de partir du principe que, dans cette étude, le terme $\Delta\rho$ est indépendant de φ . Les caractéristiques des particules que nous utilisons seront détaillées plus loin (cf. sec. 3.2.2). Nous les anticipons ici, afin de pouvoir donner un ordre de grandeur du nombre de *Péclet* et aussi afin que le lecteur ait une idée de la disparité des tailles des composants du système. Ces données sont récapitulées²³ sur la figure 1.15.

À partir de l'équation 1.23 on calcule, dans la limite où il n'y a pas de découplage ($\beta = 1$), $Pe = 10^{-2}$. Ceci nous conforte dans le fait que nous sommes dans la limite $Pe \ll 1$ et qu'avec cette expérience, nous sondons le système dans un régime linéaire. Le rapport des tailles R/a entre les particules-sondes et les particules-hôtes

23. Le rayon des particules-hôtes est donné à $T = 20^\circ C$, la taille des particules de microgel est dépendante de la température (cf. fig. 3.9).

est $R/a \approx 13$. Le dessin sur la figure 1.15 représente les deux particules à l'échelle. En assumant la suspension de particules-hôtes comme un milieu effectif ($R/a \gg 1$) pour les particules-sondes, et en considérant que la masse volumique de la suspension-hôte est indépendante de la fraction volumique en particules de microgel, on est en mesure de relier la vitesse de sédimentation $v_s(\varphi)$ des particules-sondes à la viscosité de la suspension $\eta(\varphi)$, on a :

$$\frac{v_0}{v_s(\varphi)} = \frac{\eta(\varphi)}{\eta_0} \quad (1.24)$$

où v_0 est la vitesse de sédimentation des particules-sondes dans la limite où la fraction volumique en particules-hôtes tend vers zéro. C'est-à-dire la vitesse de sédimentation des particules-sondes dans le solvant seul, et η_0 est la viscosité du solvant dans lequel sont dispersées les particules. Dans notre cas il s'agit de la viscosité de l'eau.



Chapitre 2

Diffusion de la lumière

Sommaire

2.1	Diffusion statique de la lumière (SLS)	34
2.1.1	Facteur de forme $P(q)$: système dilué	38
2.1.2	Facteur de structure $S(q)$: système concentré	39
2.2	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	41
2.2.1	Diffusion dynamique de la lumière <i>traditionnelle</i>	42
2.2.2	Diffusion dynamique de la lumière <i>multispeckles</i>	45

Quand un faisceau d'ondes électromagnétiques¹ éclaire un échantillon, il induit par le biais de son champ électrique incident oscillant un mouvement des électrons de l'échantillon. Ce mouvement uniformément accéléré des charges électriques produit une onde électromagnétique dite secondaire qui peut être modélisée en première approximation comme le rayonnement associé à un dipôle oscillant [75]. Ce processus décrit qualitativement ci-dessus est appelé *diffusion*. Le premier sentiment au regard de ce processus de diffusion est que des informations sur les propriétés physiques de l'échantillon diffusant doivent être présentes dans le champ électromagnétique diffusé. Le principe même des techniques de diffusion conventionnelles est de mesurer le champ électrique ou l'intensité diffusé par l'échantillon pour en déduire les propriétés physiques du système (par exemple : la forme des objets, la structure du système...). Les expériences de diffusion de rayonnements (lumière, neutrons, rayons X) reposent sur une architecture commune (cf. fig. 2.1). On peut par exemple mesurer la dépendance angulaire du champ électrique diffusé, qui donnera des informations sur les propriétés structurelles de l'échantillon : c'est la diffusion dite *statique*. En mesurant les propriétés temporelles du champ électrique diffusé, on aura des informations sur les propriétés dynamiques du système : c'est la diffusion dite *dynamique*. Ce chapitre a pour vocation d'introduire quelques principes généraux de la diffusion de la lumière par une suspension de particules ; le lecteur soucieux d'approfondir le sujet peut se reporter aux références [76, 77] dont l'exposé ci-après est largement inspiré.

2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)

Lors d'une expérience de diffusion statique de la lumière, on cherche à mesurer l'intensité moyenne diffusée par le système en fonction de l'angle de diffusion θ (cf. fig. 2.1). Cela nous renseignera sur les propriétés structurelles de l'échantillon. En ce qui concerne une expérience de diffusion de la lumière, le faisceau incident est généralement une onde plane polarisée linéairement, dont le champ électrique au temps t et en une position \vec{r} par rapport à une origine arbitraire O s'écrit :

$$E_i(\vec{r}, t) = E_0 \exp \left[i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t) \right] \quad (2.1)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique incident, ω sa pulsation et \vec{k}_i le vecteur d'onde de la lumière incidente défini par : $\vec{k}_i = n \vec{k}_0$. Ici n est l'indice de réfraction du milieu diffusant et $\|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda$ la norme du vecteur d'onde dans le vide, avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente. La question que le physicien vient à se poser est la suivante : connaissant le champ incident $E_i(\vec{r}, t)$, quelle est la forme du champ électrique diffusé par le système en un temps t au niveau d'un détecteur placé à une position \vec{R} par rapport à l'échantillon, $E_s(\vec{R}, t)$? Il est clair que le champ diffusé dépendra de l'interaction entre la lumière et la matière composant l'échantillon. Ce type d'interaction est à première vue décrit à partir d'une théorie quantique de diffusion du rayonnement, mais cette physique souvent complexe dépasse le cadre de cette thèse. Heureusement, on peut montrer que dans la plupart des cas, les résultats obtenus à partir de la théorie classique de l'électromagnétisme ne diffèrent que de très peu de

1. Par exemple un faisceau laser.

ceux obtenus à partir de la théorie quantique du rayonnement [78]. Dans ce cas, le problème se résume globalement à appliquer les équations de *Maxwell* à l'étude de la propagation d'une onde plane électromagnétique au sein d'un milieu de constante diélectrique variable dans l'espace et dans le temps $\epsilon(\vec{r}, t)$ dans l'approximation où le milieu est faiblement diffusant².

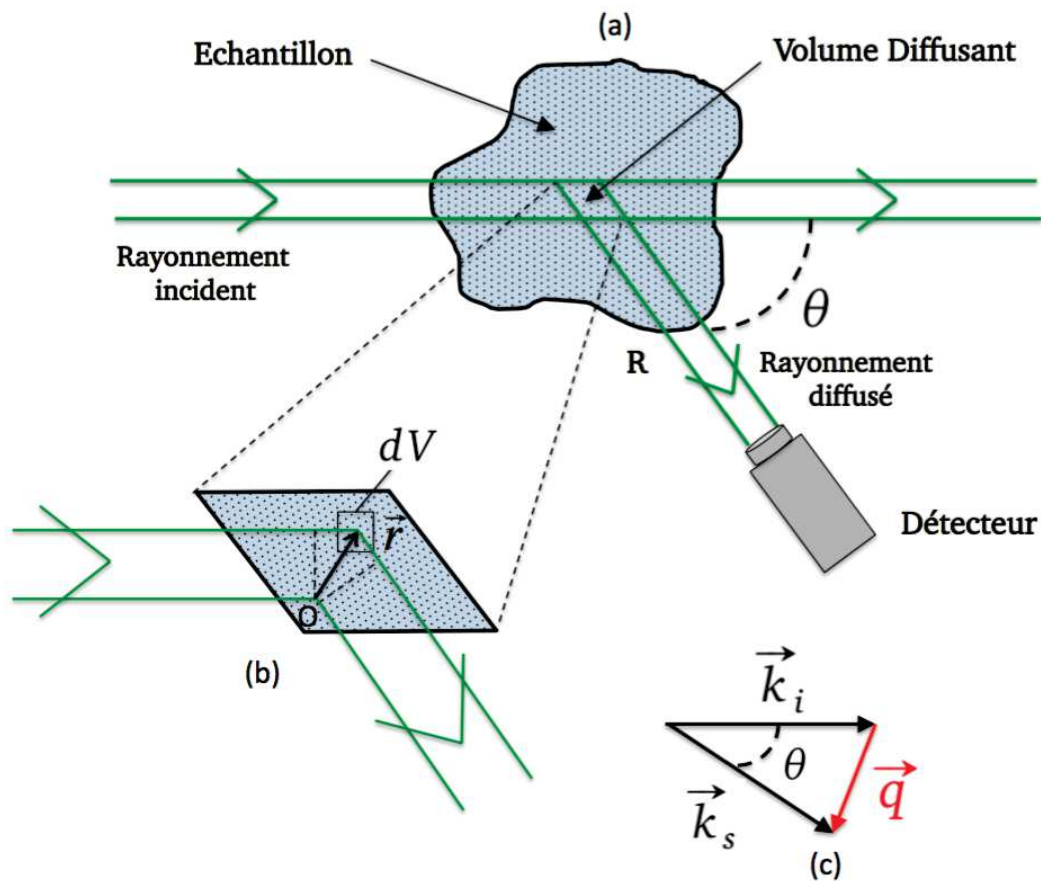


Figure 2.1 – Géométrie typique d'une expérience de diffusion de rayonnements d'après [76] :

- (a) Expérience vue de dessus, l'échantillon est éclairé par la gauche et le signal est collecté par un détecteur à une distance R de l'échantillon et à un angle θ par rapport au faisceau incident.
- (b) Agrandissement du volume diffusant de l'échantillon, un faisceau est diffusé par un volume élémentaire dV centré en l'origine 0 , un autre faisceau par un volume similaire à une position \vec{r} .
- (c) Représentation des vecteurs d'onde incident \vec{k}_i , diffusé \vec{k}_s et du vecteur de diffusion \vec{q} .

2. Ceci revient à appliquer l'approximation de *Rayleigh-Gans-Debye*.

On montre que le champ électrique infinitésimal $dE_s(\vec{R}, t)$, dans l'approximation de champ lointain ($R \gg V^{\frac{1}{3}}$), diffusé par un volume dV à une distance R de l'échantillon au temps t est donné par :

$$dE_s(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0}{4\pi} \frac{\exp[i(\vec{k}_s \cdot \vec{R} - \omega t)]}{R} \left[\frac{\epsilon(\vec{r}, t) - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}} \right] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.2)$$

où $\bar{\epsilon}$ est la constante diélectrique moyenne du milieu et \vec{q} est le vecteur de diffusion (cf. fig. 2.1) défini par :

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (2.3)$$

avec \vec{k}_s le vecteur d'onde de la lumière diffusée. Dans le cas où la diffusion est élastique³ : $k_s \approx k_i = k$, on montre à l'aide de l'équation ci-dessus que :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4)$$

Si nous regardons en détail l'équation 2.2 nous pouvons l'identifier à l'équation décrivant le rayonnement d'un dipôle oscillant de pulsation ω . L'onde générée par ce dipôle oscillant est une onde sphérique (deuxième terme) dont l'amplitude est notamment proportionnelle à $[\epsilon(\vec{r}, t) - \bar{\epsilon}]$. En effet, c'est la variation spatiale et/ou temporelle de l'indice de réfraction du milieu⁴ qui induit la diffusion de l'onde électromagnétique incidente. Le dernier terme $\exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r})$ donne le déphasage entre la lumière diffusée par un volume élémentaire en une position \vec{r} , par rapport à la lumière diffusée par un volume élémentaire en un origine O . En effet, une onde produite en un point \vec{r} parcourt une distance δ supérieure comparée à une onde produite en un point O , donnée par : $\delta = (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_s \cdot \vec{r})/k$. Il en résulte une différence de phase $-\vec{q} \cdot \vec{r}$ rad entre ces deux ondes (cf. fig. 2.1).

Nous considérons maintenant non plus le cas d'un seul corps diffusant mais on s'intéresse au champ électrique diffusé par un ensemble de diffuseurs discrets dispersés dans un liquide⁵. Il faut alors intégrer l'équation 2.2 sur le volume de chaque particule du système et sommer les contributions de chaque particule pour obtenir le champ total résultant diffusé à une distance R :

$$E_s(\vec{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(\vec{k}_s \cdot \vec{R} - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\vec{q}, t) \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (2.5)$$

où $\vec{R}_j(t)$ est la position du centre de masse de la particule j au temps t et $b_j(\vec{q}, t)$ est la longueur de diffusion de la particule j , donnée par :

$$b_j(\vec{q}, t) = \int_{V_j} \Delta\rho(\vec{r}_j, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3r_j \quad (2.6)$$

où V_j est le volume de la particule j et $\Delta\rho(\vec{r}_j, t) = \frac{k^2}{4\pi} [\epsilon(\vec{r}_j, t) - \bar{\epsilon}]/\bar{\epsilon}$ est une mesure locale du contraste optique entre la particule j et son milieu environnant. Généralement, dans une expérience de diffusion, on ne s'intéresse pas à la dépendance du

3. L'énergie du photon diffusé est la même que celle du photon incident.

4. L'indice de réfraction est lié à ϵ , pour un milieu non-magnétique : $n = (\epsilon/\epsilon_0)^{\frac{1}{2}}$.

5. Par exemple une suspension colloïdale.

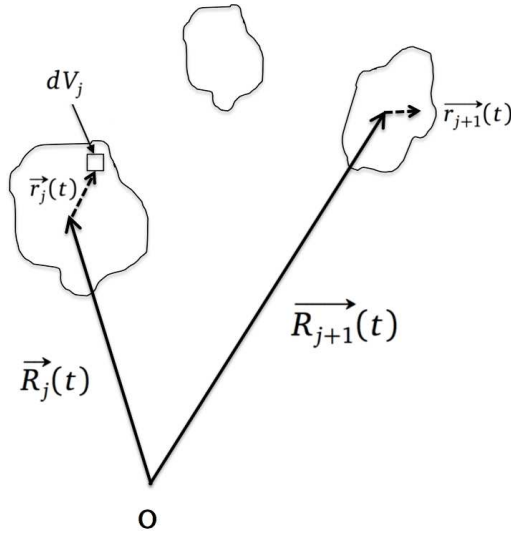


Figure 2.2 – Représentation du système de coordonnées choisi : \vec{R}_j désigne la position de la particule j au sein du système, \vec{r}_j désigne la position du volume diffusant dV_j au sein de la particule j .

champ diffusé en fonction de la position \vec{R} du détecteur mais à la dépendance en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} . De plus, un détecteur mesure typiquement l'intensité diffusée par l'échantillon plutôt que le champ électrique. Ces deux quantités sont liées entre elles par la relation suivante : $I_s = |E_s E_s^*|^2$, et donc l'intensité diffusée au temps t est donnée à partir de l'équation 2.5 par l'expression suivante :

$$I_s(\vec{q}, t) = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\vec{q}, t) b_k^*(\vec{q}, t) \exp\left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t))\right] \quad (2.7)$$

Si nous sommes intéressés par les propriétés structurales de l'échantillon alors nous regarderons la moyenne d'ensemble⁶ de l'intensité diffusée notée $\langle \dots \rangle$. On a ainsi :

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\vec{q}) b_k^*(\vec{q}) \exp\left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)\right] \right\rangle \quad (2.8)$$

L'équation 2.8 est un résultat général concernant l'intensité moyenne diffusée par un ensemble de particules discrètes. Ce résultat se simplifie si on suppose que toutes les particules sont identiques (échantillon monodisperse)⁷ :

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b(\vec{q})^2 \exp\left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)\right] \right\rangle \quad (2.9)$$

6. Dans le cas où le système diffusant est ergodique, la moyenne d'ensemble est équivalente à la moyenne temporelle.

7. $b_j(\vec{q}) = b_k(\vec{q}) = b(\vec{q})$.

2.1.1 Facteur de forme $P(q)$: système dilué

Dans une suspension diluée, les particules sont suffisamment éloignées spatialement entre elles, de telle sorte que leur comportement n'est pas influencé par la présence de leurs voisines, on dit que les particules ne sont pas corrélées. L'équation 2.9 (en omettant les préfacteurs par souci de clarté) devient :

$$\begin{aligned} \langle I_s(\vec{q}) \rangle &= \langle |b(\vec{q})|^2 \rangle \left(N + \sum_{j \neq k} \sum_{k=1}^N \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \rangle \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k) \rangle \right) \\ &= N \langle |b(\vec{q})|^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

En effet au cours du temps, une particule j peut prendre toutes les positions possibles au sein de l'échantillon sans être affectée par la position des autres particules. Ainsi, le terme $\exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{j,k})$ est distribué aléatoirement autour de zéro et donc $\langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{j,k}) \rangle = 0$. On écrit alors l'intensité diffusée en introduisant le facteur de forme $P(q)$ telle que :

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle = N \langle |b(0)|^2 \rangle P(q) \quad (2.11)$$

avec :

$$P(q) = \frac{\langle |b(\vec{q})|^2 \rangle}{\langle |b(0)|^2 \rangle} = \frac{1}{V_p^2} \left| \int_{V_p} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (2.12)$$

Nous remarquons que $P(q)$ est défini tel que $P(q) \rightarrow 1$ quand $q \rightarrow 0$.

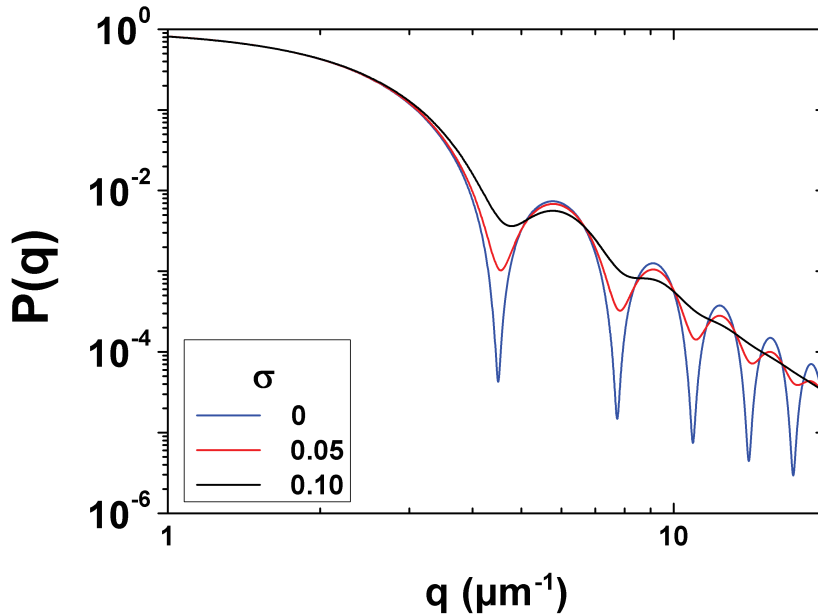


Figure 2.3 – Facteurs de forme $P(q)$ théoriques pour une suspension de particules sphériques de distributions en tailles gaussiennes. Le rayon moyen est $\bar{a} = 1 \mu m$, différents niveaux de polydispersités relatives σ (écart type de la distribution des rayons normalisé par le rayon moyen) sont représentés.

Le facteur de forme est une quantité intéressante car elle contient de l'information sur la structure des particules. Dans le cas où les particules possèdent une symétrie sphérique et sont homogènes, on montre à partir de l'équation 2.12 que :

$$P(q) = \frac{1}{V_p^2} \left| 4\pi \int_0^a \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \right|^2 = \left[\frac{3(\sin(qa) - (qa)\cos(qa))}{(qa)^3} \right]^2 \quad (2.13)$$

où q est la norme du vecteur de diffusion (cf. eq. 2.4) et a est le rayon de la sphère.

La figure 2.3 représente des facteurs de forme simulés pour des particules sphériques de rayon moyen $\bar{a} = 1 \mu m$ et pour différents niveaux de polydispersités. En $q = 0$, $P(q) = 1$, puis à mesure que q augmente $P(q)$ décroît en présentant des oscillations, chaque "creux" correspondant à des valeurs où $P(q)$ s'annule. On peut d'ailleurs montrer que le premier minimum de $P(q)$ correspond à une valeur de $q_0 \approx 4.5/a$, les n minimums suivants correspondent à une valeur $q_n \approx q_0 + n\Delta q$, avec $\Delta q = \pi/a$. En pratique le facteur de forme ne présente pas des minimas "francs", car comme on peut le voir sur la figure 2.3, la polydispersité toujours présente dans un système expérimental a pour effet de "lisser" l'allure du facteur de forme.

2.1.2 Facteur de structure $S(q)$: système concentré

Dans le cas où le système n'est plus dilué les particules ne peuvent plus être considérées comme indépendantes les unes des autres, et l'intensité diffusée s'écrit (cf. eq. 2.8) :

$$\begin{aligned} \langle I_s(\vec{q}) \rangle &= \langle |b(\vec{q})|^2 \rangle \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k) \right] \right\rangle \\ &= N b(0)^2 P(q) S(q) \end{aligned} \quad (2.14)$$

où $S(q)$ est le facteur de structure statique donné par :

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k) \right] \right\rangle \quad (2.15)$$

D'un point de vue physique le facteur de structure est lié à la fonction de distribution de paire $g(r)$ qui exprime la probabilité de trouver le centre d'une particule à une distance r d'une particule donnée⁸. La figure 2.4 représente trois facteurs de structure correspondant à différentes fractions volumiques selon l'approximation de Percus-Yevick valable sur une gamme assez large de fractions volumiques pour un système de sphères dures [79]. On peut constater que dans la limite où φ est faible le facteur de structure est proche⁹ de 1. À mesure qu'on augmente la fraction volumique, la suspension commence à se structurer, dès lors un pic est visible et au delà s'ensuivent des oscillations. Ce pic correspond à la "cage" formée par les premiers voisins environnant n'importe quelle particule (cf. encadré fig. 2.5). L'étude du facteur de structure d'une suspension colloïdale permet d'obtenir des informations sur les interactions entre les particules [80].

8. Pour N particules dans un volume V : $(N/V)g(r)dV$ est le nombre de particules dans un volume dV à une distance r d'une particule donnée.

9. Si les particules ne sont pas corrélées, alors l'équation 2.15 donne $S(q) = 1$.

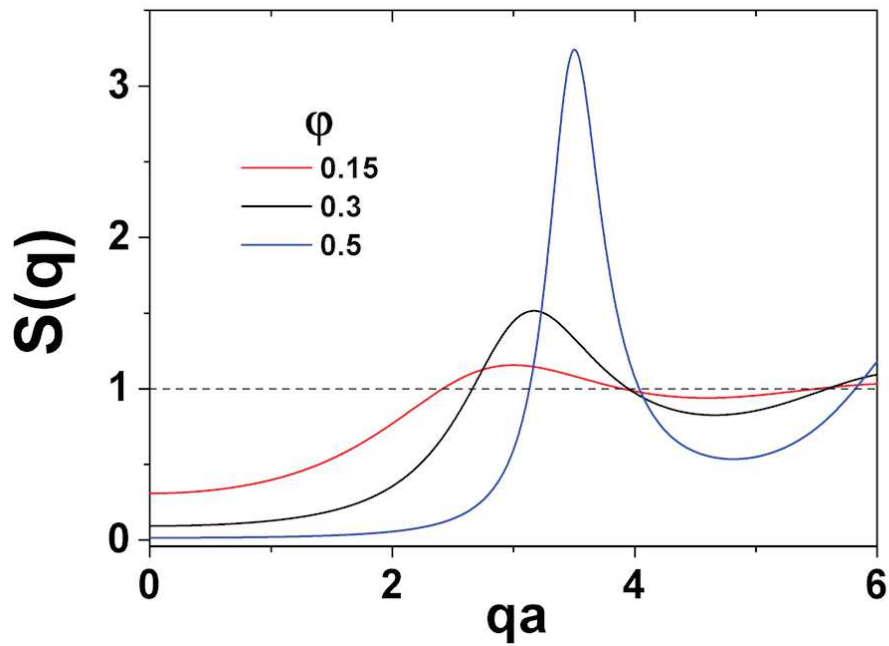


Figure 2.4 – Facteurs de structure $S(q)$ pour différentes fractions volumiques d'un système de sphères dures de rayon a selon la théorie de Percus-Yevick [79].

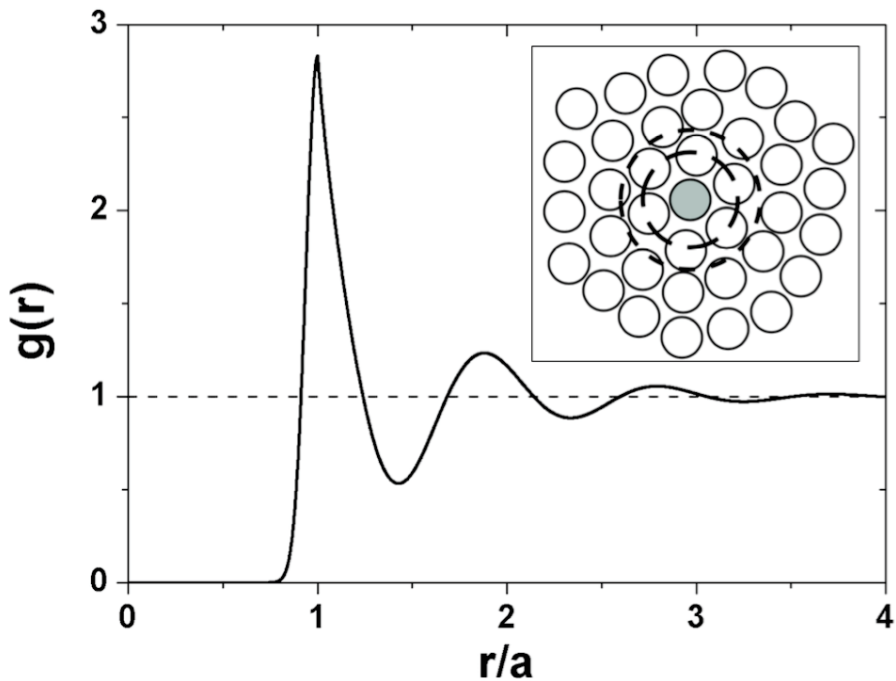


Figure 2.5 – Distribution radiale $g(r)$ pour un système Lennard-Jones, d'après [81]. Encadré : dessin représentant une distribution spatiale typique de particules d'un système concentré, les deux lignes concentriques représentent le premier pic et le premier minimum respectivement de $g(r)$, d'après [82].

2.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Dans une expérience de diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic Light Scattering* : *DLS*), on s'intéresse aux fluctuations temporelles de l'intensité diffusée. Par exemple, si l'échantillon est une suspension colloïdale, les fluctuations temporelles de l'intensité nous renseignent sur la dynamique des particules. Quand on éclaire avec de la lumière cohérente une suspension colloïdale, il en résulte une figure d'interférences à l'aspect granuleux composée de taches claires et sombres (cf. fig. 2.6). Cette figure est la résultante de l'interférence des champs diffusés par chaque particule au niveau du détecteur (cf. eq. 2.5) : en certaines régions les champs interfèrent de manière constructive impliquant une intensité élevée, en d'autres endroits l'interférence est plutôt destructive induisant une intensité faible. Ces taches sont appelées "aires de cohérence" ou tavelures, mais on préférera l'anglicisme communément répandu : *speckles*. Si les particules sont animés d'un mouvement au sein de la suspension, par exemple à cause du mouvement brownien, le terme de phase dans l'équation 2.5 change et donc la figure de *speckles* évolue au cours du temps. Par conséquent, l'intensité mesurée par le détecteur fluctue dans le temps. C'est l'étude de ces fluctuations qui nous renseigne sur la dynamique des particules au sein de la suspension.

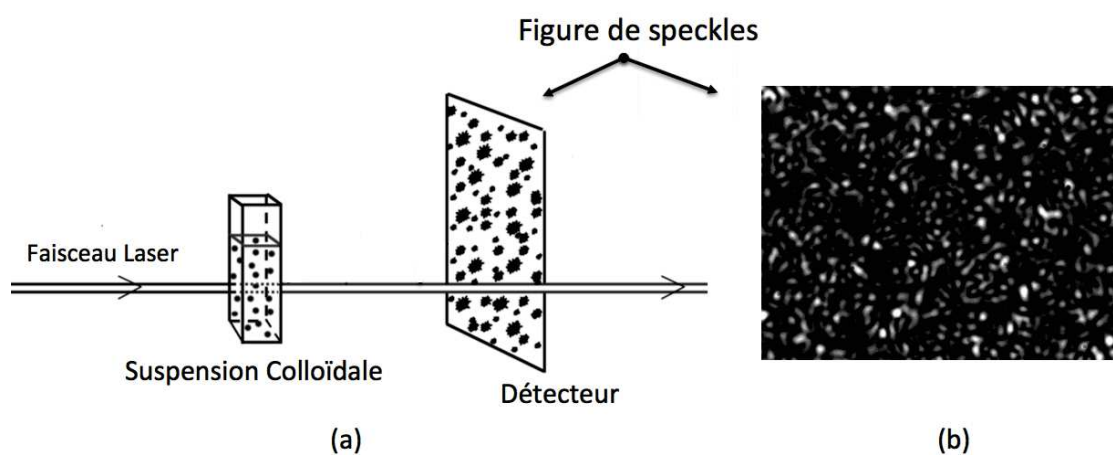


Figure 2.6 – Lumière diffusée par une suspension colloïdale et figures de *speckles* :

- La lumière diffusée par les particules induit une figure d'interférences appelée figure de *speckles*, d'après [77].
- Figure de *speckles* enregistrée par une caméra *CCD* résultante de la lumière diffusée par une suspension de particules de silice dispersées dans de l'eau.

2.2.1 Diffusion dynamique de la lumière *traditionnelle*

Au cours d'une expérience typique de diffusion de la lumière, on mesure l'intensité diffusée à un angle θ (sélectionné à l'aide d'un goniomètre) sur un détecteur¹⁰ d'aire comparable à celle de la taille d'un *speckle*. Le signal est ensuite envoyé à un corrélateur¹¹ qui calcule la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $G_2(\vec{q}, \tau)$, définie par :

$$G_2(\vec{q}, \tau) = \langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, t + \tau) dt \quad (2.16)$$

Ceci revient à comparer le signal $I(\vec{q}, t)$ avec une version retardée de lui-même pour tous les temps t et pour une liste donnée de retards τ . Habituellement, on utilise plutôt la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée normalisée $g_2(\vec{q}, \tau)$ définie par :

$$g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T^2} \quad (2.17)$$

où $\langle \dots \rangle_T$ désigne une moyenne temporelle. Au cours des expériences, on mesure $g_2(\vec{q}, \tau)$, mais la modélisation est plus aisée si on utilise la fonction d'auto-corrélation des champs électriques diffusés $g_1(\vec{q}, \tau)$. On peut obtenir $g_1(\vec{q}, \tau)$ à partir de $g_2(\vec{q}, \tau)$ via la relation dite de *Siegert* [83] :

$$g_2(\vec{q}, \tau) - 1 = A[g_1(\vec{q}, \tau)]^2 \quad (2.18)$$

avec :

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E(\vec{q}, 0)E^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T} \quad (2.19)$$

où A est une constante inhérente au montage optique qui dépend essentiellement du rapport entre l'aire du détecteur et la taille d'un *speckle*¹². La fonction $g_1(\vec{q}, \tau)$, parfois notée $f(\vec{q}, \tau)$ est appelée fonction de diffusion intermédiaire normalisée, ou encore facteur de structure dynamique. On montre à partir de l'équation 2.5 que $g_1(\vec{q}, \tau)$ est liée à la fonction de diffusion intermédiaire non normalisée $F(\vec{q}, \tau)$ ainsi qu'au facteur de structure statique $S(q)$ par :

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{F(\vec{q}, \tau)}{F(\vec{q}, 0)} = \frac{F(\vec{q}, \tau)}{S(q)} \quad (2.20)$$

avec :

$$F(\vec{q}, \tau) = \left[\sum_{i=1}^N \langle |b_i(\vec{q})|^2 \rangle \right]^{-1} \times \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left\langle b_j(\vec{q}) b_k^*(\vec{q}) \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t + \tau)) \right] \right\rangle \quad (2.21)$$

10. Typiquement un photo-tube ou une photo-diode.

11. Une carte électronique dédiée dans un ordinateur.

12. A est la valeur de $g_2(\vec{q}, \tau) - 1$ pour $\tau \rightarrow 0$.

Dans le cas où toutes les particules sont identiques, la fonction de diffusion intermédiaire normalisée s'écrit :

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{\left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t + \tau)) \right] \right\rangle}{S(q)} \quad (2.22)$$

Ici, les crochets dénotent un moyenne d'ensemble qui peut être remplacée par une moyenne temporelle si le système est ergodique. La fonction $g_1(\vec{q}, \tau)$ est l'entité physique que l'on cherche à extraire l'aide d'une expérience de *DLS*, elle caractérise la dynamique des particules au sein du système. On notera que $g_1(\vec{q}, \tau)$ décroît significativement lorsque $|\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t + \tau)| \approx q^{-1}$, ainsi en fonction du vecteur \vec{q} choisi, on est capable de sonder des mouvements de particules sur des échelles de l'ordre de l'inverse du vecteur de diffusion¹³. On peut montrer qu'effectuer une mesure à un vecteur \vec{q} donné, revient à regarder les fluctuations de densité du système sur une échelle de l'ordre de q^{-1} . Si on considère une suspension colloïdale, alors typiquement trois cas de figures peuvent être mis en avant :

- $q \rightarrow 0$ qui équivaut à sonder la dynamique des particules sur des échelles de longueurs plus grandes que toutes longueurs typiques du système (taille des particules, distance entre celles-ci...).
- $q \approx q_m$, où q_m correspond la position du premier pic du facteur de structure (cf. fig. 2.4). Ceci revient à sonder la dynamique des particules sur une échelle typique correspondant à la distance moyenne inter-particules.
- $q \rightarrow \infty$ ($q \gg 1/a$) qui équivaut à sonder la dynamique des particules sur de petites échelles de longueur, dans cette limite $S(q) \rightarrow 1$ (cf. eq. 2.15) et nous sommes sensibles à la dynamique des particules seules, dynamique *self*¹⁴. La dynamique *self* d'une particule colloïdale brownienne revient à regarder comment cette dernière diffuse dans un milieu constitué de toutes les autres particules (cf. fig. 2.7).

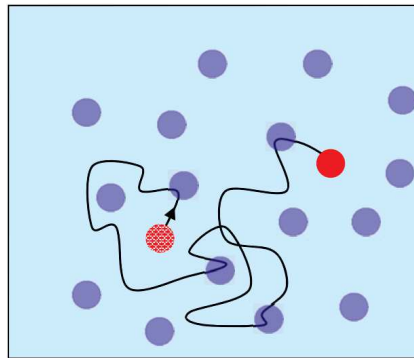


Figure 2.7 – Dessin illustrant la diffusion *self* d'une particule brownienne, d'après [80].

13. Typiquement de la dizaine de nanomètres à la dizaine de micromètres.

14. Les termes croisés ne contribuent pas dans l'équation 2.22.

Système dilué

Si on considère maintenant un système dilué, les termes croisés ($j \neq k$) dans l'équation 2.22 s'annulent, et $S(q) = 1$ (cf. eq. 2.15). Ceci nous donne l'expression suivante pour¹⁵ $g_1(\vec{q}, \tau)$:

$$\begin{aligned} g_1(\vec{q}, \tau) &= N^{-1} \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_j(t + \tau)) \right] \right\rangle \\ &= \left\langle \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\Delta \vec{R}(\tau)) \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

où $\Delta \vec{R}(\tau) = \vec{R}(t + \tau) - \vec{R}(t)$ correspond au mouvement d'une particule en un temps τ . Si les particules sont browniennes, on peut montrer que le déplacement $\Delta \vec{R}(\tau)$ est décrit à l'aide d'une marche aléatoire en trois dimensions [84]. Il possède alors une densité de probabilité gaussienne donnée par :

$$P[\Delta \vec{R}(\tau)] = \left(\frac{3}{2\pi \langle \Delta \vec{R}(\tau)^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-3 \Delta \vec{R}(\tau)^2}{2 \langle \Delta \vec{R}(\tau)^2 \rangle} \right) \quad (2.24)$$

où $\langle \Delta \vec{R}(\tau)^2 \rangle$ est le déplacement carré moyen des particules. Pour des particules browniennes sphériques, nous avons vu dans le chapitre précédent les relations suivantes :

$$\langle \Delta \vec{R}(\tau)^2 \rangle = 6D\tau \quad \text{avec : } D = \frac{k_b T}{6\pi\eta a} \quad (2.25)$$

En utilisant l'équation 2.23 avec les équations 2.24 et 2.25, on a alors l'expression suivante¹⁶ pour $g_1(\vec{q}, \tau)$:

$$\begin{aligned} g_1(\vec{q}, \tau) &= \int \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\Delta \vec{R}(\tau)) \right] P[\Delta \vec{R}(\tau)] d^3 \Delta \vec{R} \\ &= \exp \left[-\frac{q^2}{6} \langle \Delta \vec{R}(\tau)^2 \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Finalement :

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \exp \left[-Dq^2\tau \right] \equiv \exp \left[-\tau/\tau_0 \right] \quad \text{avec : } \tau_0 = \frac{1}{Dq^2} \quad (2.27)$$

À l'aide de cette simple analyse, on vient de montrer une des applications les plus populaire de la DLS, à savoir la mesure de tailles de particules. En mesurant, puis en ajustant $g_1(\vec{q}, \tau)$ à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante et en connaissant q on remonte au coefficient de diffusion D des particules. Ce dernier nous permet de calculer le rayon a des particules via la relation SES (cf eq. 2.25). Nous détaillerons dans la section 4.2 différentes méthodes d'analyse de tailles et de polydispersités de suspensions colloïdales.

15. La simplification vient du fait que le mouvement de chaque particule est en moyenne le même, indépendamment de la particule j choisie.

16. Il s'agit de calculer la transformée de Fourier d'une gaussienne, on a la relation suivante : $\int e^{-\alpha x^2} e^{-iqx} = (\sqrt{\pi}/\alpha) e^{-q^2/4\alpha}$

Système concentré

Si on s'intéresse toujours au cas où les particules sont identiques, mais dans la limite où le système ne peut plus être considéré comme dilué, on peut écrire la fonction de diffusion intermédiaire non normalisée¹⁷ $F(\vec{q}, \tau)$ comme la somme de deux termes :

$$F(\vec{q}, \tau) = F_{coh}(\vec{q}, \tau) + F_{incoh}(\vec{q}, \tau) \quad (2.28)$$

avec :

$$\begin{aligned} F_{incoh}(\vec{q}, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{j=k=1}^N \left\langle \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t + \tau)) \right] \right\rangle \\ F_{coh}(\vec{q}, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^N \left\langle \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t + \tau)) \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

où F_{incoh} est la fonction de diffusion intermédiaire incohérente souvent appelée *self*. Elle décrit le mouvement des particules seules (termes $j = k$) alors que le terme F_{coh} décrit le mouvement corrélé (collectif) des particules (termes $j \neq k$). De manière générale, une expérience de *DLS* sonde les mouvements collectifs des particules, de sorte qu'il est impossible de distinguer les mouvements des particules seules des mouvements collectifs. Cependant *P. N. Pusey* [85] a émis la supposition suivante : si on est capable de sonder la dynamique de l'échantillon de telle sorte que nous sommes à un vecteur de diffusion \vec{q} tel que $S(q) \approx 1$, alors on est seulement sensible à la dynamique *self* des particules. Son argument est le suivant : si on prend la limite $\tau \rightarrow 0$, alors l'équation 2.28 devient :

$$S(q) = 1 + F_{coh}(\vec{q}, 0) \quad (2.30)$$

Ainsi, si nous choisissons un vecteur de diffusion \vec{q} tel que $S(q) \approx 1$ alors la contribution des mouvements collectifs $F_{coh}(\vec{q}, 0)$ doit être proche de zéro (cf. eq. 2.30). L'hypothèse de *P. N. Pusey* est alors de dire que si $F_{coh}(\vec{q}, 0) \approx 0$ alors $F_{coh}(\vec{q}, \tau) \approx 0$ aussi pour tout $\tau > 0$.

2.2.2 Diffusion dynamique de la lumière *multispeckles*

Nous avons vu précédemment que la fonction de diffusion intermédiaire est définie comme une moyenne d'ensemble sur toutes les configurations statistiquement équivalentes que peuvent prendre les particules au sein du système (cf. eq. 2.22). En revanche, la quantité mesurée à l'aide de la *DLS* est la fonction $g_2(\tau)$, qui est obtenue à partir d'une moyenne temporelle (cf. eq. 2.17). Pour que l'équation 2.17 soit correcte il faut alors que l'échantillon étudié soit ergodique. De plus, on constate expérimentalement que pour réduire le bruit de mesure jusqu'à un niveau acceptable, il faut moyenner typiquement $g_2(\tau) - 1$ sur des temps de l'ordre de $10^3 - 10^4 \tau_\alpha$, où τ_α est le temps de relaxation de g_1 . Ces contraintes font que les techniques de *DLS* traditionnelles ne sont pas adaptées, ou bien difficiles à mettre en place [86] quand

17. Le numérateur dans l'équation 2.22.

il s'agit d'étudier des systèmes non-ergodiques, ou bien des systèmes caractérisés par une dynamique lente, comme les suspensions colloïdales concentrées.

Pour pallier ce genre de problème on peut avoir recours à des capteurs constitués d'une matrice de pixels, par exemple des caméras *CCD* et ainsi analyser simultanément le signal issu de plusieurs *speckles* [87, 88, 89]. La configuration optique est choisie telle que tous les pixels sont associés à des valeurs de \vec{q} très proches, de sorte que chaque pixel sonde essentiellement les mêmes propriétés dynamiques de l'échantillon. Des fonctions de corrélation statistiquement indépendantes pour chaque pixel peuvent être alors calculées puis ensuite moyennées pour obtenir la fonction d'auto-corrélation de l'intensité $g_2(\tau) - 1$. À l'aide de cette méthode on peut réduire la durée totale de l'expérience d'un facteur égal au nombre de *speckles* échantillonnés par le capteur ($\approx 10^4$). Il est alors possible d'étudier la dynamique de systèmes possédant une dynamique lente, ou qui évoluent lors de l'expérience. On calcule la fonction $g_2(\tau) - 1$ de la manière suivante :

$$g_2(\tau) - 1 = \left\langle \frac{\langle I_p(t)I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} \right\rangle_T - 1 \quad (2.31)$$

où $I_p(t)$ et $I_p(t + \tau)$ sont les intensités enregistrées aux temps t et $t + \tau$ au niveau du p -ième pixel, $\langle \dots \rangle_p$ est la moyenne sur l'ensemble des pixels choisis et $\langle \dots \rangle_T$ la moyenne temporelle. Comme nous l'avons vu précédemment, chaque mouvement de particules induit un changement de l'intensité de la figure *speckles* enregistrée sur le détecteur. Pour quantifier le changement de l'intensité de la figure de *speckles* au cours du temps, on introduit la notion de degré de corrélation temporelle $c_I(t, \tau)$. Ceux-ci se réfèrent à une technique appelée *TRC* (*Time Resolved Correlation*) [90]. On peut alors mesurer l'évolution de la dynamique du système au cours du temps. On peut aussi s'intéresser au phénomène de vieillissement (ralentissement de la dynamique au cours du temps) ou encore contrôler que la dynamique de l'échantillon est bien stationnaire. Le degré de corrélation de l'intensité diffusée à un temps t pour un retard entre deux images τ est donné par :

$$c_I(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t)I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} - 1 \quad (2.32)$$

La normalisation dans l'équation ci-dessus assure que les degrés de corrélation ne sont pas affectés par une éventuelle fluctuation de l'intensité du laser au cours de l'expérience. On remarque que la moyenne temporelle des degrés de corrélation d'intensité donne la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée :

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t, \tau) \rangle_T \quad (2.33)$$

Un exemple de mesure de c_I et de fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ est montré sur la figure 2.8 pour une suspension diluée de particules browniennes dont la dynamique est stationnaire. La figure 2.9 représente les c_I obtenus pour un échantillon de microgels concentré non-équilibré, on remarque que les c_I ne sont pas constants au cours du temps, la dynamique du système est ralentie à mesure que t augmente (les c_I croissent dans le temps). Il convient de noter que la moyenne sur tous les pixels permet d'échantillonner correctement la statistique des *speckles*. Toutefois elle

ne garantit pas à priori que l'équation 2.31 donne la moyenne ergodique. On obtiendra la moyenne ergodique uniquement si le volume diffusant est suffisamment grand pour contenir beaucoup de sous-systèmes indépendants et représentatifs de l'espace des configurations de l'échantillon.

Pour clore cette partie, on peut noter deux limitations liées à la technique *Multispeckles* : le temps minimum entre l'acquisition de deux images ainsi que le temps d'exposition de la caméra (≈ 1 ms) limitent la dynamique la plus rapide accessible à quelques millisecondes. Cela empêche l'étude des systèmes dont la dynamique est trop rapide. On peut noter aussi que le bruit électronique associé à une caméra *CCD* est plus important que celui d'un phototube.

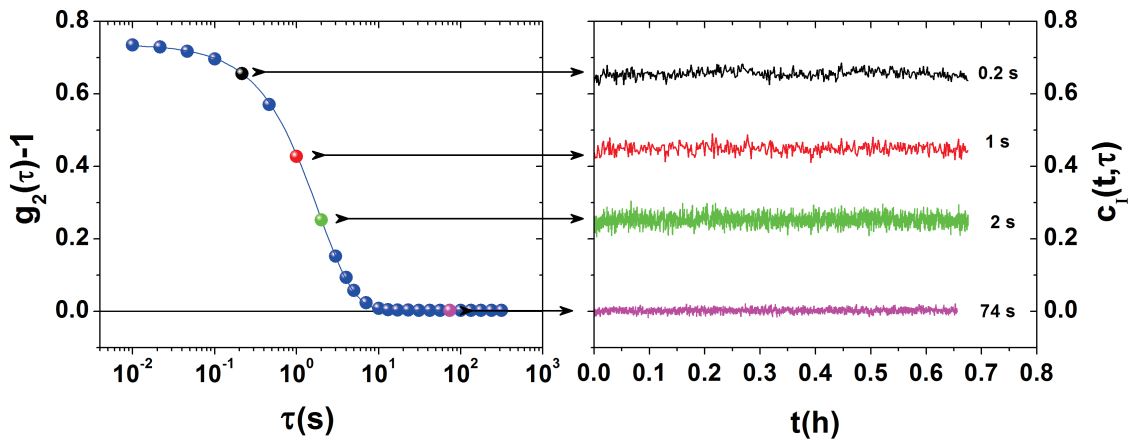


Figure 2.8 – À gauche : fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $g_2(\tau) - 1$. À droite : degrés de corrélation $c_1(t, \tau)$. Données obtenues pour une suspension diluée de particules browniennes de mélamine dispersées dans un mélange eau/glycérol (2/98%w) mesurée à un angle $\theta = 50^\circ$. Sur la figure de droite chaque courbe représente un degré de corrélation $c_1(t, \tau)$, où on a annoté le retard τ correspondant. La dynamique est stationnaire et $g_2(\tau) - 1$ est obtenue en moyennant les degrés de corrélation d'intensité, mise en forme inspirée d'après [91].

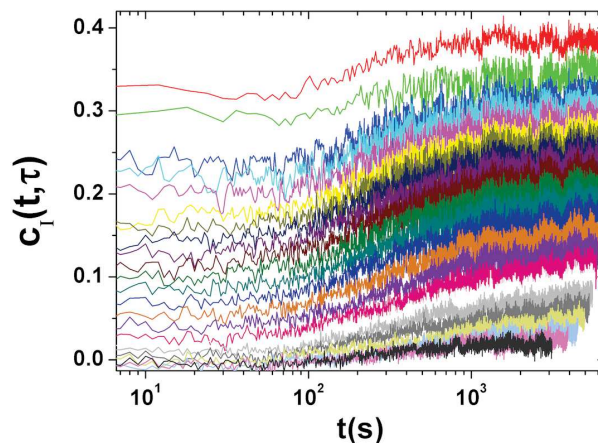


Figure 2.9 – Degrés de corrélation d'intensité $c_1(t, \tau)$ en fonction du temps pour un échantillon de microgels concentré n'ayant pas atteint une dynamique stationnaire. Au bout d'un certain temps d'équilibration, l'échantillon atteindra une dynamique stationnaire ($c_1(t, \tau)$ constants) et il sera alors possible d'extraire $g_2(\tau) - 1$ via l'équation 2.33.

Chapitre 3

Montage et système expérimental

Sommaire

3.1 Montage optique	50
3.1.1 Diffusion à grands angles : dynamique microscopique	51
3.1.2 Vélométrie <i>speckles</i> : sédimentation	52
3.1.3 Intensités diffusées par le système	53
3.1.4 Porte-échantillon et cellules expérimentales	56
3.1.5 Appareil standard de diffusion de la lumière	58
3.2 Système de particules	59
3.2.1 Synthèse des particules de microgel	60
3.2.2 Caractérisation des particules	61
3.3 Détermination de la fraction volumique	64
3.3.1 Relations entre la fraction massique et la fraction volumique	68
3.3.2 Changement de la fraction volumique	70
Annexes	73

Au cours de ce chapitre, nous détaillerons dans une première partie l'expérience originale de diffusion de la lumière mise en place dans le but de mesurer *simultanément* la dynamique microscopique des particules de la suspension-hôte ainsi que la vitesse de sédimentation des particules-sondes. Nous décrirons d'abord globalement le matériel utilisé pour cette expérience. Nous montrerons ensuite que le montage est constitué principalement de deux branches, une dédiée à la mesure de la dynamique de la suspension-hôte ainsi qu'une autre dédiée à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules-sondes. Nous détaillerons aussi la manière avec laquelle nous arrivons à contrôler finement la température du système. Dans une deuxième partie nous nous intéresserons au système expérimental que nous avons choisi d'étudier : des particules de microgel (Pnipam) constitueront la suspension-hôte, des particules de silice constitueront les particules-sondes. Dans une dernière partie, nous présenterons deux méthodes distinctes et complémentaires permettant de mesurer la fraction volumique de la suspension de microgels.

3.1 Montage optique

L'ensemble du système optique est monté sur une table Newport[®]. Le laser utilisé est un laser à milieu amplificateur solide Nd-YAG Verdi Coherent[®] de longueur d'onde $\lambda = 532.5 \text{ nm}$. Sa gamme de puissance est comprise entre 150 mW et 2 W et la lumière à sa sortie possède une polarisation rectiligne verticale. De manière à pouvoir acheminer la source de lumière laser en n'importe quel endroit de la table optique, le laser est couplé en sa sortie à une fibre optique d'une longueur de 2 m. Le système coupleur-fibre est constitué d'un coupleur de type "pig tail" et d'une fibre monomode à maintien de polarisation. En sortie de la fibre optique, un collimateur permet d'obtenir un faisceau parallèle de diamètre d'environ 2 mm, ce système est entièrement fourni par la société OZ Optics Canada[®]. Les quatre caméras CCD utilisées sont des caméras Pulnix TM-6740GE[®] dotées d'un capteur 640×480 pixels, les pixels sont carrés, de côté $7.4 \mu\text{m}$. Le plus haut taux d'acquisition en pleine image réalisable est de 200 Hz. Les caméras sont pilotées par des impulsions de type TTL générées à l'aide d'une carte électronique National Instrument[®]. La carte est programmée à l'aide d'un logiciel élaboré par G. Prévot au sein du laboratoire. La carte dispose de quatre sorties caméras, ainsi que de quatre sorties obturateurs indépendantes. Le porte-échantillon que nous détaillerons par la suite est un bloc de cuivre contrôlé en température.

La difficulté technique ici réside dans le fait de concilier sur le même montage deux parties optiques indépendantes, chacune d'elle dédiée à une tâche précise. Une première branche du montage est dédiée à la mesure de la dynamique de la suspension-hôte à grands vecteurs \vec{q} . Une deuxième branche est quant à elle dédiée à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules-sondes à petits \vec{q} grâce à une méthode de velocimétrie *speckles* [92]. Chacune des parties de l'expérience nécessite un faisceau laser aux caractéristiques particulières que nous détaillerons par la suite. Au moment de l'acquisition des images *speckles*, que cela soit à petits ou grands angles un seul faisceau traverse l'échantillon. Un système de deux obturateurs synchronisés avec les caméras permet de ne laisser passer que le faisceau désiré et de bloquer le faisceau non-désiré au moment voulu.

3.1.1 Diffusion à grands angles : dynamique microscopique

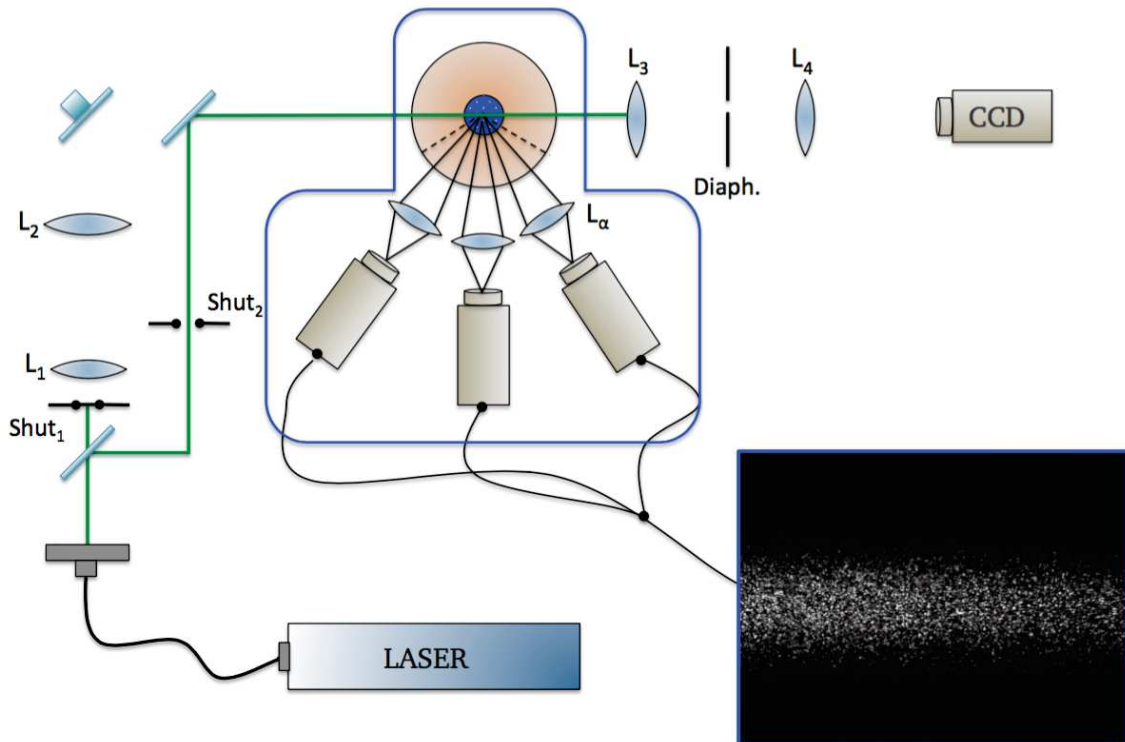


Figure 3.1 – Détails de l’acquisition des images *CCD* concernant la branche de l’expérience dédiée à la mesure de la dynamique des particules de microgel. Un faisceau intense et collimaté à un diamètre de l’ordre de 2 mm est libre de passer à travers l’échantillon. L’autre faisceau dédié à la mesure de la vitesse de sédimentation est bloqué par l’obturateur *Shut*₁.

Cette partie de l’expérience s’apparente à une expérience de diffusion *multispeckles* traditionnelle [87], un faisceau laser d’une taille de l’ordre du millimètre éclaire l’échantillon. Le faisceau laser doit être assez intense au niveau de l’échantillon de manière à collecter suffisamment de signal sur les caméras *CCD* à grands angles. Pour ce faire, nous utilisons le faisceau laser à la sortie de la fibre optique qui par un jeu de lames semi-réfléchissantes et de miroirs est amené jusqu’à l’échantillon. La lumière diffusée est collectée à l’aide de lentilles positionnées de manière à faire l’image du faisceau sur les caméras *CCD*. Ces lentilles sont placées sur un plateau tournant lié à un goniomètre nous permettant un réglage angulaire d’une précision finale absolue de l’ordre de 2° sur l’angle de diffusion. La gamme d’angles accessibles est $20^\circ \lesssim \theta \lesssim 120^\circ$, correspondant à une gamme de vecteurs de diffusion $5 \lesssim q \lesssim 30 \mu\text{m}^{-1}$ et d’échelles de longueurs $d \approx 2\pi/q$, $0.2 \lesssim d \lesssim 1.2 \mu\text{m}$. Cela nous permet d’étudier la dynamique de l’échantillon sur une plage de vecteurs de diffusion relativement large.

Lors des mesures les caméras sont configurées de manière à acquérir des images de 640×160 pixels nous permettant ainsi d’augmenter le taux d’acquisition jusqu’à 500 Hz . Pour réduire la quantité de données enregistrées sur l’ordinateur, les images ne sont pas acquises à l’aide d’un schéma à retards constants, mais plutôt dans un schéma original à retards variables, qui sera détaillé dans la partie 4.1.1.

Les images *speckles*, dont un exemple est montré sur la figure 3.1 sont analysées pour calculer les degrés de corrélations c_l et la fonction de corrélation $g_2(\tau) - 1$ selon les équations 2.32 et 2.33. Les détails de l'analyse des données ainsi mesurées seront donnés dans le chapitre 4.

3.1.2 Vélométrie *speckles* : sédimentation

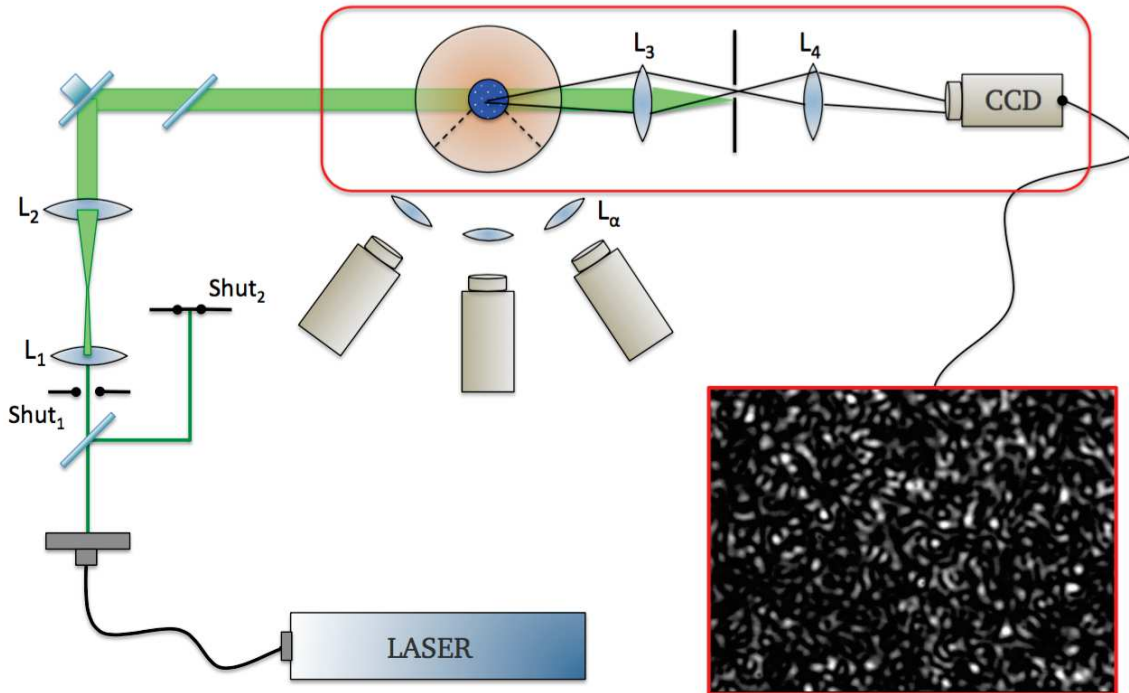


Figure 3.2 – Détails de la branche de l'expérience dédiée à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules de silice. Un faisceau de diamètre de l'ordre de 5 mm est obtenu à l'aide d'un doublet afocal. L'obturateur $Shut_2$ est fermé pour bloquer le faisceau de la branche "grands angles". Le doublet L_3 et L_4 forme une image agrandie de l'échantillon sur une caméra CCD. Grâce au diaphragme placé entre L_3 et L_4 seuls les rayons diffusés à un angle $\theta \approx 2^\circ$ contribuent à la formation de l'image.

Cette partie du montage est dédiée à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules-sondes. Le faisceau laser traverse deux lentilles $L_1 - L_2$ placées de manière que leurs plans focaux soit confondus. Ainsi, le faisceau laser est agrandi d'un facteur égal au rapport des focales $f_{L_2}/f_{L_1} \approx 2.5$, afin que son diamètre final soit de l'ordre de 5 mm . L'échantillon est alors éclairé sur un volume plus important, permettant d'avoir un signal plus homogène sur le détecteur. Le doublet de lentilles $L_3 - L_4$ forme l'image de l'échantillon sur le capteur d'une caméra CCD. Le grandissement γ est typiquement choisi tel que $20 \lesssim \gamma \lesssim 35$. Le faisceau transmis (faisceau non diffusé) est focalisé puis bloqué à l'aide d'un diaphragme au niveau du plan focal de la lentille L_3 . L'ouverture du diaphragme nous permet de former l'image de l'échantillon uniquement grâce à la lumière diffusée à petits angles, $\theta \approx 2^\circ$ ($q \approx 0.5\ \mu\text{m}^{-1}$), par les particules-sondes de silice. Sur la figure 3.2 on peut voir une image typique enregistrée par la caméra à petits angles, nous ne voyons pas directement les particules de silice mais une image *speckles* qui est la figure d'interférences résultante de la lumière diffusée par ces dernières.

Lors des expériences, on voit cette figure de *speckles* se déplacer de manière "rigide"¹ au cours du temps car les particules sédimentent ; la mesure du déplacement, à l'aide de la technique vélocimétrie *speckles* décrite dans la section 4.4, nous permet de remonter à la vitesse de sédimentation des particules-sondes. Le mouvement des particules au cours de la sédimentation n'est pas simplement un mouvement de translation pure. En effet, ce dernier est combiné à un mouvement relatif des particules les unes vis-à-vis des autres qui est dû aux interactions hydrodynamiques entre les particules et à la diffusion de ces dernières. Ce mouvement relatif des particules-sondes nous pénalise lors des expériences, car c'est celui-ci qui a pour effet de décorréler la figure de *speckles* au bout d'un certain temps τ_d . Nous avons vu dans la partie 2.2.1 que le temps de relaxation pour un mouvement diffusif est proportionnel à q^{-2} . Pour maximiser τ_d il faut minimiser q . C'est pour cela que la position du diaphragme doit être aussi proche que possible du faisceau incident de manière à récolter la lumière diffusée aux plus petits vecteurs de diffusion envisageables.

Nous montrerons que dans cette limite nous sommes majoritairement sensibles au mouvement de sédimentation des particules-sondes (cf. sec. 3.1.3) et que le mouvement vertical des figures de *speckles* est suffisamment "rigide" pour pouvoir en mesurer le déplacement. Il convient de préciser aussi que l'ouverture du diaphragme nous permet de contrôler la taille des *speckles*, plus l'ouverture est grande plus la taille des *speckles* est petite. Nous choisirons une ouverture de manière à avoir une taille de *speckles* typique de l'ordre de la vingtaine de pixels, cette taille étant la taille optimale pour analyser le déplacement entre les images à l'aide de la technique de vélocimétrie décrite dans la section 4.4.

Lentilles	Focales (cm)	Systèmes	Distances (cm)
L_1	8	$L_1 - L_2$	28
L_2	20	échantillon- L_3	22
L_3	18	$L_3 - L_4$	50
L_4	2	$L_4 - CCD$	28
L_α	6	échantillon- L_α	9

Table 3.1 – Valeurs des distances focales des lentilles utilisées, et des distances entre les éléments du montage optique.

3.1.3 Intensités diffusées par le système

Pour que l'interprétation des données soit simple, il est nécessaire d'être seulement sensible au signal diffusé par la suspension de microgels à grands angles et uniquement sensible à la lumière diffusée par les particules-sondes de silice à petits angles. On montre ci-dessous que c'est effectivement le cas, grâce essentiellement à la différence de tailles entre les particules de silice et de microgels.

1. C'est-à-dire qu'il est possible de mesurer un déplacement dans l'espace des *speckles* au cours du temps.

On a vu précédemment, que l'intensité diffusée par un système de particules est donnée d'après l'équation 2.14 par :

$$I(q) \propto n[b(0)]^2 P(q) S(q) \quad (3.1)$$

où n est le nombre de particules par unité de volume et où $b(0)$ est proportionnel à la masse m des particules et à la différence d'indice entre les particules et le solvant Δn_r (cf. eq. 2.6). De manière générale l'intensité diffusée par une suspension de particules s'écrit alors : $I(q) \propto n \Delta n_r^2 m^2 P(q) S(q)$. D'un point de vue pratique on peut relier la masse des particules à leur rayon, pour des particules compactes² on a : $m \propto V_p \propto R_p^3$, pour des polymères, dans l'approximation d'une chaîne gaussienne on a : $m \propto R_p^2$. On introduit la fraction volumique liée à n telle que : $n = \varphi_p V_p$. Dans la limite des petits angles ($q \rightarrow 0$) on a alors la relation suivante entre l'intensité diffusée par les particules de silice $I_{Si}(q)$ et l'intensité diffusée par les particules de microgel $I_{Pni}(q)$:

$$\frac{I_{Si}(q)}{I_{Pni}(q)} \propto \frac{\varphi_{Si}}{\varphi_{Pni}} \left(\frac{\Delta n_r^{Si}}{\Delta n_r^{Pni}} \right)^2 \frac{R_{Si}^3}{R_{Pni}^3} \frac{1}{S_{Pni}(q)} \quad (3.2)$$

on a posé ici $S_{Si}(q) = 1$, car φ_{Si} est très faible (de l'ordre de 10^{-4}). On souhaite que le rapport dans 3.2 soit grand devant 1 à petits angles ($\theta \approx 2^\circ$), pour qu'au cours des mesures de vélocimétrie *speckles* nous ne soyons sensibles qu'au signal des particules de silice. Le facteur φ_{Pni} joue en notre défaveur (typiquement $\varphi_{Pni} \approx 0.5$) mais nous remarquons que si les particules-sondes ont un rayon plus important que les particules-hôtes ($R_{Si} > R_{Pni}$), alors le signal à petits angles sera dominé très largement par les grosses particules à cause de la dépendance en R^3 . Dans notre cas, on a : $R_{Si}/R_{Pni} \approx 13$, par ailleurs l'indice de réfraction des particules de silice : $n_{Si} \approx 1.46$ est plus important que celui des microgels, ce qui joue en notre faveur. Ainsi on s'attend à ce que le signal à petits q soit largement dominé par celui des particules-sondes. Comme on peut le voir sur la figure 3.3 c'est effectivement le cas, à $\theta = 2^\circ$, on a : $I_{Si}(q)/I_{Pni}(q) \approx 10^3$.

En ce qui concerne le signal à grands angles, on souhaite au contraire $I_{Pni}(q) \gg I_{Si}(q)$. À mesure que θ augmente, le facteur de forme $P(q)$ fait que le signal diffusé par les particules de silice décroît rapidement. De plus le facteur $S(q)$ provenant des petites particules favorise le signal à grands angles des particules de Pnipam (dans notre cas le premier pic de $S(q)$ se trouve autour de 90°). Ainsi le signal à grands q est dominé par les petites particules constituant la suspension-hôte de Pnipam avec $I_{Pni}(q)/I_{Si}(q) \gtrsim 10$ dans le cas le plus défavorable et $I_{Pni}(q)/I_{Si}(q) \gtrsim 100$ typiquement.

Si on s'intéresse au régime intermédiaire, on voit aussi qu'à mesure qu'on augmente la fraction volumique en particules de microgel, le facteur de structure décroît à petits q (cf. fig. 2.4), ayant pour effet de diminuer l'intensité diffusée par la suspension de microgels à petits angles. On peut alors se poser la question : à partir de quels angles et pour quelles fractions volumiques le signal à petits angles est dominé par les particules-sondes ?

2. On entend par le terme "compacte" des particules pleines et homogènes, faites d'un même matériau.

On voit sur la figure 3.3 que pour une gamme $0^\circ \lesssim \theta \lesssim 20^\circ$ le signal est dominé par les particules de silice. Il n'est donc pas possible de collecter des données *DLS* pour sonder la dynamique des microgels dans cette gamme d'angles si la suspension de microgels contient également des particules de silice.

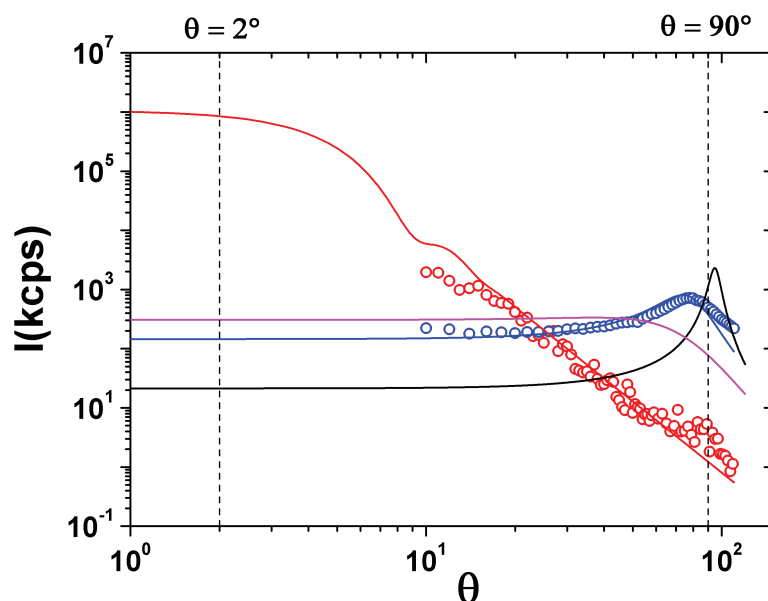


Figure 3.3 – Intensités diffusées par la suspension de silice à $\varphi \approx 5.10^{-4}$ (cercles rouges), et par la suspension de microgels à $\varphi \approx 0.4$ (cercles bleus). La ligne rouge et la ligne bleue sont des ajustements des données à l'aide de l'équation 3.1. On a calculé pour différentes fractions volumiques ($\varphi = 0.1$, $\varphi = 0.4$, $\varphi = 0.6$) l'intensité théorique diffusée par la suspension de microgels.

Les mesures représentées sur la figure 3.3 ont été effectuées à l'aide d'un appareil standard de diffusion de la lumière décrit dans la section 3.1.5. Les intensités diffusées par une suspension de microgels à $\varphi \approx 0.4$ et par une suspension de particules de silice $\varphi \approx 5.10^{-4}$ sont enregistrées en fonction de l'angle de diffusion θ . De manière à pouvoir comparer les intensités diffusées par les deux suspensions, il est important de se placer dans les mêmes conditions expérimentales (intensité du laser, température, etc...). Les suspensions doivent être contenues dans les mêmes types de cellules, de manière que le volume diffusant soit le même pour les deux suspensions. On choisit des cellules cylindriques³ de diamètre de l'ordre de 5 mm. Nous avons ajusté les données à l'aide d'une équation du type : $I \propto A \varphi P(q)S(q)$, où A est un paramètre libre et $P(q)$ et $S(q)$ sont le facteur de forme et le facteur de structure d'un système de sphères dures vus dans la partie 2.1.1 et 2.1.2. Cela nous permet d'extrapoler les données à petits angles car l'appareil utilisé ne nous permet pas de mesurer l'intensité diffusée à des angles $\theta \lesssim 15^\circ$.

3. Ce sont des cellules largement utilisées dans les expériences de Résonance-Magnétique-Nucléaire (RMN), cf. fig. 3.5.

3.1.4 Porte-échantillon et cellules expérimentales

Le porte-échantillon que nous utilisons a été imaginé et conçu dans le cadre de cette thèse. Il est constitué d'un bloc de cuivre cylindrique de dimensions typiques : hauteur = 10 cm et diamètre = 6 cm (cf. fig. 3.4). Le bloc assure par sa masse importante (autour de 10 kg) une grande inertie thermique (et donc une très bonne stabilité en température). Il est logé à l'intérieur d'un cylindre creux de polystyrène haute densité dont les parois d'épaisseur 20 mm garantissent une bonne isolation par rapport à d'éventuelles fluctuations de température ambiante. À la base, ainsi qu'au sommet du cylindre sont placés des modules Peltier. Ces modules sont pilotés par un contrôleur programmable *PTC10* fourni par la société *Stanford Research System*[®].

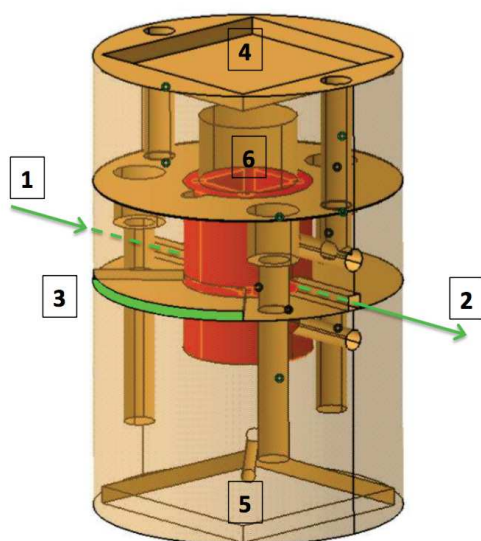


Figure 3.4 – Porte-échantillon : [1] faisceau incident, [2] faisceau transmis, [3] lumière diffusée, [4] [5] emplacements des modules Peltier, [6] emplacement de l'échantillon. La partie rouge est indépendante du bloc de cuivre et peut être adaptée en fonction du type de cellule désirée.

Les modules Peltier sont régulés via un schéma classique, comportant une mesure de la température à l'aide de sondes de régulation et une boucle de rétroaction de type *PID* (*Proportionnel-Intégral-Dérivé*). Afin d'évacuer au mieux les calories générées par les modules Peltier, des radiateurs couplés à des ventilateurs sont placés au niveau des modules. Deux sondes dites de régulations sont placées au sein du bloc de cuivre et au plus proche des modules ; ce sont elles qui servent de sondes de consignes au contrôleur de température. Trois autres sondes dites externes permettent de mesurer au cours du temps la température à différents niveaux de l'échantillon, typiquement en bas, au milieu, et en haut de l'échantillon. Le bloc de cuivre peut accueillir deux types de porte-échantillons, chacun destiné à accueillir une cellule spécifique. Un premier est destiné à accueillir une cellule carrée adaptée à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules-sondes à petits angles, ainsi que la dynamique des particules-hôtes autour de $\theta \approx 90^\circ$. Ses dimensions sont reportées sur la figure 3.5. De part sa géométrie, cette cellule permet d'obtenir une figure de *speckles* à petits angles de meilleure cohérence que celle obtenue avec une cellule cylindrique. En revanche, à cause du phénomène de réfraction, elle ne permet pas de faire des mesures de dynamique à

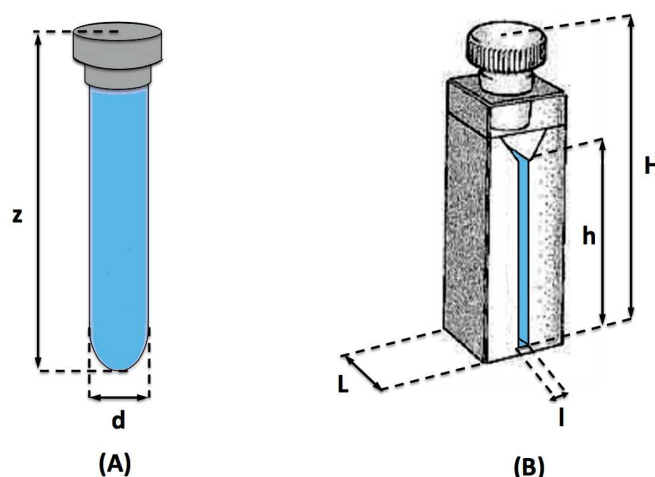


Figure 3.5 – Cellules expérimentales :

(A) Cellule cylindrique type *RMN*, dimensions (mm) : $d = 5$, $Z = 45$.

(B) Cellule carrée Hellma 115F-QS[®], dimensions (mm) : $H = 45$, $h = 30$, $L = 12$, $l = 2$.

des angles autres que $\theta \approx 90^\circ$. Le deuxième porte-échantillon permet d'accueillir des cellules cylindriques *RMN* (cf. fig. 3.5). Cette cellule permet seulement, quant à elle, une mesure de la dynamique mais pour une gamme d'angles plus étendue. Nous sommes capables à l'aide de ce dispositif de mesurer la dynamique des échantillons sur une gamme d'angles de diffusion relativement large typiquement : $20^\circ \lesssim \theta \lesssim 120^\circ$. Pour finir, ces deux types de cellules de par leurs petites dimensions permettent de réduire les effets de diffusion multiple en réduisant le chemin optique du faisceau au sein de l'échantillon. Cela permet aussi de réduire le volume d'échantillon utile pour effectuer une mesure et ainsi économiser les échantillons⁴.

Grâce à un contrôle précis de la température, assuré par les modules Peltier et par le contrôleur, et aussi grâce à une grande inertie thermique du bloc de cuivre, les variations de température sont très faibles au cours du temps au sein du porte-échantillon (cf. fig. 3.6). Il s'agit d'un critère indispensable pour mener à bien les expériences ; une température mal contrôlée peut induire des gradients de température créant des courants de convection au sein du système et venant perturber la sédimentation des particules. De plus, les particules de microgel étant thermosensibles, il est important de minimiser les fluctuations de température afin d'éviter toutes variations de la fraction volumique dues à un changement de la taille des particules. Sur la figure 3.6 est représentée l'évolution de la température enregistrée par une sonde placée au contact de la cellule au sein du porte-échantillon pendant quinze heures. Nous constatons que l'amplitude des fluctuations de température est faible, typiquement autour de 0.02°C . Nous remarquons, par ailleurs, que les oscillations périodiques visibles sur les données, de période typique $\mathcal{T} = 30 \text{ min}$ sont le reflet des fluctuations de température dans la pièce, de l'ordre de quelques $^\circ\text{C}$, dues à la boucle de régulation de la climatisation dans la salle.

4. Le volume d'échantillon nécessaire pour remplir une cellule est typiquement autour de 0.5 ml .

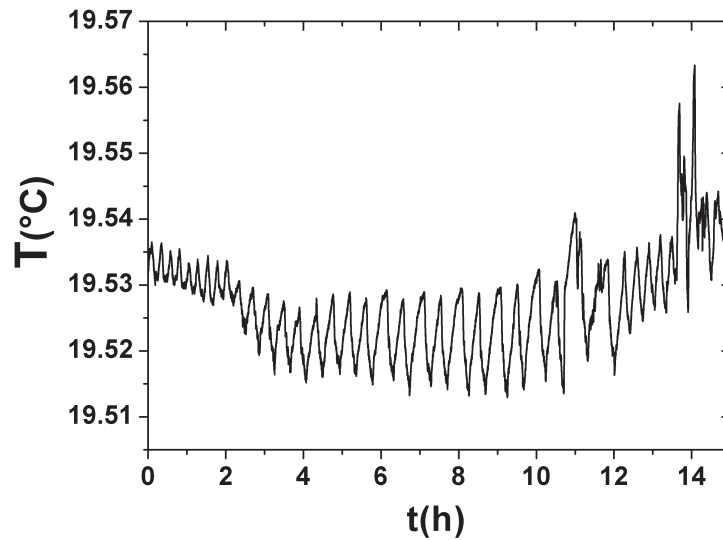


Figure 3.6 – Variation de la température au cours du temps au sein du porte-échantillon, la sonde est placée au milieu et au contact de la cellule expérimentale.

3.1.5 Appareil standard de diffusion de la lumière

Afin de mesurer l'intensité diffusée par une suspension colloïdale pour en caractériser sa structure, ou bien pour caractériser la dynamique des suspensions diluées trop rapide pour être mesurée à l'aide de caméras *CCD*, nous avons utilisé un appareil standard de diffusion de la lumière. Cet appareil est fourni en majeure partie par la société *BrookHaven*[®]. Il est constitué d'un détecteur monté sur un goniomètre *Amtec*[®], le goniomètre permettant de travailler à différents angles de diffusion. L'instrument fonctionne de la manière suivante : la lumière diffusée est collectée à l'aide d'une lentille qui fait l'image du volume diffusant de l'échantillon sur une fente. Une ouverture circulaire dont le diamètre est ajustable⁵ permet de faire varier la quantité de lumière allant vers le photo-multiplicateur. Le photo-multiplicateur produit un courant électrique proportionnel à l'intensité de la lumière diffusée collectée, ce signal est ensuite envoyé vers un ordinateur.

L'encadré de la figure 3.7 représente schématiquement l'allure typique de l'intensité diffusée par une suspension colloïdale enregistrée par le détecteur au cours du temps. On voit que l'intensité n'est pas strictement constante dans le temps mais qu'elle fluctue autour d'une valeur moyenne ; ces fluctuations vont nous renseigner sur la dynamique des particules et l'intensité moyenne sur les propriétés structurales du système. Un corrélateur (une carte électronique au sein de l'ordinateur) permet de calculer la fonction de corrélation de l'intensité diffusée $g_2(\tau)$. L'ensemble du dispositif est contrôlable à l'aide du logiciel *BIC software*[®]. Le laser utilisé est un laser Nd-YAG *Cobolt Samba*[®] de longueur d'onde $\lambda = 532.5 \text{ nm}$, la gamme d'intensités accessibles est comprise entre 20 mW et 150 mW . La cellule (en bleu sur la figure 3.7) est placée au sein d'une cuve remplie de décaline, cette dernière possède un indice

5. *pinhole* en anglais, les différentes ouvertures possibles sont : 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 3 mm.

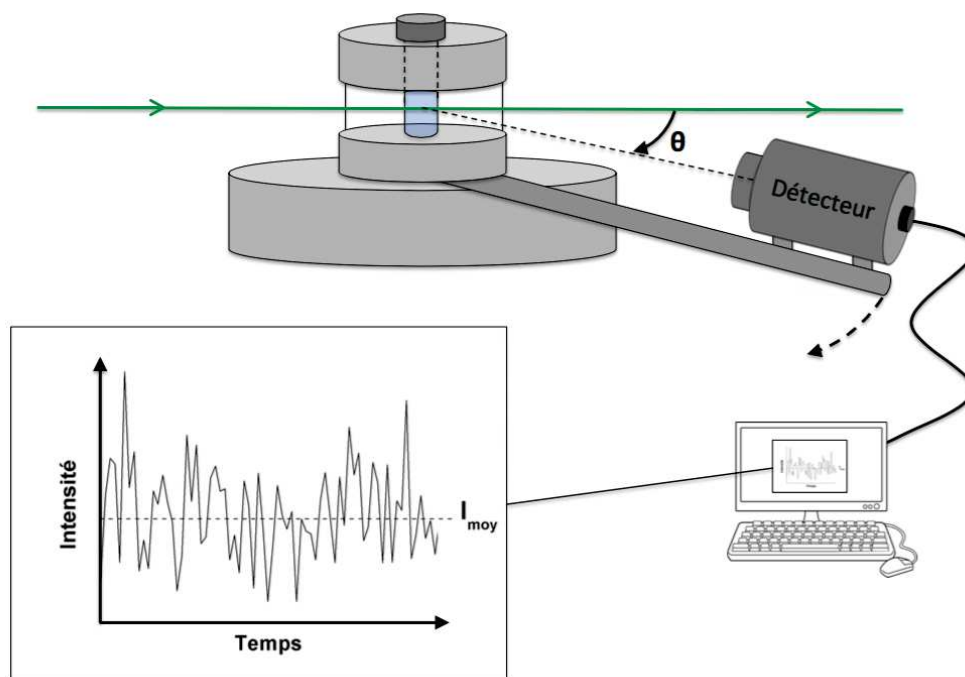


Figure 3.7 – Dispositif traditionnel de diffusion de la lumière. L'échantillon est en bleu, la lumière est collectée à différents angles à l'aide d'un détecteur monté sur un goniomètre. L'encadré représente typiquement l'allure de l'intensité diffusée par une suspension colloïdale au cours du temps pour un angle donné.

de réfraction proche de celui du verre limitant ainsi les réflexions et réfractions du faisceau laser aux interfaces. La température de l'échantillon peut être contrôlée à l'aide d'un bain thermique imposant une circulation d'eau à température contrôlée dans un serpentin, ce dernier plonge dans la cuve de décaline dans laquelle se situe l'échantillon. Le goniomètre est piloté à l'aide d'un moteur permettant d'accéder à une gamme d'angles : $15^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$, avec une précision angulaire $\Delta\theta \approx 1^\circ$. Cet appareil est particulièrement adapté aux mesures de dynamique rapide où le temps de relaxation τ_α est typiquement : $10^{-6}s \lesssim \tau_\alpha \lesssim 0.5s$. Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer les fonctions de corrélation $g_2(\tau) - 1$, des suspensions de microgels dont la fraction volumique est telle que $\varphi \lesssim 0.5$, afin d'en extraire le temps de relaxation τ_α . Nous avons aussi utilisé cet appareil dans toutes les mesures de diffusion statique de la lumière (cf. fig. 3.3) et particulièrement afin de mesurer les facteurs de structure $S(q)$ des suspensions plus ou moins concentrées de microgels (cf. sec. 4.3).

3.2 Système de particules

Dans cette partie, nous décrirons les particules de microgel et de silice que nous avons utilisées dans ce travail. Nous détaillerons brièvement le protocole de synthèse des particules de microgel, ainsi que les méthodes de caractérisation de la taille des particules. On discutera de la stratégie adoptée pour obtenir des suspensions colloïdales vitreuses de microgels.

3.2.1 Synthèse des particules de microgel

Les microgels utilisés dans ce travail sont synthétisés au sein du laboratoire. Le protocole utilisé est celui décrit dans la référence [93]. Les microgels sont préparés à l'aide d'un procédé appelé polymérisation en dispersion. On décrit ici brièvement le protocole ainsi que les produits⁶ utilisés lors de la synthèse. Le monomère (N-isopropylacrylamide : Nipam, $M_{Nipam} = 113.16 \text{ g/mol}$), l'agent réticulant (N,N'-méthylbisacrylamide : BIS, $M_{BIS} = 154.17 \text{ g/mol}$), le surfactant (Sodium dodécylsulfate : SDS, $M_{SDS} = 288.38 \text{ g/mol}$) sont dissous dans un volume d'eau Milli-Q[®] d'environ 500 ml maintenus sous agitation dans un ballon à trois cols. La solution est chauffée jusqu'à une température de 70 °C tout en étant maintenue sous atmosphère inerte d'azote. Au bout d'une demi-heure l'initiateur (persulfate de potassium : KPS) préalablement dilué dans un petit volume d'eau est incorporé au mélange. Après six heures la solution est refroidie jusqu'à température ambiante. Pour nettoyer la solution, cette dernière est centrifugée à 10 000 *tr/min* pendant six heures, afin que les particules de microgel aient toutes sédimenté, le surnageant est ensuite remplacé par de l'eau Milli-Q[®], l'opération est répétée deux fois afin de nettoyer au mieux la solution. Les quantités de produits chimiques utilisés pour ces synthèses sont résumées dans le tableau 3.2. Par ailleurs, on notera que le rapport monomères/surfactant (Nipam/SDS) joue sur la taille finale du microgel, et le rapport monomères/agent-réticulant (Nipam/BIS) joue sur le nombre de réticulations au sein du microgel ayant un effet sur les propriétés de mollesse⁷ de la particule [94, 95].

Cristallisation des microgels



Figure 3.8 – Photographie d'un échantillon concentré de microgels cristallisés, les couleurs pailletées de l'échantillon sont dues à la diffraction de Bragg de la lumière blanche par les cristallites.

Après avoir effectué la première synthèse, nous avons été amenés à concentrer les échantillons afin d'étudier leur dynamique dans un régime concentré. Dès lors, nous avons remarqué que les échantillons cristallisaient rapidement : typiquement en une dizaine d'heures, l'échantillon était complètement cristallisé (cf. fig. 3.8). Cette cristallisation est particulièrement gênante dans notre optique de travail, qui est celle d'étudier la viscosité et la dynamique de la suspension dans un régime surfondu. Il a été montré que la cristallisation d'une suspension colloïdale de sphères dures peut être empêchée lorsque la polydispersité⁸ σ dépasse $\approx 7\%$ [96]. Pour éviter la cristallisation de la suspension de microgels, nous avons décidé d'augmenter la polydispersité du système. Pour ce faire, nous avons mélangé deux volumes identiques (à fractions volumiques identiques en particules) issus de deux synthèses de particules de microgel de tailles légèrement différentes (cf. fig. 3.9).

6. Tous les produits utilisés ici sont fournis par Sigma-Aldrich[®].

7. Plus le rapport Nipam/BIS est grand plus la particule est molle.

8. Définie comme le rapport de l'écart type de la distribution des tailles sur sa valeur moyenne.

En faisant varier le rapport monomères/surfactant (cf. tab. 3.2) nous sommes en mesure de faire varier la taille finale des particules obtenues. Le mélange ainsi obtenu a une polydispersité $\sigma \approx 0.17$, plus importante que celles des synthèses initiales prises séparément. Les détails concernant la mesure de la polydispersité du mélange sont donnés dans la section 4.2.

Synthèse n°1		Synthèse n°2	
Composé	Masse (g)	Composé	Masse (g)
Nipam	4.634	Nipam	4.610
BIS	0.087	BIS	0.091
SDS	0.088	SDS	0.074
KPS	0.182	KPS	0.178
Nipam/SDS (mol)	134	Nipam/SDS (mol)	159
Nipam/BIS (mol)	73	Nipam/BIS (mol)	69
Rayon à 20 °C	170 nm	Rayon à 20 °C	180 nm

Table 3.2 – Récapitulatif de la quantité de produits utilisés lors des deux synthèses de particules de microgel.

3.2.2 Caractérisation des particules

Pour caractériser la taille des particules, nous avons utilisé le dispositif traditionnel de diffusion de la lumière décrit plus haut (cf. sec. 3.1.5). Ce dispositif nous permet de mesurer la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $g_2(\tau) - 1$ (cf. eq. 2.17). À l'aide d'un ajustement sur la fonction d'auto-corrélation, on peut extraire le coefficient de diffusion moyen \bar{D} des particules puis finalement remonter à leur taille via la relation *SES* (cf. sec. 2.2.1).

Particules de microgel

Nous avons mesuré à $\theta = 90^\circ$ ($q = 22.2 \mu m^{-1}$), pour différentes températures, les fonctions d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $g_2(\tau) - 1$ de suspensions diluées de microgels ($\varphi \approx 5.10^{-4}$) issues des synthèses $n^\circ 1$, $n^\circ 2$ et du mélange. À partir de ces mesures, nous avons pu extraire (cf. eq. 2.18) les facteurs de structure dynamiques $g_1(\tau)$. Pour chaque température, nous avons extrait le coefficient de diffusion moyen des particules, nous donnant accès à la taille de ces dernières via la relation *SES*. Les mesures des tailles sont reportées sur la figure 3.9. Nous avons aussi reporté les temps de relaxation τ_0 , issus de g_1 (cf. eq. 2.27) du mélange en fonction de la température (cf. fig. 3.10). Ces mesures sont importantes pour la suite de cette étude, car nous serons amenés à normaliser les mesures de temps de relaxation τ_α effectuées à hautes fractions volumiques à une certaine température, par sa valeur dans un régime dilué à la même température. De manière à pouvoir extraire la valeur de τ_0 à une température quelconque, nous avons ajusté la dépendance de $\tau_0(T)$ à l'aide d'une droite d'équation

du type $\tau_0(T) = aT + B$ dans l'intervalle de températures typique dans lequel nous travaillons : $15 \lesssim T \lesssim 25^\circ\text{C}$. On obtient à partir de l'ajustement : $a = -6.23 \cdot 10^{-2} \text{ ms}/^\circ\text{C}$ et $b = 2.87 \text{ ms}$.

La caractéristique physique principale des microgels est leur thermosensibilité. Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.9, la taille des microgels dépend de la température. La dépendance de la taille des microgels que nous observons vis-à-vis de la température est similaire à celle déjà mentionnée dans la littérature [93, 97, 98]. Cette dépendance peut être ajustée à l'aide d'une loi type transition critique : $R = A(1 - T/T_c)^b$. Les paramètres pour le mélange des deux synthèses sont : $T_c \approx 31.6^\circ\text{C}$, $A \approx 194 \text{ nm}$, $b \approx 0.13$. Le Pnipam est un polymère qui possède une température inférieure de solubilité critique (LCST).

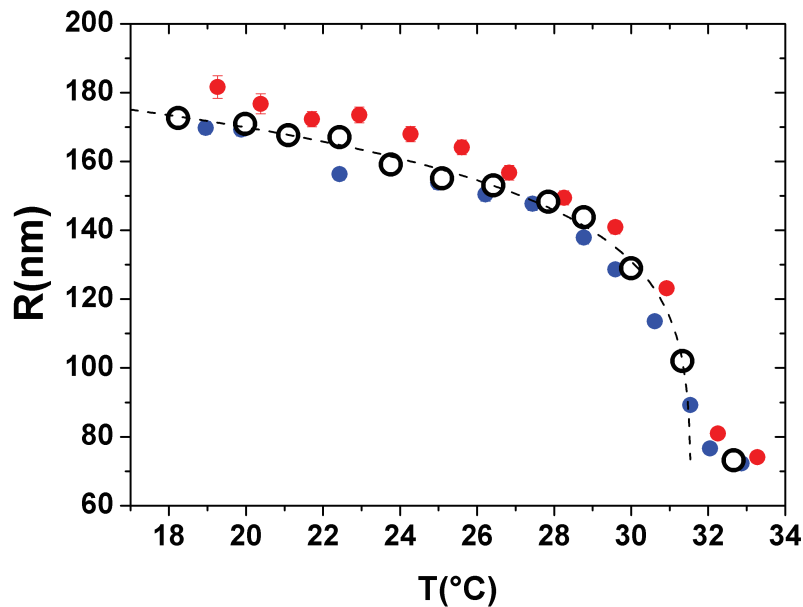


Figure 3.9 – Dépendance du rayon des microgels de Pnipam en fonction de la température pour les synthèses $n^\circ 1$ (bleu) et $n^\circ 2$ (rouge) du tableau 3.2 et pour le mélange (noir). La ligne pointillée correspond à l'ajustement critique décrit dans le texte.

À mesure que la température augmente, le Pnipam devient de plus en plus hydrophobe. Pour réduire sa surface de contact avec l'eau qui l'entoure, il se recroqueville sur lui-même réduisant ainsi sa taille graduellement jusqu'à une température critique T_c ; au-delà de T_c le Pnipam n'est plus miscible dans l'eau. Par ailleurs, les particules de Pnipam à cause de l'utilisation d'un initiateur ionique lors de la synthèse, possèdent des charges résiduelles [99, 100]. De manière que le potentiel d'interaction entre les particules soit le plus proche d'un potentiel de type sphères dures, il est nécessaire de limiter les interactions électrostatiques entre les particules. Pour ce faire, il faut écranter les charges présentes sur les particules en ajoutant un sel au sein de la suspension. En suivant les conseils de *V. Trappe*⁹ et la référence [100] nous utilisons comme sel, du thiocyanate de sodium NaSCN à une concentration de 10 mM . Pour vérifier que les

9. Université de Fribourg (Suisse).

charges soient bien écrantées, on contrôle qu'au-dessus de la température de transition critique les particules de Pnipam s'agrègent. En effet, au dessus de T_c à cause de son caractère hydrophobe, le Pnipam préfère interagir avec lui-même plutôt qu'avec le solvant. Sans l'ajout de sel, la présence de charges non écrantées pourrait empêcher l'agrégation des particules. L'échantillon utilisé étant constitué essentiellement d'eau, nous avons pu constater que ce dernier était contaminé au bout de quelques mois par des organismes biologiques. Pour éviter cela, nous avons ajouté une faible quantité (2 mM) d'azoture de sodium, utilisé comme biocide afin de prévenir une quelconque contamination.

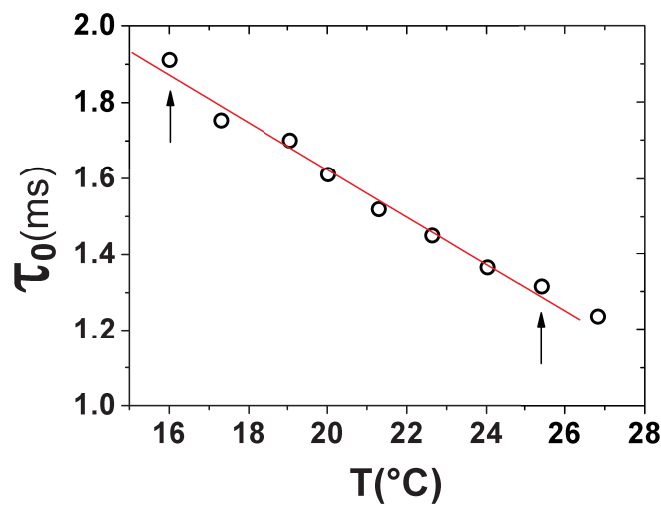


Figure 3.10 – Temps de relaxation à 90° de $g_1(\tau)$ en fonction de la température pour une suspension diluée ($\varphi \approx 5 \cdot 10^{-4}$) de microgels issue du mélange. Les flèches représentent l'intervalle de températures utilisé pour la régression linéaire (voir texte).

Particules de silice

Les particules de silice que nous utilisons sont fournies par *Bangs Laboratories, Inc*[®]. Pour mesurer leurs tailles, nous avons aussi utilisé la technique de *DLS* décrite dans la partie 2.2.1. Dans le but d'améliorer la précision sur la mesure du coefficient de diffusion moyen \bar{D} , nous avons mesuré le cumulatif d'ordre 1, $\Gamma_1 = \bar{D}q^2$, pour différentes valeurs de q . Pour mesurer Γ_1 nous effectuons un ajustement polynomial d'ordre 2 du logarithme naturel de la fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé : $\ln[g_1(\tau)]$, Γ_1 est alors donné par le coefficient d'ordre 1 de l'ajustement¹⁰. Si on représente les valeurs de Γ_1 obtenues en fonction de q^2 , on obtient une droite de pente \bar{D} (cf. eq. 4.8). Les particules de silice sont dispersées dans de l'eau, à faibles fractions volumiques ($\varphi \approx 10^{-4}$), les mesures sont effectuées à une température de 20°C . Les valeurs de Γ_1 obtenues pour différents q^2 sont reportées sur la figure 3.11. Une régression linéaire sur les données nous donne : $\bar{D} = 9.42 \pm 0.16 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond d'après la relation *SES* à un rayon moyen : $\bar{R} = 2.30 \pm 0.05 \mu\text{m}$. On notera que les particules ont une faible polydispersité¹¹ : $\sigma \approx 10\%$.

10. Cette méthode d'ajustement est basée sur une approche dite des *cumulants*, nous l'aborderons plus en détails dans la partie 4.2.

11. Donnée par le fournisseur.

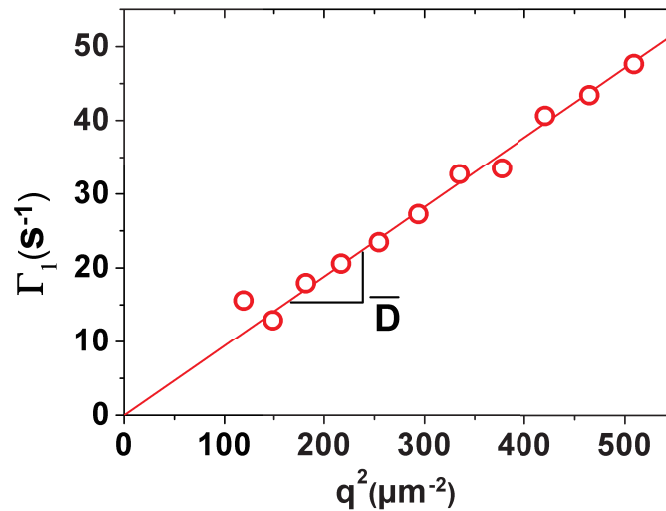


Figure 3.11 – Mesure du cumuland d'ordre 1 : Γ_1 en fonction du vecteur q^2 pour les particules-sondes de silice. En effectuant des mesures à différents angles, on obtient une mesure précise du rayon des particules : $\bar{R} = 2.30 \pm 0.05 \mu m$.

3.3 Détermination de la fraction volumique

Le paramètre clé qui pilote le comportement dynamique d'une suspension colloïdale est la fraction volumique φ . Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la mesure expérimentale de la fraction volumique même d'un système simple comme un système de sphères dures s'avère une tâche ardue. Pour des particules non compactes comme les particules de microgel faites de polymères réticulés, la notion même de fraction volumique n'est pas évidente et reste aussi à définir. On introduit la notion de fraction volumique effective, définie comme la fraction volumique qu'occuperait une suspension de particules compactes de rayons "équivalents". Pour déterminer la fraction volumique effective¹² de la suspension, nous utilisons des méthodes expérimentales qui consistent à mesurer la dépendance d'un paramètre physique du système (viscosité ou coefficient de diffusion) en fonction de la concentration massique en particules. Connaissant la dépendance théorique attendue en fonction de φ pour un système de sphères dures, il est alors possible d'attribuer une fraction volumique effective au système, en calquant la dépendance du coefficient de diffusion ou de la viscosité vis-à-vis de la concentration massique sur la dépendance correspondante $D(\varphi)$ ou $\eta(\varphi)$ connue pour un système de sphères dures. Nous décrirons ici cette méthode, que nous avons également exposée dans une article publié dans *Journal of Physics : Condensed Matter* [101], reporté en [annexe](#) à la fin du chapitre.

Viscosimétrie

Après avoir nettoyé (cf. sec. 3.2.1) la suspension de microgels obtenue après la synthèse nous mesurons la fraction massique w en polymère de la suspension. On effectue un extrait sec, c'est-à-dire qu'on mesure une masse m_i assez importante ($m_i \approx$

12. Par la suite, quand on parlera de fraction volumique de suspensions de microgels il s'agira de la fraction volumique *effective*.

10 g) de la suspension mère qu'on va ensuite sécher dans une étuve à 100 °C pendant quatre heures, afin que le solvant s'évapore complètement. On mesure ensuite la masse résiduelle m_f , qui n'est autre que la masse de polymère contenue dans la masse initiale. La fraction massique est alors simplement $w = m_f/m_i$. Une fois la fraction massique w_0 de la solution mère connue, on peut préparer à l'aide d'une balance précise à 10^{-5} g des dilutions massiques de la solution mère avec une précision relative importante sur la fraction massique. En effet, comme nous préparons des échantillons de quelques grammes, on connaît leurs fractions massiques relatives (et comme nous allons le voir, leurs fractions volumiques relatives) à 10^{-4} près ou mieux.

Pour déterminer la fraction volumique absolue, il faut connaître le facteur de conversion entre la fraction massique w et la fraction volumique φ . Le facteur de conversion est appelé la voluminosité k [100, 102], on a :

$$\varphi = kw \quad (3.3)$$

L'équation ci-dessus qui assume la proportionnalité entre la fraction massique et la fraction volumique n'est pas rigoureusement vraie en général et mérite quelques précautions. Néanmoins, nous démontrerons dans la section 3.3.1, que dans notre cas elle est une très bonne approximation. En mesurant la dépendance de la viscosité de la suspension en fonction de w on détermine k . Dans la limite des faibles fractions volumiques $\varphi \lesssim 0.35$, les suspensions de microgels se comportent essentiellement comme des suspensions de sphères dures [95, 103], car les particules sont éloignées les unes des autres et ne présentent pas d'interactions à longues portées. La viscosité relative de la suspension $\eta(\varphi)/\eta_0$, où η_0 est la viscosité dans la limite où la suspension est infiniment diluée¹³ est donnée par la loi d'*Einstein*, pour des fractions volumiques inférieures à $\varphi < 2\%$ [104, 105, 106]. Au-delà de cette valeur, le mouvement brownien et les interactions hydrodynamiques entre les particules doivent être pris en compte [107] et il faut alors apporter une correction de deuxième ordre déterminée par *G. K. Batchelor* [108, 109] :

$$\frac{\eta(\varphi)}{\eta_0} = 1 + 2.5 \varphi + 5.9 \varphi^2 + o(\varphi^3) \quad (3.4)$$

Nous utiliserons les équations 3.3 et 3.4 pour ajuster les mesures de $\eta(w)$ afin de déterminer k .

Pour mesurer la viscosité de la suspension, on utilise un viscosimètre à bille roulante *Lovis 2000 ME*[®] connecté à un densimètre *DMA 4500*[®] fournis tous deux par la société *Anton-Paar*[®]. Ce type de viscosimètre est bien adapté aux mesures de faibles viscosités typiquement $0.3 \lesssim \eta \lesssim 100 \text{ mPa.s}$. Le principe du viscosimètre à bille est le suivant : l'échantillon est introduit dans un capillaire dans lequel une bille de taille et de densité connues est aussi introduite, cette bille est libre de se déplacer le long du capillaire. L'angle entre le capillaire et l'horizontale est connu avec précision et peut être varié de façon contrôlée. Le long du capillaire sont placées des bobines qui permettent de détecter le passage de la bille. L'appareil mesure le temps de chute de la bille, en mesurant le temps de passage t entre deux bobines. On peut montrer [110, 111] que ce temps est lié à la viscosité du milieu par : $\eta = K \sin(\theta)(\rho_b - \rho_f)t$, où K est une

13. C'est-à-dire la viscosité du solvant dans lequel les particules sont dispersées.

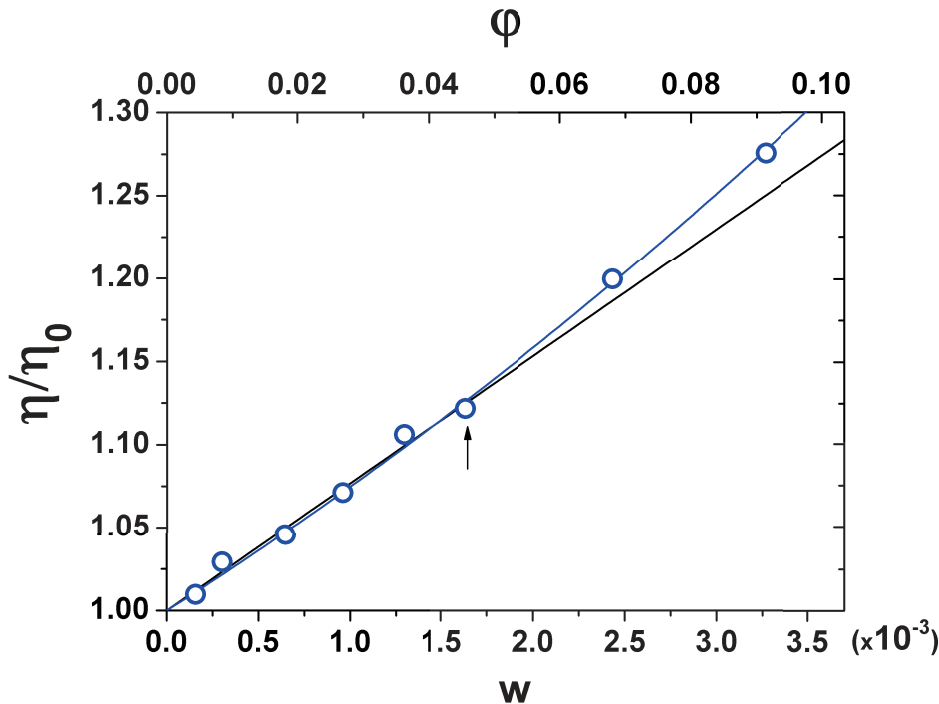


Figure 3.12 – Viscosité relative en fonction de la fraction massique pour des suspensions de microgels. Chaque cercle bleu correspond à un échantillon issu d’une dilution de la solution mère. La ligne noire correspond à un ajustement du 1^{er} ordre en prenant en compte les données jusqu’à la flèche. Au-delà les données sont mieux ajustées par une loi quadratique (ligne couleur bleu), cf. eq. 3.4. Dans les deux cas, le paramètre de l’ajustement est la voluminosité k .

constante propre au capillaire utilisé, ρ_b et ρ_f les masses volumiques de la bille et du fluide respectivement. Pour calibrer l’appareil, un fluide dont la masse volumique et la viscosité sont connues est introduit (typiquement de l’eau *Milli-Q*[®]). Ensuite par une série de mesures à différents angles, on mesure la constante K du viscosimètre. Une fois l’appareil calibré, on introduit le fluide à étudier et on mesure le temps de chute de la bille nous donnant accès directement à la viscosité du milieu, tous les autres paramètres étant maintenant connus. Cet appareil permet de mesurer des faibles variations de la viscosité avec une bonne précision et répétabilité. Il est donc bien adapté pour mesurer l’augmentation de la viscosité de la suspension, même dans une petite gamme de faibles fractions volumiques ($0.5\% \lesssim \phi \lesssim 5\%$). La figure 3.12 représente la viscosité relative à une température de 20°C pour différentes fractions massiques w . La courbe bleue représente un ajustement des données suivant l’équation 3.4, qui permet d’extraire $k = 28 \pm 1.5$, et par conséquent de calculer la fraction volumique¹⁴ de la solution mère via l’équation 3.3.

Diffusion dynamique de la lumière

De la même manière que pour la viscosité, on peut mesurer la dépendance du coefficient de diffusion *self* des particules à temps courts D_s^s en fonction de la fraction massique. En effet, à mesure qu’on augmente la concentration en particules, le coeffi-

14. La fraction volumique de la solution mère est typiquement $\phi_0 \approx 20\%$ à $T = 20^\circ\text{C}$.

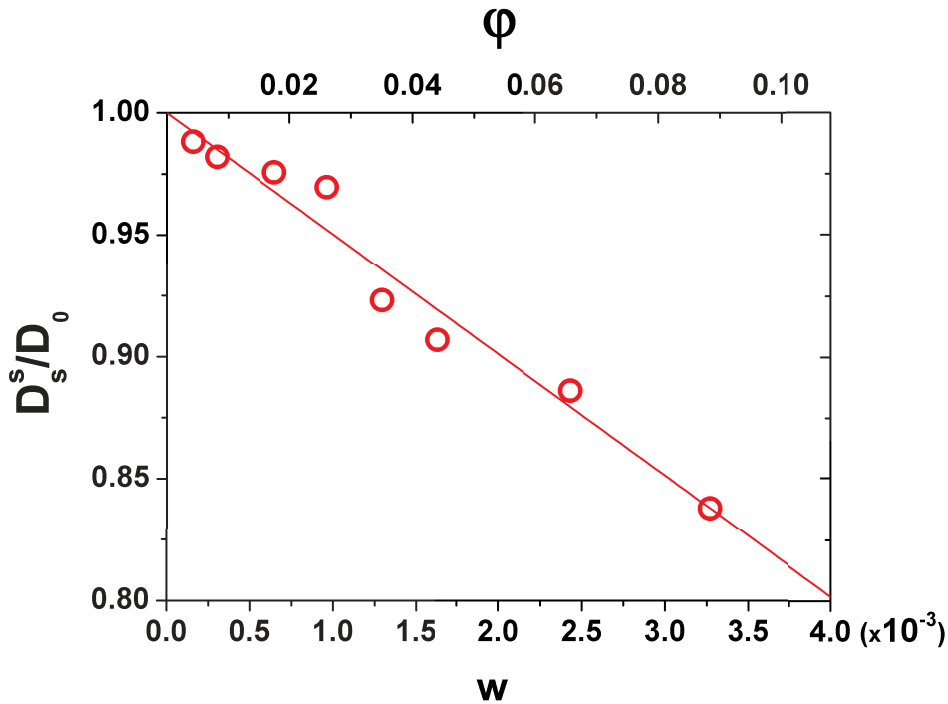


Figure 3.13 – Coefficient de diffusion *self* relatif en fonction de la fraction massique pour des suspensions de microgels. Chaque cercle rouge correspond à un échantillon issu d'une dilution de la solution mère. La ligne rouge correspond à un ajustement linéaire suivant l'équation 3.5, avec k comme seul paramètre d'ajustement.

cient de diffusion *self* décroît, car il devient de plus en plus difficile pour les particules de diffuser au sein de la suspension à cause de la présence des autres particules. La dépendance de D_s^s en fonction de ϕ est connue théoriquement pour des sphères dures, dans la gamme de fractions volumiques étudiée ici, ce sont les interactions hydrodynamiques entre particules qui jouent un rôle prépondérant. *Tokuyama et al.* ont montré [112] que la dépendance est essentiellement linéaire en ϕ dans la gamme $\phi \lesssim 20\%$. La dépendance est donnée par :

$$\frac{D_s^s(\phi)}{D_0} = 1 - 1.83\phi + o(\phi^2) \quad \text{où : } D_0 = D_s^s(\phi \rightarrow 0) \quad (3.5)$$

On mesure le coefficient de diffusion à temps court D_s^s à l'aide des techniques de *DLS* décrites précédemment. Pour être en mesure de mesurer la dynamique *self*, on reprend l'argument de *P. N. Pusey* décrit plus haut dans la partie 2.2.1. On se place à un vecteur \vec{q} tel que $S(q) \approx 1$, où $S(q)$ est le facteur de structure calculé selon l'approximation de *Percus-Yévic*. Dans notre configuration expérimentale, nous sommes capables de nous placer au premier et au deuxième recoupement de $S(q) \approx 1$, ce qui correspond à un angle de l'ordre de 50° et 90° respectivement. Nous nous placerons au niveau du deuxième recoupement. En effet, en observant la figure 2.4, nous remarquons que le recoupement entre le facteur de structure et la droite d'équation $S(q) = 1$, varie moins en fonction de la fraction volumique autour du deuxième recoupement. Nous effectuons sur les mêmes échantillons utilisés précédemment pour la viscosimétrie une mesure de $g_2(\tau) - 1$. Pour extraire D_s^s on effectue un ajustement polynomial

d'ordre 2 sur $\ln[g_1(\tau)]$ dans la limite des petits τ , le terme de premier ordre nous donne par définition D_s^s [113] (cf. sec. 4.2.1). Les valeurs de D_s^s en fonction de w ainsi obtenues sont montrées sur la figure 3.13. La régression linéaire sur les données nous permet d'extraire le paramètre $k = 27.1 \pm 1.2$. On voit que cette valeur de k est en très bon accord avec la valeur trouvée à l'aide de la méthode rhéologique. On retiendra comme valeur de k la moyenne issue des deux méthodes : $\bar{k} = 27.5 \pm 1.4$.

3.3.1 Relations entre la fraction massique et la fraction volumique

Si nous considérons en premier lieu le cas simple des particules compactes, la relation entre la fraction massique en particules (définie comme le rapport entre la masse de toutes les particules sur la masse totale de la suspension : $\varphi_m = N_p m_p / M$, avec N_p le nombre de particules et m_p la masse d'une particule), et la fraction volumique (définie comme le rapport entre le volume qu'occupent toutes les particules sur le volume total de la suspension : $\varphi = N_p V_p / V$, où V_p est le volume d'une particule), la relation entre φ et φ_m n'est pas une simple loi de proportionnalité. Celle-ci fait intervenir le rapport entre la masse volumique des particules et celle du solvant ρ_p / ρ_s , et elle est donnée par (cf. annexe) :

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \right)} \quad (3.6)$$

Notons que $\varphi = \varphi_m$ sous la condition $\rho_p = \rho_s$. Par ailleurs, dans la limite des faibles fractions massiques on a la relation : $\varphi \propto \rho_s / \rho_p \varphi_m$. Dans notre cas, où les particules ne sont pas compactes, nous ne mesurons pas directement la fraction massique en particule φ_m mais la fraction massique en polymère w . La masse d'une particule de microgel est $m_p = m_{p,Pnlpam} + m_{p,H_2O}$, où $m_{p,Pnlpam}$ et m_{p,H_2O} sont les masses de polymère et d'eau contenues dans une particule. La fraction massique en polymère w et la fraction volumique en particules sont données par :

$$w = \frac{N_p m_{p,Pnlpam}}{m_{s,H_2O} + N_p (m_{p,Pnlpam} + m_{p,H_2O})} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{N_p V_p}{V_{H_2O} + N_p V_p} \quad (3.7)$$

où N_p est le nombre de particules, m_{s,H_2O} la masse d'eau en dehors des particules, V_p le volume d'une particule et V_{H_2O} le volume de solvant à l'extérieur des particules. À partir de ces équations on montre (les calculs sont détaillés en annexe) que la fraction volumique φ est reliée à w par :

$$\varphi = \frac{w(\varepsilon \xi - \varepsilon + 1)}{\varepsilon(\xi w - w + 1)} \quad (3.8)$$

avec :

$$\xi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{Pnlpam}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{m_{p,Pnlpam}}{m_p} \quad (3.9)$$

L'équation 3.8 montre bien que φ et w ne sont pas proportionnels. On remarquera que dans le cas où $\varepsilon = 1$ (c'est-à-dire le cas où les particules de microgel seraient constituées intégralement de polymère) on retrouve l'équation 3.6 valable pour les particules compactes. Notons que φ et w sont rigoureusement proportionnels dans le

cas où $\xi = 1$ qui correspond au cas trivial où la masse volumique des particules et du solvant sont les mêmes, mais ils le sont aussi dans le cas limite des petites fractions massiques :

$$\varphi \underset{w \rightarrow 0}{=} \left[\varepsilon^{-1} + \xi - 1 \right] w = kw, \quad \text{avec : } k = \left[\varepsilon^{-1} + \xi - 1 \right] \quad (3.10)$$

Dans notre cas, nous sommes dans une situation proche d'une combinaison de ces deux cas, car on a : $\rho_{Pnipam} = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{H_2O} \approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$ et donc $\xi - 1 \ll 1$ et de plus nous travaillons à faible w , finalement :

$$\varphi \underset{w \rightarrow 0}{=} kw \approx \varepsilon^{-1} w \quad (3.11)$$

On montre (cf. figure 3.16 en annexe) que l'erreur qu'on ferait sur la fraction volumique réelle (cf. eq. 3.8) en assumant $\varphi = kw$ (cf. eq. 3.11) est au pire de 1.5×10^{-3} dans la gamme de φ qui nous intéresse. On trouve $\varepsilon = 3.6 \pm 0.2\%$ à $T = 20^\circ\text{C}$, signifiant que les microgels sont constitués (en masse) à $\sim 96\%$ d'eau. En terme de masse volumique pour les particules cela correspond (cf. eq. 3.23) à $\rho_p = 1.0016 \pm 0.0002 \text{ g.cm}^{-3}$. Cela assure une équivalence presque parfaite entre la densité des particules et celle du solvant.

Dans la suite, pour éviter d'introduire des erreurs non nécessaires, on interprétera le facteur k obtenu grâce aux mesures de la viscosité η ou du coefficient de diffusion *self* à temps courts D_s^s dans le régime dilué en utilisant l'équation 3.10. À partir de la valeur de $\bar{k} = 27.5 \pm 1.4$ et la valeur de $\xi = 0.91 \pm 0.01$, on extrait la valeur de ε en utilisant l'équation 3.10. La fraction volumique est enfin calculée, pour chaque valeur de w , en utilisant l'équation 3.8 où on injecte les valeurs de \bar{k} et ε .

Concentration des échantillons

Une fois les valeurs de \bar{k} et ε connues, ayant mesuré la fraction massique w_0 de la solution mère, on extrait la valeur¹⁵ de φ_0 via l'équation 3.8. Nous sommes alors en mesure de préparer des échantillons à n'importe quelles fractions volumiques $\varphi \leq \varphi_0$ à l'aide de simples dilutions par pesées. Par contre, pour ce qui est d'obtenir des échantillons à $\varphi > \varphi_0$ on doit concentrer les échantillons. On procède de la manière suivante : on introduit une masse connue m_0 d'échantillon provenant de la solution mère dans un tube de centrifugeuse, on centrifuge l'échantillon pendant une dizaine d'heures à une vitesse de 8500 tr/min afin que toutes les particules aient sédimenté au fond du récipient. On enlève ensuite délicatement tout en pesant la masse de surnageant m^* voulue. Si on appelle w_f la fraction massique finale désirée (correspondant à une certaine fraction volumique φ_f à 20°C), on a les relations suivantes :

$$w_f = \frac{w_0 m_0}{m_0 - m^*} \quad \text{avec : } m^* = \left(\frac{w_f - w_0}{w_f} \right) m_0 \quad (3.12)$$

Une fois la quantité de surnageant désirée enlevée, il reste au fond du récipient un sédiment compact de microgels agglutinés. Pour redisperser au mieux les particules,

15. La fraction volumique d'une suspension de microgels étant dépendante de la température, on prend pour référence la fraction volumique $\varphi_0 = \varphi(T = 20^\circ\text{C})$.

on introduit au sein du récipient un agitateur magnétique. Afin de faciliter la redispersion, l'échantillon est maintenu sous agitation à une température située autour de $T = 25^\circ\text{C}$ pendant près de deux jours. Une fois l'échantillon complètement homogène, on le dispose dans un réfrigérateur pour éviter l'évaporation du solvant et prévenir une éventuelle contamination bactérienne.

3.3.2 Changement de la fraction volumique

Une des caractéristiques intéressantes des particules de microgel, est qu'on peut facilement changer leurs tailles en faisant varier la température de la suspension (cf. fig. 3.9). Par définition, la fraction volumique de la suspension¹⁶ est donnée par : $\varphi = (4\pi/3)N_p R^3/V$, où R est le rayon moyen des particules, V est le volume total de la solution et N_p le nombre de particules. On peut alors se demander si, à une fraction volumique donnée, les propriétés du système dépendent de R et du rapport N_p/V . En d'autres termes, deux suspensions préparées à une même fraction volumique mais une obtenue en variant R (en jouant sur la température) et une obtenue en variant N_p/V (en changeant la concentration en nombre¹⁷) ont-elles les mêmes propriétés (viscosité, dynamique microscopique) ? Une fois que la fraction volumique φ_0 à 20°C de la suspension est connue, ainsi que la dépendance en taille des particules vis-à-vis de la température, la fraction volumique à une température T , $\varphi(T)$ peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\varphi(T) = \varphi_0 \left(\frac{R(T)}{R_0} \right)^3 \quad (3.13)$$

où R_0 est le rayon des particules à $T = 20^\circ\text{C}$. La gamme de températures dans laquelle il est raisonnable de travailler est située entre $T = 15^\circ\text{C}$ et $T = 25^\circ\text{C}$. En effet en dessous de $T = 15^\circ\text{C}$, de la condensation qui peut s'avérer gênante pour l'optique, est susceptible de se former sur la cellule. Au dessus de $T = 25^\circ\text{C}$ les interactions entre les particules peuvent devenir de plus en plus attractives du fait du caractère hydrophobe du Nipam induisant une déviation au comportement type sphères dures. Entre ces deux températures, une variation relative conséquente de la fraction volumique peut être obtenue, typiquement $[R(15^\circ\text{C})/R(25^\circ\text{C})]^3 \approx 40\%$.

La figure 3.14 représente la viscosité relative à différentes températures T , en fonction de la fraction massique renormalisée par un facteur $[R(T)/R_0]^3$. Ici le recouvrement des données démontre que changer la fraction volumique en faisant varier R est équivalent à changer la fraction volumique en faisant varier la concentration en particules (N_p/V). Ce résultat est en accord avec des études précédentes, où il a été montré que cette relation était valable dans une gamme de fractions volumiques plus étendue, typiquement jusqu'à $\varphi \approx 0.6$, allant même jusqu'à des températures de 29°C [93, 100, 114]. Nous verrons par la suite que la dynamique et la viscosité de la suspension à hautes fractions volumiques mesurées pour des échantillons de concentrations différentes et à différentes températures se recouvrent aussi. Ceci étaye l'argument comme quoi la dynamique et la viscosité de la suspension ne dépendent pas de R et N_p/V dans les expériences effectuées dans ce travail.

16. Si la suspension est monodisperse.

17. En variant la fraction massique w .

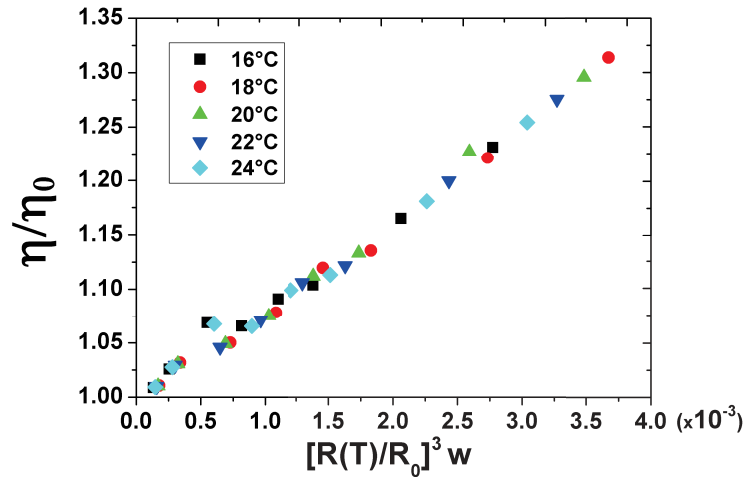


Figure 3.14 – Viscosité relative en fonction de la fraction massique pour des suspensions de microgels à différentes températures. Les données sont renormalisées par un facteur $[R(T)/R_0]^3$ prenant en compte la variation de volume des particules. Le recouvrement des données montre que, dans cette gamme de concentration, les deux méthodes de changement la fraction volumique de la suspension sont équivalentes (voir texte).

Pression osmotique et fraction volumique

Dans la limite des faibles concentrations, la pression osmotique Π d'une suspension colloïdale est donnée par la loi de *van't Hoff* [115] :

$$\Pi = nk_b T \quad \text{avec : } n = \frac{\varphi}{V_p} \quad (3.14)$$

d'où :

$$\Pi = \frac{\varphi}{V_p} k_b T \quad (3.15)$$

où n est le nombre de particules par unité de volume. Ainsi, une particule au sein de la suspension, subira une pression due à la présence des autres particules qui, pour des particules déformables, aura tendance à comprimer la particule sur elle-même. On se demande ici, si cette pression osmotique (induite par la simple augmentation de la concentration en particules) pourrait "écraser" les particules et donc modifier la fraction volumique de la suspension. Dans le cas où le système ne peut plus être considéré comme étant dilué, des corrections d'ordres supérieurs en φ doivent être apportées à la loi de *van't Hoff*. La formule semi-empirique de *Carnahan-Starling* [116] décrit de manière remarquable le comportement de la pression osmotique jusqu'à $\varphi \approx 0.5$ pour une suspension de sphères dures :

$$\Pi = \frac{\varphi}{V_p} Z(\varphi) k_b T \quad \text{avec : } Z(\varphi) = \frac{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}{(1 - \varphi)^3} \quad (3.16)$$

où $Z(\varphi)$ est appelé le facteur de compressibilité. Typiquement $Z(\varphi = 0.5) \approx 15$, en faisant l'hypothèse que l'équation *Carnahan-Starling* soit applicable pour une suspension de microgels, on obtient une pression osmotique $\Pi \approx 2 \text{ Pa}$ à 20°C .

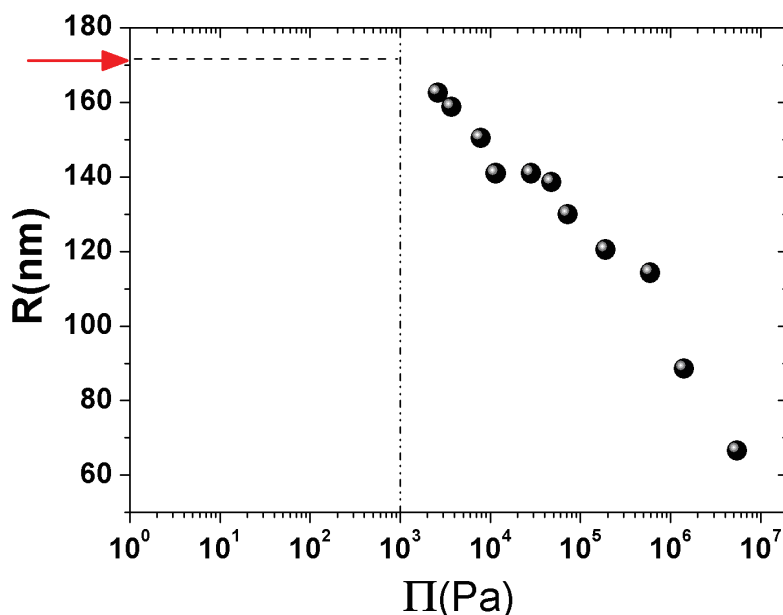


Figure 3.15 – Rayon en fonction de la pression osmotique imposée, pour des particules de microgel issues d’un même protocole de synthèse que celles que nous utilisons. La flèche rouge représente la valeur limite du rayon dans la limite où aucun polymère n’est introduit au sein la suspension (voir texte). Les effets de la pression osmotique sur la taille des particules sont visibles pour des pressions osmotiques $\Pi \gtrsim 10^3 \text{ Pa}$ situées bien au-delà des pressions typiques rencontrées dans ce travail (mesures effectuées par A-M. Philippe et D. Truzzolillo).

Cette pression relativement faible ne doit pas avoir d’effets conséquents sur la taille des particules. Pour corroborer cette hypothèse, des mesures ont été effectuées au laboratoire par A-M. Philippe et D. Truzzolillo sur des particules de microgel issues d’un même protocole de synthèse que celui utilisé pour les expériences effectuées dans ce travail. Il s’agit ici de mesurer à l’aide des techniques de diffusion dynamique de la lumière, la variation de la taille des particules en fonction de la pression osmotique imposée. Cette pression osmotique est créée en ajoutant plus ou moins de polymères¹⁸ au sein d’une suspension diluée de microgels. Le résultat de cette expérience est représenté sur la figure 3.15. La taille des particules reste inchangée pour des pressions osmotiques $\Pi < 10^3 \text{ Pa}$ en accord avec des études précédentes [117]. Ceci nous conforte vis-à-vis du fait que la fraction volumique de la suspension n’est pas influencée par ces effets de pression osmotique.



18. Typiquement du polyéthylène-glycol (PEG) dont la taille est petite comparée à celle des particules.

Annexes

Relations entre φ et w

De manière générale pour une suspension de N_p particules (monodisperses) de volume V_p , suspendues dans un volume V_s de solvant, la fraction volumique s'écrit :

$$\varphi = \frac{N_p V_p}{N_p V_p + V_s} \quad (3.17)$$

On introduit la masse volumique des particules ρ_p et du solvant ρ_s , on a :

$$\varphi = \frac{N_p m_p / \rho_p}{N_p m_p / \rho_p + m_s / \rho_s} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p m_s}{\rho_s m_p}} = \frac{1}{\frac{\rho_p}{\rho_s} \left(\frac{m_s + m_p - m_p}{m_p} \right)} \quad (3.18)$$

$$\varphi = \frac{1}{\frac{\rho_p}{\rho_s} \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \right)} \quad (3.19)$$

On exprime maintenant ρ_p en fonction de la masse de Pnipam dans une particule $m_{p,Pnipam}$, la masse volumique du polymère ρ_{Pnipam} , et du solvant ρ_{H_2O} . On a :

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{V_{H_2O} + V_{Pnipam}}{m_p} = \frac{m_p}{\rho_{H_2O}} \left(1 - \frac{m_{p,Pnipam}}{m_p} \right) + \frac{m_{p,Pnipam}}{m_p} \frac{m_p}{\rho_{Pnipam}} \quad (3.20)$$

$$= \frac{1 - \varepsilon}{\rho_{H_2O}} + \frac{\varepsilon}{\rho_{Pnipam}} \quad \text{avec : } \varepsilon = \frac{m_{p,Pnipam}}{m_p} \quad (3.21)$$

d'où :

$$\rho_p = \frac{\rho_{Pnipam} \rho_{H_2O}}{\rho_{Pnipam} + \varepsilon (\rho_{H_2O} - \rho_{Pnipam})} \quad (3.22)$$

finalement :

$$\rho_p = \frac{\rho_{H_2O}}{1 - \varepsilon(1 - \xi)} \quad \text{avec : } \xi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{Pnipam}} \quad (3.23)$$

Notons que le résultat est cohérent, si on regarde les cas limites suivants :

$$\varepsilon = 1 \Leftrightarrow \rho_p = \rho_{Pnipam}, \quad \varepsilon = 0 \Leftrightarrow \rho_p = \rho_{H_2O}, \quad \xi = 1 \Leftrightarrow \rho_p = \rho_{H_2O}.$$

Cependant la quantité que nous mesurons n'est pas la fraction massique en particules φ_m mais w qui représente la fraction massique en polymère, w est relié à φ_m via ε par :

$$\varphi_m = \frac{m_p}{m_{p,Pnipam}} \frac{N_p m_{p,Pnipam}}{N_p m_p + m_{H_2O}} = \frac{w}{\varepsilon} \quad (3.24)$$

En utilisant les équations 3.19, 3.23 et 3.24, on montre le résultat désiré :

$$\varphi = \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon}{w} - 1\right) \frac{1}{1 - \varepsilon(1 - \xi)} + 1} \quad (3.25)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$\varphi = \frac{w(\varepsilon\xi - \varepsilon + 1)}{\varepsilon(\xi w - w + 1)} \equiv \varphi_{true} \quad (3.26)$$

Le développement limité de $\varphi(w)$ en $w = 0$: $\varphi_k(w) \underset{w \rightarrow 0}{=} \varphi(0) + \varphi'(0)w + o(w^2)$, nous donne finalement :

$$\varphi_k = \left[\varepsilon^{-1} + \xi - 1 \right] w = kw \quad (3.27)$$

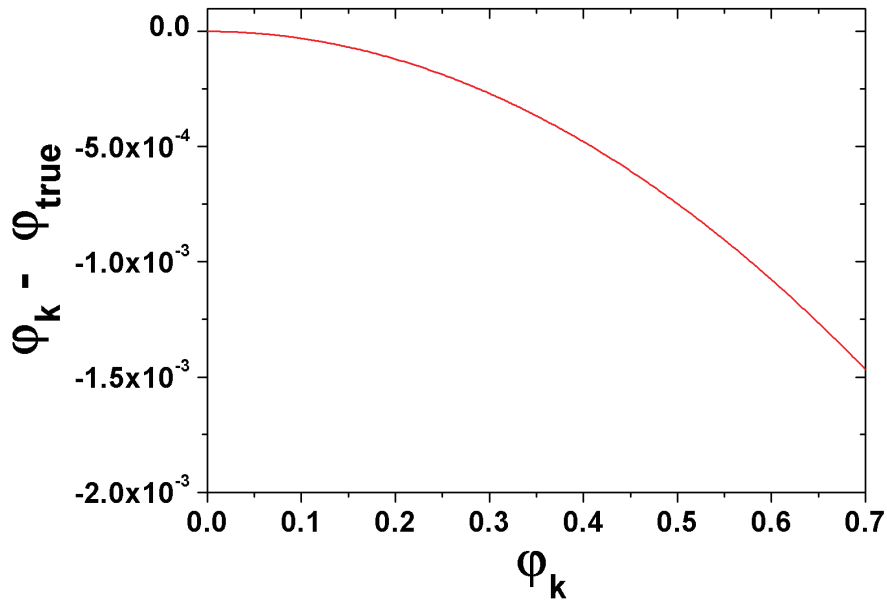


Figure 3.16 – Différence entre la fraction volumique φ_k (cf. eq. 3.27) valable dans l'approximation $w \rightarrow 0$ et la fraction volumique réelle φ_{true} (cf. eq. 3.26) en fonction de φ_k .

Bulk and interfacial stresses in suspensions of soft and hard colloids

D Truzzolillo¹, V Roger¹, C Dupas¹, S Mora² and L Cipelletti¹

¹ Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-University of Montpellier 2, Montpellier, France

² CNRS, Laboratoire de Mécanique et de Génie Civil UMR 5508, F-34095 Montpellier, France

E-mail: domenico.truzzolillo@univ-montp2.fr

Received 30 July 2014, revised 3 November 2014

Accepted for publication 11 November 2014

Published 29 April 2015



CrossMark

Abstract

We explore the influence of particle softness and internal structure on both the bulk and interfacial rheological properties of colloidal suspensions. We probe bulk stresses by conventional rheology, by measuring the flow curves, shear stress versus strain rate, for suspensions of soft, deformable microgel particles and suspensions of near hard-sphere-like silica particles. A similar behaviour is seen for both kinds of particles in suspensions at concentrations up to the random close packing volume fraction, in agreement with recent theoretical predictions for sub-micron colloids. Transient interfacial stresses are measured by analyzing the patterns formed by the interface between the suspensions and their solvent, due to a generalized Saffman–Taylor hydrodynamic instability. At odds with the bulk behaviour, we find that microgels and hard particle suspensions exhibit vastly different interfacial stress properties. We propose that this surprising behaviour results mainly from the difference in particle internal structure (polymeric network for microgels versus compact solid for the silica particles), rather than softness alone.

Keywords: colloids, interfacial tension, rheology, viscous fingering, jamming

 Online supplementary data available from stacks.iop.org/JPCM/27/194103/mmedia

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Colloidal suspensions comprise solid particles in the size range 1 nm–10 μ m suspended in a background fluid. They are ubiquitous in everyday life and industrial applications, and they are intensively studied as model systems in condensed matter, e.g. for tackling problems such as the glass transition or crystallization. Colloidal suspensions, even in the concentrated regime or in the presence of strong interparticle interactions, are *soft* systems, in that they are significantly deformed or even driven from a solid-like to a fluid-like state by relatively modest external forces. Indeed, how colloidal systems may respond to an external drive is a key property in many applications [1], besides being a rich and fascinating problem *per se*. Accordingly, there has been a great interest in the rheological properties of suspensions, both in the linear regime corresponding to small drives and in the non-linear regime [2, 3]. The availability of particles in a large variety

of shapes [4–10], with different degrees of softness [2, 11–13], and with highly tailored interactions (including selective interactions mediated by DNA [14] or anisotropic interactions as in patchy colloids [9]) has further spurred studies on the relationship between the rheological properties of a suspension and the structure and interactions of its constituents.

In particular, the role of particle softness has been investigated in several recent works, in part thanks to the availability of particles with a controlled degree of softness, e.g. solid particles covered by a polymer layer [2, 15] or microgel particles formed by cross-linked polymers [11, 16]. There is some consensus that the rheological properties of small, sub-micron hard particles are governed by thermal stresses of entropic origin, which sharply increase well before attaining the random close packing volume fraction, while the flow properties of jammed packings of large, athermal and deformable particles are governed by the elastic energy associated with particle deformation. The behaviour of

particles at intermediate size and softness scales, such as sub-micron PNIPAM microgels, however, is much more controversial and the nature of the fluid-to-solid transition (glass transition versus jamming) in these systems is highly debated [3, 17–19].

Soft matter systems may exhibit intriguing behaviours ruled by *interfacial* stresses, as opposed to the bulk stresses discussed above. For example, recent work has shown that the addition of colloidal particles at the interface between two (immiscible) fluids may modify profoundly the mechanical properties of the interface, by imparting it mechanical rigidity as in ‘bijels’ [20, 21] or in non-spherical ‘armoured’ bubbles [22, 23], or by protecting bubbles and drops from coalescence [24]. Recently, we have explored the role of interfacial stresses in colloidal systems in what is arguably the most minimalist experimental configuration: the sharp interface between a colloidal suspension and its solvent [25]. By investigating the onset of the Saffman–Taylor instability, a hydrodynamic instability ruled by the competition between viscosity and surface tension, in suspensions of PNIPAM microgels exposed to their solvent, we have shown that interfacial stresses develop at the suspension-solvent interface. These stresses will eventually decay at large enough time, because the suspension and the solvent are fully miscible, so that diffusion-driven mixing will finally erase any sharp interface. However, on short enough time scales, these stresses act as an effective interfacial tension [26–29], as was already pointed out for the general case of miscible fluids with composition gradients more than 100 years ago, by mathematician and physicist D Korteweg.

In [25] we have shown that the effective surface tension of microgel suspensions can be rationalized in the framework of Korteweg’s theory for miscible fluids. Here, we present new data on the effective surface tension between suspensions of hard, compact silica particles and their solvent. For both kinds of particles, we measure the bulk rheological properties, so as to compare the impact of particle structure and softness on the bulk rheology to that on interfacial stress. We find little variation of the bulk rheological properties with particle kind, while microgels and silica particles exhibit vastly different effective surface tension properties. We discuss this surprising result in view of available models for both bulk and interfacial stresses.

2. Sample characterization

2.1. Microgels

The soft particles are poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAM) microgels synthesized by emulsion polymerization according to the protocol in [16] and suspended in water. PNIPAM solutions exhibit a lower critical solution temperature (LCST) close to room temperature, which results in a T dependence of the microgel size. We characterize the T -dependent particle size of our microgels by measuring the hydrodynamic radius R_h with conventional dynamic light scattering (DLS) [30], using very diluted suspensions (w/w concentration $c = 10^{-5}$). Increasing the temperature leads to a gradual decrease of the

particle size: in the temperature range $294.0\text{ K} \leq T \leq 309.9\text{ K}$, we find that $R_h(T)$ is well approximated by the critical-like function $R_h = \varepsilon(1 - T/T_c)^\beta$, with $T_c = 304.8\text{ K}$, $\varepsilon = 240.85\text{ nm}$ and $\beta = 0.116$. All the experiments reported in this paper have been performed at $T = 293.16\text{ K}$, where the microgel’s diameter is $d = 2R_h = 330\text{ nm}$.

We perform experiments at several particle concentrations, quantified by the effective volume fraction $\Phi_{\text{eff}} = n_p v$, where n_p is the number density of colloids and $v = \pi d^3/6$ the volume of a single particle at infinite dilution. Note that, because microgels are soft, squeezable particles, the actual particle volume decreases at very high n_p , so that samples with $\Phi_{\text{eff}} > \Phi_{\text{rcp}} \approx 0.64$ or even $\Phi_{\text{eff}} > 1$ may be prepared, where Φ_{rcp} is the random close packing volume fraction of hard spheres. Experimentally, only the mass fraction c of a suspension can be directly measured, by weighting a small aliquot of the sample before and after removing the solvent by evaporation. Since the microgels are highly swollen, their mass density is essentially the same as that of the solvent; consequently, c and Φ_{eff} are proportional, $\Phi_{\text{eff}} = kc$. We determine the constant k using two independent methods based on the c dependence of the zero-shear viscosity and of the diffusion coefficient, respectively.

Viscosity measurements are performed in the range $0.0023 \leq c \leq 0.0980$ using an Anton Paar Lovis 2000 ME microviscosimeter. Figure 1(a) shows that the zero shear viscosity η increases linearly with particle concentration, as predicted the dilute regime by Einstein’s formula:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi_{\text{eff}} = 1 + 2.5kc, \quad (1)$$

where η_0 is the viscosity of the solvent. By fitting η/η_0 to a straight line, we determine $k = 20.3 \pm 0.6$. Note that the viscosity data are taken for $\Phi_{\text{eff}} \lesssim 0.02$ (see the upper axis in figure 1(a)), a regime dilute enough for higher order corrections to (1) to be negligible.

The short-time self diffusion coefficient of the microgels, D_S^S , is obtained by fitting to a simple exponential decay the initial decay of the intermediate scattering function (ISF) measured by DLS, $g_1(\tau) = \exp(-D_S^S q^2 \tau)$, where q is the scattering vector [30]. As pointed out in [31], the ISF reflects the *self* dynamics only if g_1 is measured at a scattering vector such that $S(q, d) = 1$, with $S(q, d)$ the static structure factor. Using the value of d obtained by DLS in the very dilute limit and the Percus–Yevick approximation of $S(q, d)$ for an equivalent hard sphere system [32], we fix the scattering angle at $\theta = 101\text{ deg}$, corresponding to $q = 24.3\ \mu\text{m}^{-1}$, such that $S(q, d) \approx 1$ at all concentrations of interest (see inset of figure 1(b)). Figure 1(b) shows that the normalized short-time self diffusion coefficient, D_S^S/D_0 , decreases linearly with particle concentration (here, D_0 is the zero- c extrapolation of D_S^S). We model the c dependence of D_S^S/D_0 using the Tokuyama–Oppenheim expression [33, 34]:

$$D_S^S/D_0 = \frac{1}{1 + H(\Phi_{\text{eff}})} \simeq 1 - 1.83\Phi_{\text{eff}} = 1 - 1.83kc, \quad (2)$$

where the approximation holds in dilute limit and $H(\Phi_{\text{eff}})$ is the hydrodynamic function. By fitting $D_S^S(c)/D_0$ to a straight line, we obtain $k = 20.1 \pm 0.4$. This value is fully compatible with that obtained by viscosimetry: the

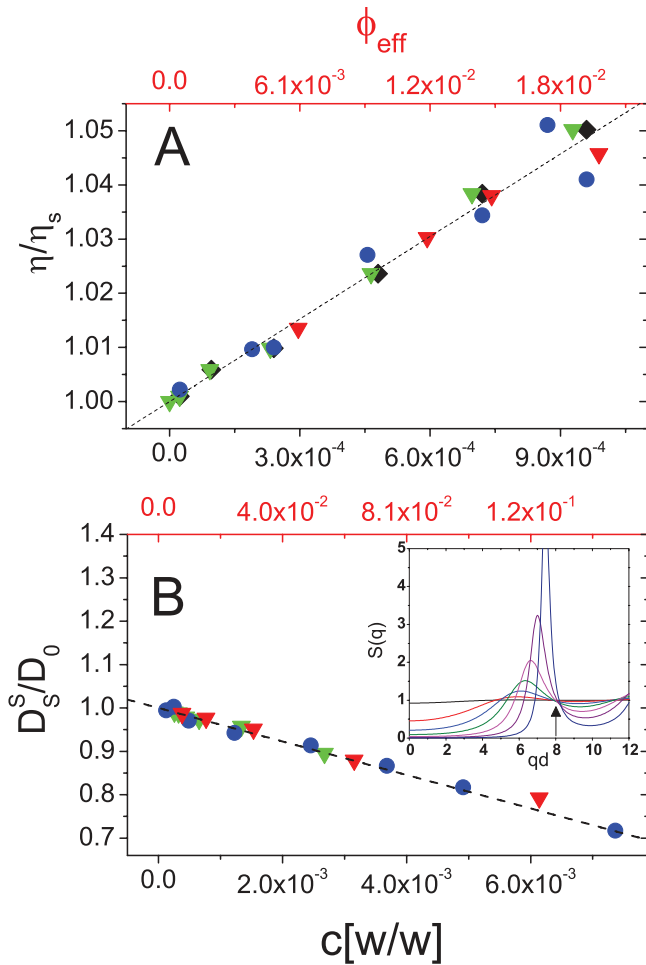


Figure 1. Relative viscosity (panel (a)) and normalized short-time self diffusion coefficient (panel (b)) of PNIPAM microgel suspensions at different concentrations c (w/w). The various symbols and colours are measurements on suspensions prepared from distinct batches of particles synthesized following the same protocol. The dashed straight lines are linear fits used to extract k , as discussed in the text. Inset of (b): static structure factor $S(q, d)$ calculated using the Percus–Yevick approximation. All DLS measurements are performed at the q vector indicated by the arrow, where $S(q, d) \approx 1$.

discrepancy between the two methods is less than 1%, indicating that the combination of these two low- Φ_{eff} methods allows us to determine the absolute volume fraction of our suspensions to within 0.01–0.02 (at most), including at high Φ_{eff} . This level of uncertainty is comparable to or better than that typically reported for colloidal suspensions [35]. In the following, Φ_{eff} is calculated using $k = 20.2 \pm 0.5$, obtained by averaging the viscosimetry and DLS values of k .

2.2. Silica particles

Silica particles are used as a model system for hard, undeformable particles with short range, nearly hard-sphere-like interactions. The particles are Ludox-TM 50 purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. The particles are charge-stabilized: to partially screen long range electrostatic repulsions, we add a monovalent salt, KCl, adjusting the final salt concentration in all suspensions

to 0.05 M. For very dilute suspensions, the hydrodynamic diameter measured by DLS is $d = 2R_h = 36$ nm, the same value as for salt-free suspensions. This suggests that the salt concentration is low enough to avoid particle aggregation, which may occur due to van der Waals interactions when electrostatic repulsions are only partially screened. Since rheology and surface tension measurements are performed at high concentration, we further monitor the suspension stability in the concentrated regime ($c = 0.545$ w w⁻¹, corresponding to $\Phi_{\text{eff}} = 0.558$ as discussed below). We measure τ_α , the relaxation time of the suspension at $qd = 0.80$, by means of multispeckle DLS, using the apparatus described in [36], for waiting times ranging from one day up to one week after preparing the suspension. We find $\tau_\alpha = 4.4 \pm 0.1$ s independently of sample age, thus confirming that no significant aggregation occurs up to time scales larger than those of the experiments discussed here.

As for the microgels, only the mass fraction c of the silica particle suspensions can be directly measured. The two methods used to determine Φ_{eff} and discussed above, however, cannot be applied to the silica particles, because electrostatic repulsions are not fully screened. Indeed, Einstein’s law (1) holds for particles interacting solely via excluded volume interactions, while the hydrodynamic function $H(\Phi_{\text{eff}})$ in (2) cannot be determined without a detailed knowledge of the actual interparticle potential, which is experimentally difficult to achieve. We thus use a different approach and determine Φ_{eff} by matching the concentration dependence of the viscosity in concentrated Ludox suspensions ($0.4 < \Phi_{\text{eff}} < 0.56$) to that of a reference PMMA (poly(methyl methacrylate)) hard sphere system [37]. For solid, compact particles, one expects the effective volume fraction to be related to the mass fraction c by $\Phi_{\text{eff}} = k'c\rho_s/[\rho_p - c(\rho_p - \rho_s)]$, where ρ_s and ρ_p are the solvent and particle mass density, respectively. The factor k' accounts for deviations with respect to hard-sphere behaviour, due to particle interactions: for hard spheres, Φ_{eff} coincides with the ‘geometrical’ volume fraction $n_p\pi d^3/6$, corresponding to $k' = 1$, while in the presence of repulsive interactions we expect the effective particle volume to be larger, yielding $k' > 1$. Figure 2 shows the result of the mapping obtained from the known values of the particle and solvent density, $\rho_p = 2.2$ g ml⁻¹ and $\rho_s = 1$ g ml⁻¹, and using $k' = 1.58$, corresponding to a particle ‘interaction diameter’ $d\sqrt[3]{k'} = 42$ nm, about 17% larger than the hydrodynamic diameter in the limit of infinite dilution. With this choice of k' , a very good agreement is observed between the viscosity of hard spheres and that of the Ludox suspensions over two decades in η . To further test the robustness of this procedure, we measure the Φ_{eff} dependence of τ_α . Figure 2 shows that the concentration dependence of the microscopic relaxation time normalized by its $c \rightarrow 0$ value is in good agreement with that of the relative viscosity, which we extend to a broader range of Φ_{eff} using a Doolittle fit [37], $\eta/\eta_0 = \exp[\Delta\phi_{\text{eff}}/(\phi_{\text{eff}} - \phi_{\text{tcp}})]$ (dotted line in figure 2). Although the exact relation between τ_α and η is still debated (see e.g. [35]), no strong deviations from a simple $\tau_\alpha \sim \eta$ scaling are expected in the range of Φ_{eff} probed here. Thus, the agreement between the trend of these two quantities as a function of effective volume fraction confirms the soundness of the procedure used to determine Φ_{eff} .

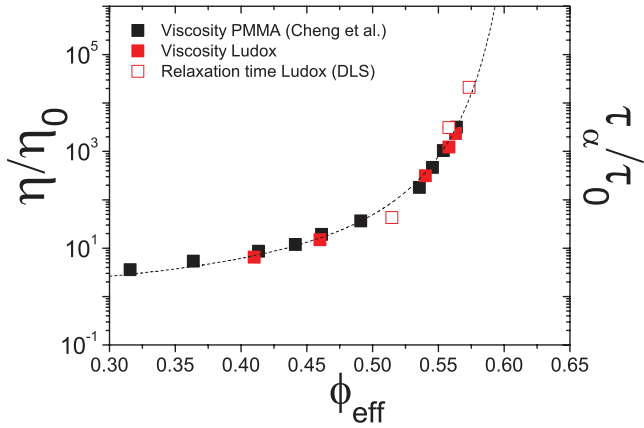


Figure 2. Relative viscosity (red full squares) and normalized microscopic relaxation time measured by DLS (red empty squares) of Ludox suspensions as a function of the effective volume fraction Φ_{eff} . Reference hard-sphere data for the relative viscosity have been taken from [37] (black full squares) and fitted by the Doolittle equation (dotted line).

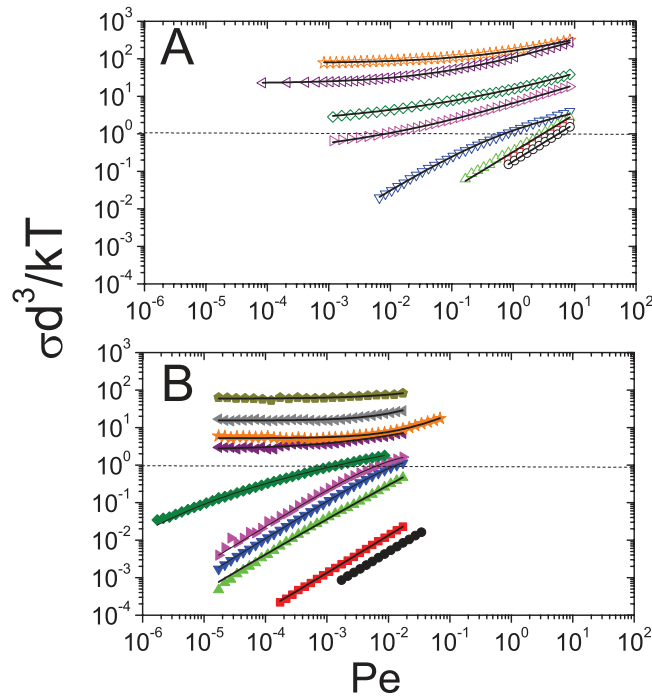


Figure 3. Flow curves: stress versus shear rate under steady shear for samples with different effective volume fractions. MICROGELS (Panel (a)): from bottom to top, $\Phi_{\text{eff}} = 0.20, 0.27, 0.33, 0.46, 0.55, 0.61, 0.92,$ and 1.2 . LUDOX PARTICLES (Panel (b)): from bottom to top, $\Phi_{\text{eff}} = 0.41, 0.46, 0.540, 0.558, 0.563, 0.573, 0.591, 0.607, 0.621,$ and 0.632 . Data taken from [25], © American Physical Society.

3. Bulk rheology

Figure 3 shows the flow curves, shear stress σ versus shear rate $\dot{\gamma}$, for microgels and Ludox suspensions at various Φ_{eff} (panel (a) and (b), respectively). The flow curves are obtained by performing steady rate rheology experiments, using a cone-plate geometry (cone diameter = 50 mm, cone angle = 0.0198 rad), except for microgel suspensions in the range $0.4 < \Phi_{\text{eff}} \leq 1.2$, for which a 25 mm-plate with a

roughened surface has been used to avoid wall slip. The flow curves have been measured both by increasing sequentially the shear rate and by decreasing it, starting from its largest value. No differences were observed depending on the chosen protocol. In order to allow for a comparison with previous works, the data are presented in reduced stress and shear rate units, the former being normalized by $\sigma_T = k_B T/d^3$, the typical stress created by thermal fluctuations, while the shear rate is expressed in units of the (bare) Peclet number $Pe = \dot{\gamma}d^2/D_0$, where d^2/D_0 is the characteristic time for a particle to diffuse over a distance equal to its diameter, in the $\Phi_{\text{eff}} \rightarrow 0$ regime.

At low volume fractions, for both hard and soft particles $\eta \sim \dot{\gamma}$ throughout the whole range of shear rates investigated, Newtonian behaviour was indicated, as is usually observed in simple fluids. As Φ_{eff} increases, increasingly stronger deviations with respect to Newtonian flow are observed, until yield stress behaviour is clearly seen, for $\Phi_{\text{eff}} > 0.61$ in microgel suspensions and for $\Phi_{\text{eff}} > 0.59$ in Ludox suspensions. Such behaviour is quite general; it has predicted in recent models of complex fluids [17, 38] and has been observed experimentally for a wide class of suspensions comprising both soft and hard particles [2, 38, 39]. To better characterize the flow behaviour, we fit the flow curves employing various functional forms depending on Φ_{eff} . The fits will be used in section 5 to obtain by extrapolation the shear-dependent viscosity in the $\dot{\gamma}$ regime relevant to the Hele-Shaw experiments.

For Newtonian fluids, the fitting function is simply $\sigma(\dot{\gamma}) = \eta\dot{\gamma}$. For samples showing weak shear thinning, the flow curves have been fitted using a Cross-like equation: $\sigma(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{0,s}\dot{\gamma}}{1+(P\dot{\gamma})^m}$, where $\eta_{0,s}$ is the zero-shear viscosity of the suspension, $1/P$ is the characteristic shear rate denoting the onset of the shear thinning and m the shear thinning exponent [40]. For intermediate concentrations, right below the onset of a dynamical yield stress, the shear stress is well described by a linear combination of two power laws: $\sigma(\dot{\gamma}) = G\dot{\gamma}^s + L\dot{\gamma}^l$. This functional form has been successfully used to describe the flow of glassy star polymers in good solvent conditions [41], a model for ultra soft particles. Finally, for suspensions showing a yield stress behaviour we use the Herschel–Bulkley equation [42]: $\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_Y + \lambda\dot{\gamma}^\beta$, where σ_Y is the yield stress. The numerical values of the fitting parameters for all curves shown in figure 3 are reported as supplementary information (stacks.iop.org/JPCM/27/194103/mmedia).

Recently, there has been a lively debate on the nature of the fluid-to-solid transition in amorphous solids [2, 3, 17–19, 39]. In the most general scenario proposed in [3, 17], up to two distinct transitions may be observed in thermal systems comprising soft particles: upon increasing Φ , a glass transition is first observed at $\Phi < \Phi_{\text{rcp}}$, signalled by the emergence of a yield-stress plateau at low $\dot{\gamma}$. The stress scale of this plateau is that of thermal stress, $k_B T/d^3$. Deformable particles can be further concentrated at volume fractions beyond Φ_{rcp} , where the yield stress σ_Y steeply increases to higher stress values, ruled by the energetic cost to deform a particle. Experimentally, it is typically difficult to observe these two transitions in the same system, because the range of accessible

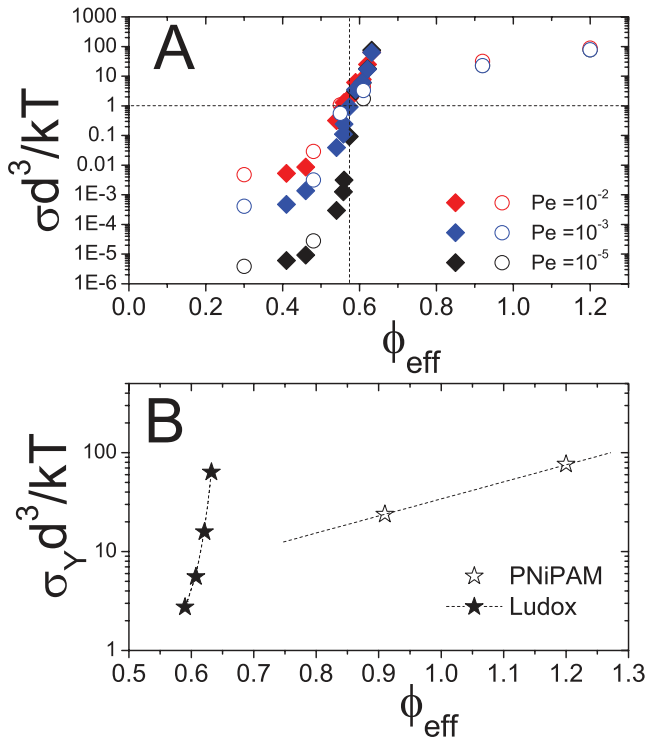


Figure 4. (a) Normalized shear stress as a function of Φ_{eff} for three different Peclet numbers in the thermal sector ($Pe < 1$), for microgels (empty symbols) and solid particles (solid symbols). Some of the values reported here have been obtained by extrapolation using the fitting functions described in the main text. (b) Φ_{eff} dependence of the normalized yield stress for microgels and Ludox suspensions obtained via Herschel–Bulkley fits.

$\dot{\gamma}$ may be too small, or because the particle size and softness may be such that the two plateaux are not well distinct. Indeed, in most cases only one transition is seen; as a consequence, contrasting interpretations have been given to the flow curves of dense colloidal suspensions, particularly in the case of soft particles such as PNiPAM microgels [17–19, 39], where both mechanisms are a priori possible. As pointed out in [3, 17], it is then important to examine the numerical values of the stress and $\dot{\gamma}$ scales associated with the emergence of yield stress behaviour. The data of figure 3 belong essentially to the ‘thermal sector’ defined in [3, 17], where $Pe \lesssim 1$ and σ_Y are of the order of the thermal stress σ_T . This suggests that the fluid to solid transition observed here is ruled by glassy behaviour, not only for the Ludox hard particles, but for the deformable microgels, in agreement with [39].

To compare in more detail the behaviour of the two kinds of suspensions, we plot in figure 4(a) the Φ_{eff} dependence of σ for three values of the Peclet number, in the regime $Pe \ll 1$. Two regimes can be distinguished. For $\sigma d^3/k_B T \leq 1$ the stress shows almost no dependence on the softness of particles: the normalized stress for silica and microgel suspensions collapses on the same curve, an unambiguous evidence that both are dominated by thermal fluctuations. For $\sigma d^3/k_B T > 1$, the athermal contribution to the overall stress starts emerging: The energy scale dictated by the interparticle interactions contributes to energy dissipation, producing larger stresses for the harder particles, i.e. the Ludox. Note that,

because our silica particles are close to hard spheres, for the Ludox suspensions this regime extends only over a very limited range of Φ_{eff} , close to and below Φ_{rcp} . In the region where $\sigma > \sigma_T$, a qualitative difference in terms of internal dynamics and bulk rheology must be expected for particles interacting via different kinds of potentials. To underline this last point, figure 4(b) shows the yield stress extrapolated via the Herschel–Bulkley fits for the two sets of particles in the very high Φ_{eff} regime. The yield stress of Ludox suspensions rapidly increases as a function of Φ_{eff} on approaching Φ_{rcp} . For the microgel suspensions, similar values of σ_Y are attained, but the growth is much gentler, owing to particle deformability.

We end this section on the bulk rheology by summarizing the main results: no significant differences are observed in the behaviour of the two suspensions up to packing fractions close to Φ_{rcp} , because for both systems the particles are small enough for thermal stresses to fully dominate their mechanical behaviour. Only at larger Φ_{eff} , where particle contacts are ubiquitous, does the difference in softness play a major role, as shown by the sharp growth of $\sigma_Y(\Phi_{\text{eff}})$ for the Ludox suspensions, to be contrasted with the smooth increase observed for microgels.

4. Viscous fingering: overview of theory

In order to measure the (transient) surface tension between the colloidal suspensions and their solvent, we analyze the patterns formed when pushing the (less viscous) solvent in the (more viscous) suspensions. As shown in [43] for immiscible fluids, in the Hele–Shaw geometry where the fluids are confined in the thin gap between two parallel plates the interface between the displacing medium and the displaced fluid becomes unstable and develops distinctive finger-like fluctuations. Crucially to our experiments, the number of fingers in this Saffman–Taylor instability is directly related to the (effective) interfacial tension. In this section, we briefly review the formalism required to retrieve the interfacial tension from the observed patterns. In the following, we will assume that no mixing occurs during the interface propagation, which is of course the case for immiscible fluids, but which applies to miscible fluids on short enough time scales, as in our experiments.

We focus on a radial geometry, where the more viscous fluid initially occupies a disk-like volume between the plates and the displacing fluid is injected through a hole in one of the plates, centered with respect to the first fluid. No lateral confinement is imposed to the fluids. At the beginning of the injection, the interface between the two fluids is stable and has a circular shape, when observed from above the two plates. As the instability develops, deviations from a circular shape are seen, which appear as ‘fingers’ whose number and length increase with time, see figures 5(a)–(c). The early stages of the instability are conveniently described by decomposing in Fourier modes the fluctuations of the interface around the unperturbed, perfectly circular shape. The experimental observable is the number of fingers, which has to be related to the dominant modes in the Fourier analysis. In the last 50 years, many authors have associated the number of fingers to the Fourier mode with fastest growth rate [44–49]. This analysis is

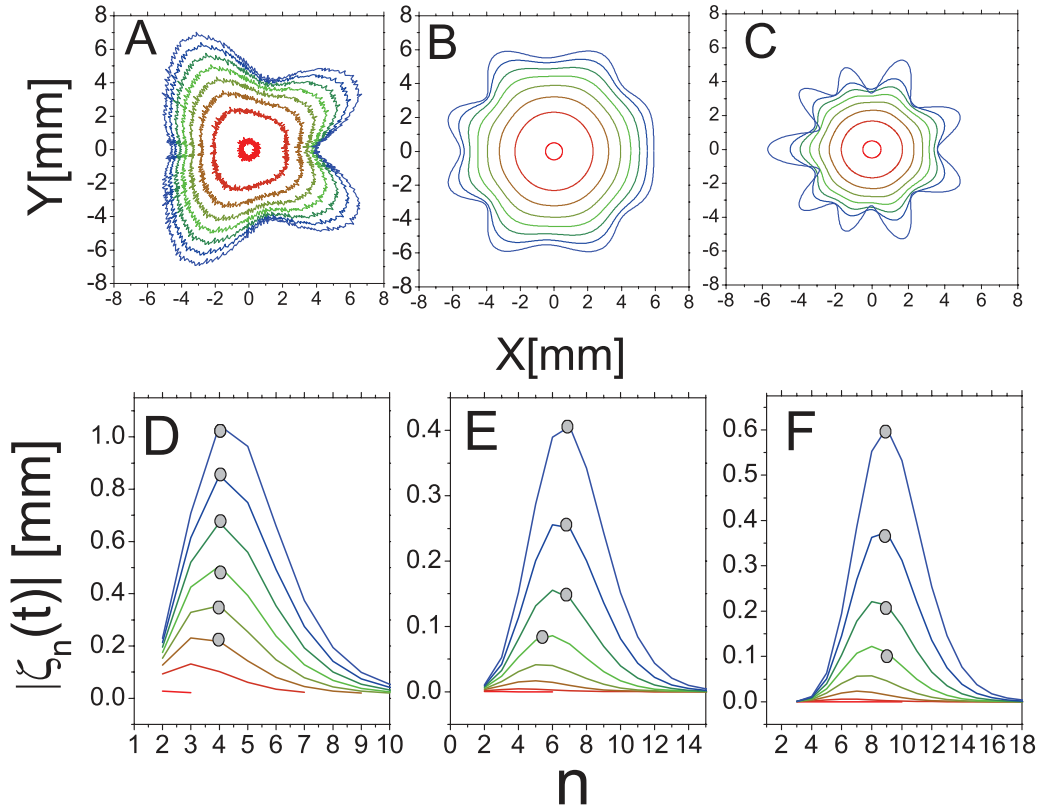


Figure 5. Theoretical time evolutions of the fingering patterns (top row) and correspondent Fourier mode amplitudes (bottom row). The time between successive data sets is 0.1 s. The dots in the bottom row plots indicate the number of fingers visible in the patterns in the top row. The interface patterns are generated using (3), with the following sets of parameters: (a) and (d) $\Gamma = 4 \text{ mN m}^{-1}$, $V = 8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\eta_1 = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\eta_2 = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $|\zeta_n(0)| = 10^{-8} \text{ m}$. (b) and (e) $\Gamma = 4 \text{ mN m}^{-1}$, $\dot{V} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\eta_1 = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\eta_2 = 4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $|\zeta_n(0)| = 10^{-9} \text{ m}$. (c) and (f) $\Gamma = 4 \text{ mN m}^{-1}$, $\dot{V} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\eta_1 = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\eta_2 = 6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $|\zeta_n(0)| = 10^{-9} \text{ m}$.

particularly convenient computationally, because an analytical expression can be derived for $n_f(t)$, the order of the mode that grows faster. However, it was pointed out in [48] that in radial Hele-Shaw experiments each Fourier mode evolves at a different time-dependent rate. Thus, the fastest-growing mode at any given time does not coincide in general with the mode that has developed the maximum amplitude.

In recent theoretical and experimental studies [25, 50] it has been proposed that the number of fingers observed at a given time is well approximated by the order of the mode with maximum amplitude at that time. In the following, we provide numerical evidence to support this assumption and calculate an asymptotic expression for the maximum-amplitude mode from which the interface tension may be obtained. We start from the analysis of the Saffman–Taylor instability by Miranda and Widom [48], where the perturbation around a circular interface due to the instability is decomposed in Fourier modes of (complex) amplitude $\zeta_n(t)$. Assuming that the noise giving rise to the instability is a complex number ζ_n^0 , with a random phase and a n -independent modulus, the time-dependent amplitude of the n -th mode can be written as [48]:

$$\zeta_n(t) = \zeta_n^0 \left\{ \left[K(t) \frac{(nA - 1)^{nA-1}}{n^2(n-1)} \right] \exp \left[(nA - 1) \times \left(\frac{1}{K(t)} \frac{n(n^2 - 1)}{nA - 1} - 1 \right) \right] \right\}. \quad (3)$$

Here, $A = (\eta_2 - \eta_1)/(\eta_2 + \eta_1) > 0$ is the viscosity contrast between the two fluids, $K(t) = [r(t)Q]/(2\pi\beta)$, where $r(t)$ is the distance from the center of the cell of the unperturbed fluid–fluid interface, Q is the area invaded by the injected fluid per unit time, and $\beta = b^2\Gamma/[12(\eta_1 + \eta_2)]$, with b the cell gap and Γ the interfacial tension between the two fluids. Note that (3) only holds for $nA > 1$. In our experiments, the viscosity contrast is sufficiently large for this inequality to be fulfilled for $n \geq 2$.

We show in the top row of figure 5 a top view of the theoretical interfaces calculated using equation (3) for three sets of realistic fluid and geometrical parameters. In each panel, the interface is plotted at several times after starting the injection of the less viscous fluid, from $t = 10^{-4} \text{ s}$ in steps of 0.1 s. The bottom row shows the corresponding temporal evolution of the amplitude of the Fourier modes, as a function of the mode number. The dots in the bottom-row plots indicate the number of fingers observed in the patterns shown in the top row. In the very early stages, the amplitude of the instability is too small for the number of fingers to be reliably determined; accordingly, no dots are assigned to the corresponding curves $\zeta_n(t)$. As soon as the fingers become visible, their number tracks very well the order of the mode with maximum amplitude, as shown by the fact that in most cases the dots correspond to the peak of the mode amplitude distributions shown in figures 5(d)–(f), the maximum deviation being $|\Delta n| = 1$. This numerical analysis

demonstrates that the number of fingers essentially coincides with n_A , the order of the mode with maximum amplitude. To make further progress, we need an expression relating n_A to the geometrical and fluid parameters, including the interfacial tension. Since an analytical expression for n_A cannot be found, we derive in the following a useful expression for this mode in the limit $n_A \gg 1$.

We calculate n_A by solving $d\zeta_n(t)/dn = 0$. Using (3), one finds that n_A is the solution to

$$\zeta_n^0 \left\{ \left(K \frac{(nA-1)^{nA-1}}{n^2(n-1)} \right) \exp \left[(nA-1) \times \left(\frac{1}{K} \frac{n(n^2-1)}{nA-1} - 1 \right) \right] \right\} \left\{ A \left(\frac{n(n^2-1)}{K(nA-1)} - 1 \right) + \frac{1}{K} \left[\frac{(nA-1)(3n^2-1) - nA(n^2-1)}{(nA-1)} \right] + n \left(\frac{A}{n} - \frac{2(nA-1)}{(n^2-1)} - \frac{(nA-1)}{n^2} \right) + A \ln \left[\frac{K(nA-1)}{n(n^2-1)} \right] \right\} = 0 \quad (4)$$

The first factor in curly brackets is non-zero for any $n \geq 1$. Hence, (4) is satisfied only if the second factor in curly brackets vanishes, which, in the asymptotic limit $n \gg 1$, yields

$$\frac{3n^2}{K} - 3A + A \ln \left(\frac{KA}{n^2} \right) = 0. \quad (5)$$

Equation (5) has two real solutions: $n_{A,1} = \sqrt{KA}$ and $n_{A,2} = \sqrt{-W(-3e^{-3})KA/3}$, where $W(x)$ is the Lambert function satisfying $x = W(x)e^{W(x)}$. Note that $n_{A,1} > n_f$ while $n_{A,2} < n_f$, where

$$n_f = \sqrt{KA/3} \quad (6)$$

is the mode with the maximum growth rate as obtained in [48]. A numerical analysis of the problem shows that the number of fingers grows with time, as confirmed by the experiments and the simulated interfaces (see e.g. figures 5(b) and (e)). Thus, at any time the mode with maximum growth rate must be larger than that with maximum amplitude. It follows that the first solution, $n = n_{A,1} > n_f$, is non-physical. The final expression for the mode with the maximum amplitude is then

$$n_A = \alpha n_f, \quad (7)$$

with $\alpha = \sqrt{-W(-3e^{-3})} \approx 0.422$. Together with (6) and the definitions of K and A (see (3)), equation (7) provides the link before the experimentally observed number of fingers and the interface tension.

Before recasting this expression in a way that is more suitable to analyze the experiments, two comments are in order. First, although equation (7) has been derived in the limit $n \gg 1$, we have shown [25] that, for realistic choices of the fluid and geometrical parameters, equation (7) represents an excellent approximation to the full solution already for $n_A \geq 2$. Thus, in the next section we will identify the number

of fingers observed in experiments with n_A as calculated from equation (7). Second, in the above discussion we have implicitly assumed that the viscosity contrast is independent of the rate at which the invading fluid is injected, i.e. that both fluids are Newtonian. This is clearly not the case for our colloidal suspensions at large Φ_{eff} , as seen in figure 3 (recall that $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma/\dot{\gamma}$). To take into account the shear-thinning behaviour of the suspensions, we use the shear-rate-dependent viscosity $\eta_2(\dot{\gamma}_r)$ for evaluating the viscosity contrast A , where $\dot{\gamma}_r$ is the shear rate at the position of the interface. This choice relies on the assumption that the wavelength of the perturbation at its onset is not drastically changed by the non-Newtonian features of the suspension. Numerical work on the Saffman–Taylor instability in a radial Hele–Shaw geometry supports this scenario [51, 52], by showing that the non-Newtonian character of the fluids does not change qualitatively the instability, but just accelerates (resp., delays) its onset for shear-thinning (resp., shear thickening) fluids. This choice is supported by previous works [53, 54] on the Hele–Shaw instability between immiscible non-Newtonian fluids in a rectangular geometry, where the dynamics of the fingers was described by a generalized Darcy law where the Newtonian viscosity was replaced by the shear rate-dependent viscosity.

Having identified the viscosity of the more viscous fluid with the shear-rate-dependent viscosity of the colloidal suspensions, it is convenient to introduce a ‘finger function’ [25] that, using (6) and (7) and the expressions for the fluid and geometrical parameters given after (3), is shown to be proportional to the shear rate at the injection hole, $\dot{\gamma}_I$, with a proportionality coefficient that directly yields the desired effective interfacial tension:

$$K_{\text{exp}}^* \equiv \frac{b}{r} \frac{\left[\frac{3n_A^2}{\alpha^2} - 1 \right]}{\left[4r_0(\eta_2(\dot{\gamma}_r) - \eta_1) \right]} = \frac{1}{\Gamma_e} \dot{\gamma}_I. \quad (8)$$

In (8) all quantities but Γ_e are known or experimentally measurable: $\dot{\gamma}_I = 3Q(2\pi r_0 b)^{-1}$ (assuming Poiseuille flow), where r_0 is the radius of the injection hole and Qb the imposed flow rate; n_A is obtained by counting the fingers at the onset of the instability; $r = \sqrt{Qbt/\pi}$ is the radius of the unperturbed interface at time t ; η_1 is the viscosity of the solvent, and $\eta_2(\dot{\gamma}_r) = \sigma_{\text{fit}}/\dot{\gamma}_r$, where σ_{fit} is the fit to the flow curve discussed in section 3. Finally, the shear rate at the position r of the interface is evaluated as $\dot{\gamma}_r = 4r_0\dot{\gamma}_I/r$, again assuming Poiseuille flow. Equation (8) has been shown to quantitatively capture the behaviour of immiscible, Newtonian fluids [25]. It will be used in the next section to measure the effective interfacial tension between our colloidal suspensions and their solvent.

5. Off-equilibrium interfacial tension: experiments

We investigate the Φ_{eff} dependence of Γ_e for both microgels and Ludox suspensions by imaging the viscous fingers in Hele–Shaw experiments. For a given Φ_{eff} , we perform experiments at various $\dot{\gamma}_I$, always keeping the injection rate high enough for diffusion-driven mixing between the injected solvent and the suspension to be negligible. The Hele–Shaw cell consists

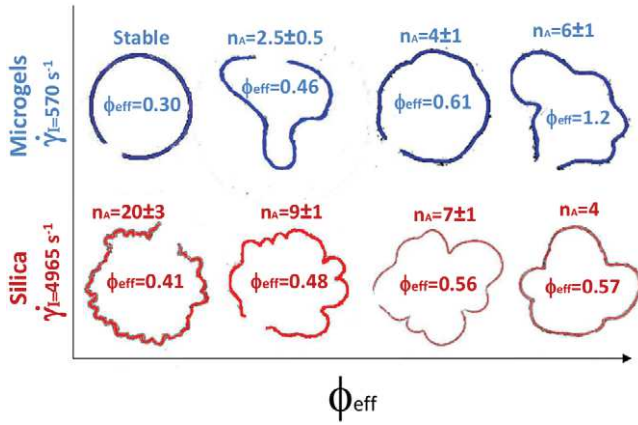


Figure 6. Solvent-suspension interface for PNiPAM microgels and Ludox suspensions, for various effective volume fractions and shear rate at the injection point as indicated by the labels. Data taken from [25], © American Physical Society.

of two square glass plates of side $L = 25$ mm separated by spacers fixing the gap at $b = 0.5$ mm. The cell is first filled with the suspension to be studied. The less viscous fluid (the same solvent as that of the suspension, but dyed with 0.5% w w⁻¹ of methylene blue for visualization purposes) is then injected through a hole in the center of the top plate ($r_0 = 0.5$ mm). The viscosity of the solvent is $\eta_1 = 1.011$ mPa s. The injected volume per unit time, Qb , is controlled via a syringe pump. Temperature is fixed at $T = 293 \pm 0.1$ K by means of a Peltier element, with a circular hole of radius 8.5 mm for optical observation. A fast CMOS (complementary metal oxide silicon) camera (Phantom v7.3 by Vision Research) run at 100 to 3000 frames s⁻¹ is used to image the sample during injection.

Typical images of the interface between the two fluids are shown in figure 6, where the instabilities are visible for both water/microgel and water/Ludox suspensions. Further images of the two-fluid interface instability at different shear rates are reported in supplementary information (stacks.iop.org/JPCM/27/194103/mmedia).

The number n_A of fingers has been evaluated by counting the number of flex points along the interface. Such number is twice the number of the fingers. To improve the accuracy of the estimate of n_A , we measure it for two nearby positions of the interface: at the experimentally observable onset of the instability (corresponding to an average distance r' of the interface from the center of the cell) and when the average radius has grown by $\Delta r = 1$ mm. The number of fingers is then calculated as $n_A = [n_A(r') + n_A(r' + \Delta r)]/2$; the corresponding value of the average radius used in the experimental finger function (8) is $r = r' + \Delta r/2$. Finally, both n_A and r thus obtained are further averaged over 2 or 3 experiments performed in the same conditions (same Φ_{eff} and injection rate).

Figure 7(a) shows the finger function K_e^* versus the shear rate at the injection hole for microgel suspensions at selected volume fractions in the range $0.2 < \Phi_{\text{eff}} < 0.92$. The dashed lines are linear fits to the data, showing that (8) captures very well the behaviour of both Newtonian and non-Newtonian suspensions. We emphasize that strong deviations from the linear scaling $K_{\text{exp}}^* \sim \dot{\gamma}_I$ would be observed for the high- Φ_{eff}

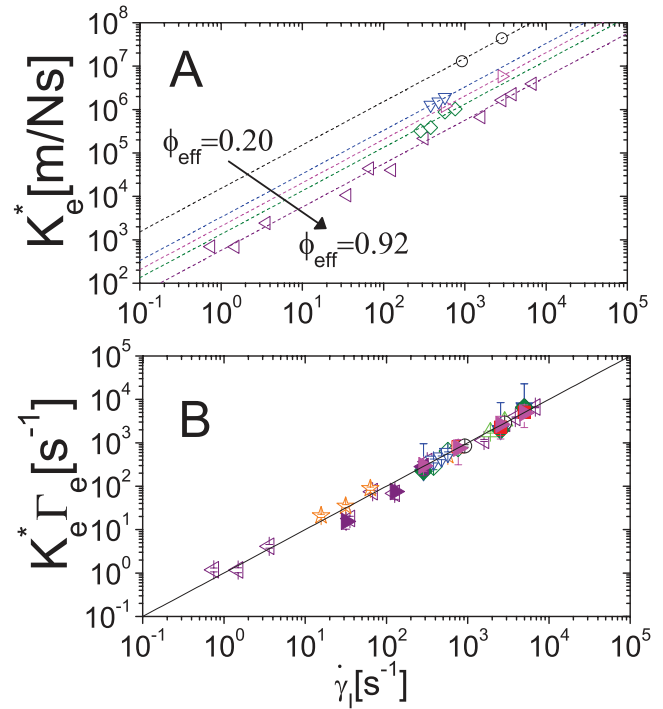


Figure 7. (a) Finger function K_{exp}^* defined in (8) versus the shear rate at the injection hole, $\dot{\gamma}_I$, for microgel suspensions with effective volume fraction in the range $0.2 < \Phi_{\text{eff}} < 0.92$ (same symbols as in figure 4). The dashed lines are linear fits. (b) Scaled finger function $\Gamma_e K_{\text{exp}}^*$ for microgel (open symbols) and Ludox (solid symbols) suspensions at various Φ_{eff} (same symbols as in figure 4). The dashed line is the master curve $\Gamma_e K_{\text{exp}}^* = \dot{\gamma}_I$ predicted by (8). Data taken from [25], © American Physical Society.

suspensions if the zero-shear viscosity was used to evaluate the viscosity contrast, rather than the shear-rate-dependent viscosity. Thus, figure 7(a) validates *a posteriori* the choice made in writing (8). For each Φ_{eff} , the effective interfacial tension is obtained from a linear fit of $K_{\text{exp}}^*(\dot{\gamma}_I)$. Figure 7(b) demonstrates that very good fits are obtained for both microgel and Ludox suspensions, by showing that the law $K_{\text{exp}}^* \Gamma_e = \dot{\gamma}_I$ predicted by (8) is very well verified over four decades.

The effective interfacial tension obtained from the fits shown in figure 7 is plotted as a function of Φ_{eff} in figure 8. The behaviour of Γ_e depends dramatically on the kind of particles: for microgels, Γ_e increases smoothly and mildly with increasing volume fraction. For the Ludox suspensions, by contrast, the effective surface tension is smaller than for the microgels at low Φ_{eff} (see inset), but it increases sharply as Φ_{eff} approaches the random close packing fraction, resulting in a growth of Γ_e by more than three decades over the range of packing fractions explored in our experiments. Such different behaviour is reflected in the opposite trends seen in the interface patterns, figure 6: while for microgels the number of fingers increases with Φ_{eff} , indicating that the destabilizing effect of the growing viscosity contrast prevails on the stabilizing effect of interfacial tension, for the Ludox suspension n_A decreases with packing fraction, suggesting that a massive growth of Γ_e must more than offset the increase of the viscosity contrast.

The behaviour of the microgels has been rationalized in [25] in terms of the so-called Korteweg, or square-gradient, model. We briefly recall here the main features

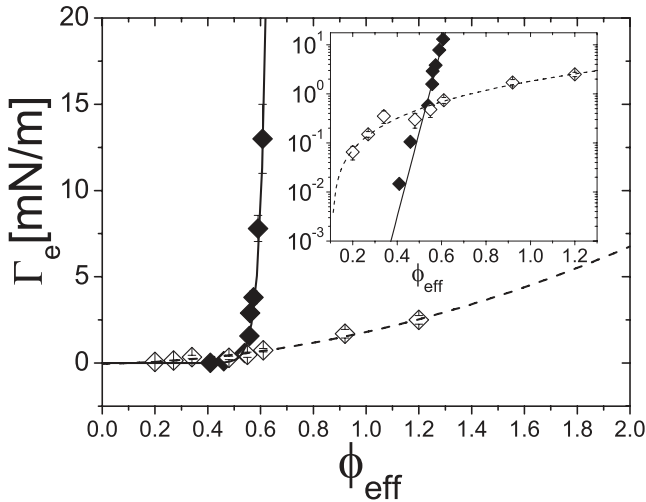


Figure 8. Effective interfacial tension Γ_e between colloidal suspensions and their solvent as a function of colloid effective volume fraction. Open symbols: microgels (data from [25]); solid symbols: Ludox suspensions. The dashed (solid) lines are quadratic (exponential) fits, as discussed in the text. Inset: same data plotted in semilogarithmic scale. Data taken from [25], © American Physical Society.

of the model. As it was already recognized by Korteweg in 1901 [55], on time scales shorter than that of interface relaxation due to diffusive mixing, interfacial stresses between miscible fluids exist, whose effect is akin to that of an effective interfacial tension. Similar to the theory for immiscible fluids, Korteweg’s theory relates the effective surface tension Γ_e to the gradient of composition across the interface. For our colloidal suspensions, one can write

$$\Gamma_e = \kappa \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\Phi_{\text{eff}}}{dz} \right)^2 dz \simeq \frac{\kappa}{\delta} \Phi_{\text{eff}}^2, \quad (9)$$

where z is the coordinate orthogonal to the interface and κ the square-gradient constant. The last approximation holds for a linear concentration profile that increases from 0 (in the solvent) to Φ_{eff} (the value in the bulk of the suspensions), over an interface thickness δ .

The dashed line in figure 8 shows that for the microgels (9) holds over the full range of Φ_{eff} . This is *a priori* very surprising, since the square-gradient model neglects powers of $d\Phi_{\text{eff}}/dz$ higher than two, which should become important at high Φ_{eff} . As argued in [25], this apparent inconsistency is removed if one realizes that for the PNiPAM suspensions the relevant parameter is φ , the volume fraction of the monomers composing the microgels, rather than the effective volume fraction of the microgel particles. Because the microgels are highly swollen, $\Phi_{\text{eff}}/\varphi \approx 27.75$, so that our experiments are actually performed in the low- φ limit where (9) is expected to be valid. As a further test of this interpretation, we have calculated in [25] the square-gradient constant κ by adapting existing polymer theories [56]. The interface thickness δ can then be obtained from κ and the prefactor in the quadratic fit to the experimental $\Gamma_e(\Phi_{\text{eff}})$ data. The value of δ thus obtained ranges from 364 nm to 392 nm, comparable to the average interparticle distance [25], as expected for a sharp interface, thus supporting this scenario.

For the Ludox suspension, by contrast, the quadratic law (9) fails to fit the sharp growth of Γ_e versus Φ_{eff} . This is consistent with the above picture, because the Ludox particles are compact objects, such that a sharp composition gradient is established across the solvent-suspension interface. Consequently, higher order terms not included in Korteweg’s theory are likely to be important. One would still expect (9) to hold at low enough Φ_{eff} ; unfortunately, the viscosity contrast between diluted Ludox suspensions and their solvent is too low for this regime to be probed in our Hele-Shaw experiments. In the range of packing fractions of our experiments, we find that the interfacial surface tension of Ludox suspensions is well reproduced by an exponentially diverging law: $\Gamma_e = a \exp(b\Phi_{\text{eff}})$, with $a = 1.9 \text{ nNm}$ and $b = 35.8$ (solid line in figure 8). Ongoing work in our group focuses on investigating the physical origin of this empirical law, as well as its dependence on particle size, internal structure, and interparticle interactions.

6. Conclusions

We have investigated both bulk and interfacial stresses in strongly driven colloidal suspensions, focusing on the analogies and differences between suspensions comprising particles with different internal structure and interparticle interactions. We find that the flow curves of soft, deformable microgels and those of suspensions of hard silica particles are very similar up to packing fractions $\Phi_{\text{eff}} \lesssim \Phi_{\text{rcp}}$. This suggests that in our PNiPAM system the fluid-to-solid transition is driven by the same thermal glass transition as for the hard particles, and not by an athermal jamming transition. Only at packing fractions $\Phi_{\text{eff}} > \Phi_{\text{rcp}}$ does the deformability of the microgels play a role, as revealed by the onset of a different regime where the yield stress plateau is governed by the energetic cost to deform a particle, rather than by the thermal stress.

In striking contrast to the bulk rheology, the behaviour of the (transient) interfacial stress that arises when a sharp concentration gradient is imposed between the suspensions and their solvent, strongly depends on the nature of the particles. The surface tension of microgels can be rationalized in the framework of Korteweg’s theory for mild interfacial concentration gradients, because for microgels the monomer concentration φ thus the interfacial concentration gradient small even at high Φ_{eff} . Moreover, a quantitative analysis [25] inspired by work on polymer solutions [56] allows one to determine the square-gradient constant κ , and therefore to account for the absolute magnitude of Γ_e . This result is based on the calculation of the free energy cost associated to the reduction of the degrees of freedom of the polymer chains near the interface, due to the additional constraint imposed by the presence of a concentration gradient [56]. Thus, both the applicability of Korteweg’s theory to PNiPAM suspensions and the absolute magnitude of Γ_e are ultimately the consequence of the polymeric nature of the microgels, rather than their deformability *per se*. It would be interesting to further test these ideas by measuring Γ_e for suspensions of soft but non-polymeric particles, e.g. using emulsions.

Our understanding of interfacial stresses for hard particles is much less advanced. We find that Γ_e increases exponentially with Φ_{eff} , as opposed to the quadratic growth seen for the microgels and predicted by Korteweg's theory. Deviations from the square-gradient law are not unexpected for systems exhibiting strong concentration gradients, as is the case for the sharp interface between the solvent and a dense suspension of compact particles. However, the origin of the precise functional form of Γ_e , its magnitude, the influence of the particle material, softness, and interparticle interactions are still an open question that we are currently investigating.

Acknowledgments

We acknowledge fruitful discussions with J-L Barrat and L Berthier. This project was supported by ANR under Contract No. ANR-2010-BLAN-0402-1.

References

- [1] Larson R G 1999 *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (New York: Oxford University Press)
- [2] Koumakis N, Pamvouxoglou A, Poulos A S and Petekidis G 2012 *Soft Matter* **8** 4271–84
- [3] Ikeda A, Berthier L and Sollich P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 018301
- [4] Quan Z and Fang J 2010 *Nano Today* **5** 390
- [5] Huang M H and Lin P H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 14
- [6] Henzie J, Grünwald M, Widmer-Cooper A, Geissler P L and Yang P 2011 *Nat. Mater.* **11** 131
- [7] Rossi L, Sacanna S, Irvine W T M, Chaikin P M, Pine D J and Philipse A P 2011 *Soft Matter* **7** 4139
- [8] Liu X, Huang R and Zhu J 2008 *Chem. Mater.* **20** 192
- [9] Shah A A, Schultz B, Kohlstedt K L, Glotzer S C and Solomon M J 2013 *Langmuir* **29** 4688
- [10] Sacanna S, Pine D J and Yi G-R *Soft Matter* **9** 8090–106
- [11] Senff H and Richtering W 2000 *Colloid Polym. Sci.* **278** 830–40
- [12] Roovers J J, Zhou L, Toporowski P M, van der Zwan M, Iatrou H and Hadjichristidis N 1993 *Macromolecules* **26** 4324
- [13] Truzzolillo D, Marzi D, Marakis J, Capone B, Camargo M, Munam A, Moingeon F, Gauthier M, Likos C N and Vlassopoulos D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 208301
- [14] Biffi S, Cerbino R, Bomboi F, Paraboschia E M, Asselta R, Sciortino F and Bellini T 2013 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **110** 15633
- [15] Chevigny C, Dalmas F, Di Cola E, Gignes D, Bertin D, Bou F and Jestin J 2011 *Macromolecules* **44** 122–33
- [16] Senff H and Richtering W 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1705–11
- [17] Ikeda A, Berthier L and Sollich P 2013 *Soft Matter* **9** 7669
- [18] Nordstrom K N, Verneuil E, Arratia P E, Basu A, Zhang Z, Yodh A G, Gollub J P and Durian D J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 175701
- [19] Yunker P J, Chen K, Gratale D M, Lohr M A, Still T and Yodh A G 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056601
- [20] Stratford K, Adhikari R and Pagonabarraga I 2005 Colloidal jamming at interfaces: a route to fluid-bicontinuous gels *Science* **309** 2198
- [21] Herzog E M, White K A, Schofield A B, Poon W C K and Clegg P S 2007 *Nat. Mater.* **6** 966–71
- [22] Subramaniam A B, Abkarian M, Mahadevan L and Stone H A 2005 *Nature* **438** 930
- [23] Abkarian M, Proti S, Aristoff J M and Stone H A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1895
- [24] Binks B P and Murakami R 2006 *Nat. Mater.* **5** 865–9
- [25] Truzzolillo D, Mora S, Dupas C and Cipelletti L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 128303
- [26] Cicuta P, Vailati A and Giglio M 2001 *Appl. Opt.* **40** 4140
- [27] Petitjeans P 1996 *C. R. Acad. Sci. Paris* **322** 673
- [28] Pojman J A, Whitmore C, Turco Liveri M L, Lombardo R, Marszalek J, Parker R and Zoltowski B 2006 *Langmuir* **22** 2569
- [29] Zoltowski B, Chekanov Y, Masere J, Pojman J A and Volpert V 2007 *Langmuir* **23** 5522
- [30] Berne B J and Pecora R 1976 *Dynamic Light Scattering* (New York: Wiley)
- [31] Pusey P N 1978 Intensity fluctuation spectroscopy of charged Brownian particles: the coherent scattering function *J. Phys. A: Math. Gen.* **11** 119
- [32] Hansen J P and McDonald I R 2006 *Theory of Simple Liquids* (Amsterdam: Elsevier)
- [33] Tokuyama M and Oppenheim I 1994 *Phys. Rev. E* **50** R16–9
- [34] Cichocki M L, Ekiel-Jezewska B and Wajnryb E 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3265
- [35] Poon W C K, Weeks E R and Royall C P 2010 On measuring colloidal volume fractions *Soft Matter* **8** 21–30
- [36] El Masri D, Pierno M, Berthier L and Cipelletti L 2005 Aging and ultra-slow equilibration in concentrated colloidal hard spheres *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S3543–9
- [37] Cheng Z, Zhu J, Chaikin P M, Phan S-E and Russel W B 2002 *Phys. Rev. E* **65** 041405
- [38] Basu A, Xu Y, Still T, Arratia P E, Zhang Z, Nordstrom J M, Rieser K N, Gollub J P, Durian D J and Yodh A G 2014 *Soft Matter* **10** 3027
- [39] Carrier V and Petekidis G 2009 *J. Rheol.* **53** 245–73
- [40] Mewis D J and Wagner N J 2012 *Colloidal Suspension Rheology* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [41] Erwin B M, Cloitre M, Gauthier M and Vlassopoulos D 2010 *Soft Matter* **6** 2825–33
- [42] Cloitre M, Borrega R, Monti F and Leibler L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 068303
- [43] Saffman P G and Taylor G I 1958 *Proc. R. Soc. Lond. A* **245** 312–29
- [44] Paterson L 1981 *Phys. Fluids* **113** 513–29
- [45] Paterson L 1985 *Phys. Fluids* **28** 26
- [46] Bataille J 1968 *Rev. Inst. Petrole* **23** 1349
- [47] Wilson S D R 1975 *J. Colloid Interface Sci.* **51** 532
- [48] Miranda J A and Widom M 1998 *Physica D* **120** 315–28
- [49] Alvarez-Lacalle E, Ort J and Casademunt J 2004 *Phys. Fluids* **16** 908
- [50] Dias E O and Miranda J A 2013 *Phys. Rev. E* **88** 013016
- [51] Sader J E, Chan D Y C and Hughes B D 1994 *Phys. Rev. E* **49** 420
- [52] Kondic L, Shelley M J and Palffy-Muhoray P 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1433
- [53] Maleki-Jirsaraei N, Lindner A, Rouhani S and Bonn D 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S1219
- [54] Lindner A, Bonn D and Meunier J 2000 *Phys. Fluids* **12** 256
- [55] Korteweg D J 1901 *Arch. Neerl. Sci. Exact. Nat.* **6** 1–24
- [56] Balsara N P and Nauman E B 1988 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **26** 1077–86

Chapitre 4

Acquisition et traitement des données

Sommaire

4.1	Acquisition des images	86
4.1.1	Acquisition à retards variables	87
4.1.2	Synchronisation des acquisitions pour la dynamique et la sédimentation	87
4.2	Analyse des fonctions de corrélations	89
4.2.1	Échantillons dilués	89
4.2.2	Échantillons concentrés	94
4.3	Mesures de la position q_m du pic de $S(q)$	95
4.3.1	Mesure du facteur de structure $S(q)$	95
4.3.2	Dépendance en q de la dynamique microscopique	97
4.4	Analyse des déplacements d'images <i>speckles</i>	99
4.4.1	Mesure des vitesses de déplacements	102
4.4.2	Vitesse de sédimentation des particules-sondes dans un li- quide simple	104
	Annexes	107

Dans ce chapitre, nous détaillerons les schémas d'acquisitions mis en place afin de mesurer simultanément la vitesse de sédimentation des particules-sondes, ainsi que la dynamique microscopique des particules de microgels. Nous discuterons par ailleurs, la manière d'analyser les fonctions de corrélation dans le cas d'une suspension diluée et aussi dans le cas concentré. Nous expliciterons aussi la détermination de la position du pic du facteur de structure. Pour finir, nous introduirons la méthode de mesure des déplacements d'images qui nous permettra de mesurer la vitesse de sédimentation des particules-sondes.

4.1 Acquisition des images

" 640 kB ought to be enough for anybody."

— Bill Gates (1981)

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.1, l'expérience mise en place concilie deux sous-montages, un montage dédié à la mesure de la vitesse de sédimentation des particules-sondes à petits angles, et un autre à grands angles dédié à la mesure de la dynamique des microgels. Chaque branche requiert des schémas d'acquisitions d'images différents. Pour la sédimentation, l'acquisition est simple : on enregistre des images à intervalles de temps réguliers, allant de la fraction de seconde dans le cas où les particules sédimentent le plus vite, à la dizaine de secondes dans le cas où les particules sédimentent très lentement. Pour la branche dédiée à la dynamique microscopique, il est nécessaire de pouvoir caractériser la dynamique sur une gamme large de retards, typiquement : $\tau_{min} = 10^{-3} s \lesssim \tau_{max} = 10^5 s$ de manière à couvrir les relaxations rapides pour les échantillons faiblement concentrés (ou la relaxation β pour les échantillons plus concentrés), jusqu'aux relaxations structurales des échantillons les plus concentrés. Dans notre cas, la gamme de temps de relaxation est telle que $\tau_{\alpha}^{min} \approx 10^{-3} s \rightarrow \tau_{\alpha}^{max} \approx 10^4 s$, cela correspond à couvrir une gamme de retards entre images de l'ordre de sept décades. Si nous imaginons un schéma d'acquisition à intervalles de temps constants pour les mesures de dynamique, cela impliquerait¹ que le temps entre images soit égal à τ_{min} et que le retard entre la première image et la dernière image (c'est-à-dire le temps de l'expérience) soit au moins égal à τ_{max} . Il faudrait donc acquérir un nombre d'images $N \approx \tau_{max}/\tau_{min} \sim 10^7$ pour couvrir toute la gamme de retards. Les images sont encodées sur 8 bits et font 640×160 pixels. Un petit calcul nous montre que l'espace occupé par une telle acquisition est de l'ordre du téraoctet, et cela pour une acquisition avec une seule caméra ! Mis à part l'espace sur disque considérable, cela pose aussi un problème pratique, car à cette vitesse d'acquisition, il est difficile de ne pas sauter des images lors de l'enregistrement. Pour palier ce problème, une méthode d'acquisition à retards variables a été mise en place et fait partie du travail de cette thèse. Un article détaillant cette méthode a été publié dans *Journal of Physics : Condensed Matter*, ce dernier est reporté en [annexe](#). Dans la section suivante nous nous limiterons à exposer le principe de la méthode.

1. Si on souhaite par exemple, mesurer la dynamique d'un échantillon pour lequel $\tau_{\alpha} \sim \tau_{\alpha}^{max}$.

4.1.1 Acquisition à retards variables

Le schéma d'acquisition à retards variables consiste en une séquence de $2N$ images qui est répétée de manière cyclique. Chaque cycle est composé de deux sous-séquences d'acquisitions distinctes. Les images paires sont espacées de manière régulière d'un temps t_p (typiquement $t_p = 1$ s) alors que les images impaires sont espacées d'un retard variable τ_k vis-à-vis de l'image paire précédente (cf. fig. 4.1). Les retards τ_k sont ici choisis de telle manière qu'ils soient régulièrement espacés sur une échelle logarithmique et qu'ils couvrent une gamme de retards comprise entre le retard minimum τ_{min} , et le retard t_p . On a alors la relation suivante :

$$\tau_k = \tau_{min} \times 10^{k/J} \quad \text{avec : } k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.1)$$

où J est le nombre de retards par décade désirés. Le nombre total d'images par cycle est lié au rapport t_p/τ_{min} et à J , à partir de l'équation 4.1 et la condition $\tau_k < t_p$ on a :

$$N = \left\lceil J \log_{10} \left(\frac{t_p}{\tau_{min}} \right) \right\rceil \quad (4.2)$$

où $\lceil x \rceil$ désigne la partie entière par excès de x , la durée totale d'un cycle est Nt_p . Finalement, les temps d'acquisition des images appartenant au M -ième cycle sont donnés par les relations suivantes :

$$t_m = (M-1)Nt_p + \frac{m}{2}t_p \quad \text{avec : } m = 0, 2, 4, \dots, 2N-2 \quad (4.3)$$

$$t_m = (M-1)Nt_p + \frac{m-1}{2}t_p + 10^{\frac{m-1}{2J}}\tau_{min} \quad \text{avec : } m = 1, 3, 5, \dots, 2N-1 \quad (4.4)$$

où l'équation 4.3 est valable pour les images paires et l'équation 4.4 pour les images impaires. Sur la figure 4.1 est représenté un cycle typique utilisé ici pour les mesures de dynamique, avec les paramètres suivants : $t_p = 1$ s, $\tau_{min} = 15$ ms, $J = 3$.

4.1.2 Synchronisation des acquisitions pour la dynamique et la sédimentation

En pratique, lors des expériences, l'échantillon est illuminé la plupart du temps par le faisceau intense destiné aux mesures de dynamique (car ce sont les mesures de dynamique qui requièrent le plus grand nombre d'images à acquérir dans un laps de temps donné). Dans cette configuration, l'obturateur $Shut_1$ est fermé (cf. fig. 3.1) de manière que seulement le faisceau destiné aux mesures de dynamique illumine l'échantillon. Lorsque une image pour la mesure de sédimentation doit être prise, l'obturateur $Shut_2$ doit se fermer pour bloquer le faisceau dédié à la dynamique (cf. fig. 3.2), puis l'obturateur $Shut_1$ s'ouvre pour laisser passer le faisceau destiné aux mesures de sédimentation, et finalement l'image pour la sédimentation est enregistrée. Pour finir le cycle, l'obturateur $Shut_1$ se referme puis l'obturateur $Shut_2$ se réouvre de manière à acquérir de nouveau des images sur la branche dédiée à la mesure de la dynamique.

2. τ_{min} est choisi tel qu'il est typiquement l'inverse du taux d'acquisition maximum possible pour la caméra, $\tau_{min} \approx 5$ ms.

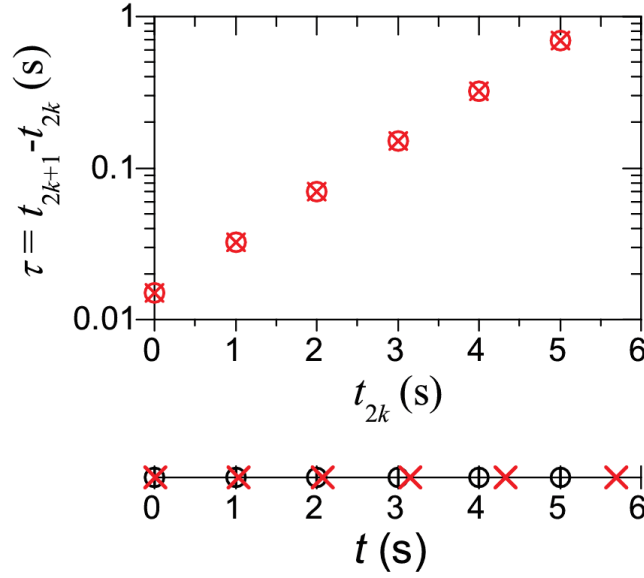


Figure 4.1 – Schéma d’acquisition à retards variables pour un cycle avec les paramètres $t_p = 1$ s, $\tau_{min} = 15$ ms, $J = 3$. *En haut* : retard entre une image impaire et l’image paire précédente en fonction du temps d’acquisition de l’image paire. *En bas* : temps d’acquisition, cercles ouverts : images paires, croix rouges : images impaires (un seul cycle est représenté).

Pour que ces deux cycles puissent fonctionner en même temps, l’idée est d’intercaler les acquisitions pour la mesure de la vitesse de sédimentation dans les périodes de temps où aucune image n’est acquise pour la dynamique, ainsi les deux acquisitions ne se gênent pas mutuellement. Pour ce faire, nous raisonnons de la manière suivante : une fois que nous avons fixé les trois paramètres t_p, τ_{min}, J qui vont définir le cycle à retards variables pour la dynamique, nous connaissons tous les retards variables $0 < \tau_k < t_p$ (cf. eq. 4.1). Nous savons alors quel est l’intervalle de temps minimum entre une image impaire et l’image paire successive, cet intervalle est la différence entre les temps t_p et $\max(\tau_k)$, où $\max(\tau_k) = 10^{\frac{N-1}{J}} \tau_{min}$. On choisit alors d’intercaler l’acquisition pour la sédimentation à un temps $[t_p - \max(\tau_k)]/2$ avant l’acquisition d’une image paire. Ainsi nous sommes sûrs que les deux cycles d’acquisitions peuvent s’intercaler proprement. De manière générale, les temps d’acquisition pour la sédimentation sont définis par la formule suivante :

$$t_{sed} = jt_p - \frac{t_p - 10^{\frac{N-1}{J}} \tau_{min}}{2} \quad \text{avec : } j = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.5)$$

Sur la figure 4.2 en bas, sont représentés les instants où les images pour la dynamique (en rouge) et la sédimentation (en bleu) sont acquises. On voit qu’avec cette méthode les acquisitions peuvent se faire de manière simultanée sans se gêner l’une par rapport à l’autre. Nous remarquerons que les obturateurs sont programmés pour s’ouvrir et se fermer ($\tau_{shut} = 10$ ms) avant et après l’acquisition de l’image pour la sédimentation suivant le schéma d’ouverture et de fermeture détaillé plus haut. Pour ne pas perturber la prise d’image, on doit avoir la condition suivante : $\tau_{N-1} < t_{sed} - \tau_{shut}$, ainsi que : $t_{sed} + \tau_{shut} + \tau_{exp} < t_p$, où τ_{exp} est le temps d’exposition de la caméra. Ceci est toujours vérifié dans les expériences mises en place, car on a typiquement : $\tau_{exp} \approx 2$ ms, $t_{sed} \approx 850$ ms, $\tau_{N-1} \approx 700$ ms.

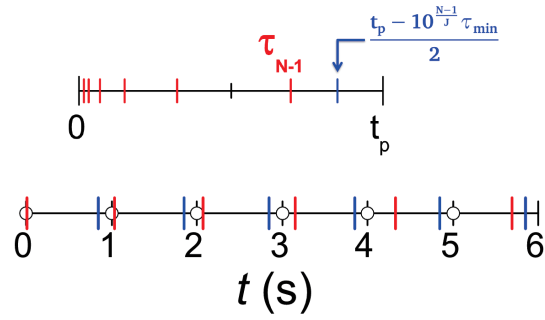


Figure 4.2 – *En haut* : représentation des retards τ_k pour $0 < \tau_k < t_p$ suivant l'équation 4.1 (en rouge) et de l'instant t_{sed} , équation 4.5 avec $j = 0$ (en bleu). *En bas* : même schéma que la figure 4.1, où on a rajouté les instants de l'acquisition des images pour la sédimentation (en bleu).

4.2 Analyse des fonctions de corrélations

Dans cette section, nous discuterons deux méthodes utiles pour analyser les fonctions de corrélation. Premièrement dans un régime dilué pour accéder à des informations sur la taille moyenne des particules mais aussi sur la polydispersité du système. Deuxièmement nous détaillerons l'analyse des fonctions de corrélation dans un régime concentré nous permettant d'accéder au temps de relaxation structurale.

4.2.1 Échantillons dilués

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1, la fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé $g_1(\tau)$ pour un échantillon dilué monodisperse est simplement $g_1(\tau) = \exp(-Dq^2\tau)$, où q est la norme du vecteur de diffusion et D le coefficient de diffusion des particules. En réalité un échantillon est toujours polydisperse, de sorte que $g_1(\tau)$ s'écrit comme l'intégrale des contributions sur tous les coefficients de diffusion des particules en suspension [77] :

$$g_1(q, \tau) = \int_0^\infty P(q, D) \exp(-q^2 D \tau) dD \quad (4.6)$$

où $P(q, D)$ est la fonction de densité de probabilité³ (PDF) normalisée des coefficients de diffusion pesée par l'intensité, et s'écrit comme :

$$P(q, D) = \frac{I(q, D)N(D)}{\int_0^\infty I(q, D)N(D)dD} \quad (4.7)$$

où $N(D)dD$ représente le nombre de particules dont le coefficient de diffusion est compris entre D et $D + dD$, $I(q, D)$ représente l'intensité diffusée par une particule ayant un coefficient de diffusion D à un q donné. $P(q, D)$ dépend de q car, comme nous l'avons vu dans la section 2.1.1, l'intensité diffusée dépend du facteur de forme,

3. PDF pour *probability density function*

qui dépend de la taille des particules (et donc de D via eq. 1.7). Par souci de clarté, par la suite on omettra la dépendance en q de $P(q, D) \equiv P(D)$ et de $g_1(q, \tau) \equiv g_1(\tau)$.

Une des méthodes les plus populaires qui permet de mesurer la taille moyenne et la polydispersité d'un système de particules est la méthode dite des *cumulants* [118]. Cette méthode consiste en une analyse par un ajustement polynomial du second ordre du logarithme naturel de $g_1(\tau)$. En effet, pour un échantillon monodisperse $\ln[g_1(\tau)]$ décroît avec une pente $-Dq^2$. Pour des échantillons polydisperses un écart à la linéarité est observable sur $\ln[g_1(\tau)]$. Cet écart est lié à la polydispersité du système. On montre qu'un développement en série de *Taylor* en puissances de τ jusqu'à l'ordre 2 de $\ln[g_1(\tau)]$ nous donne le résultat suivant :

$$\ln[g_1(\tau)] = -\Gamma_1 \tau + \frac{\Gamma_2}{2!} \tau^2 + o(\tau^3) \quad (4.8)$$

avec :

$$\Gamma_1 = \bar{D}q^2 \quad \text{et} \quad \Gamma_2 = \frac{\overline{D^2} - \bar{D}^2}{\bar{D}^2} \Gamma_1^2 \quad (4.9)$$

où $\bar{D}^n = \int_0^\infty D^n P(D) dD$ est le n -ième moment de la *PDF* de D . En *DLS* on appelle $\sigma^2 = \Gamma_2 / \Gamma_1^2$ l'*indice de polydispersité*, cette indice est lié à la variance de la distribution des coefficients de diffusion pesée par l'intensité $P(D)$ (cf. eq. 4.9). Lors d'une analyse avec la méthode des *cumulants* on fait un ajustement de $\ln[g_1(\tau)]$ à l'aide de l'équation 4.8 en laissant en paramètres libres Γ_1 et Γ_2 . Bien qu'en pratique la détermination de Γ_1 (et donc de \bar{D}) soit assez robuste, il n'en est pas de même pour la détermination Γ_2 , qui elle est plus sensible au bruit de la mesure et de l'intervalle de retards τ choisi sur lequel on ajuste $\ln[g_1(\tau)]$.

Une autre méthode d'ajustement des données avec un aspect intéressant a été proposée par *B. J. Frisken* [119], cette méthode se base plutôt sur un développement de $g_1(\tau)$ en terme de moments autour de la valeur moyenne \bar{D} et permet d'ajuster les données sur des intervalles de τ plus grands. En effet, la méthode des *cumulants* se limite par sa définition mathématique aux petits retards ($\tau \rightarrow 0$). De plus, la méthode de *B. J. Frisken* permet d'ajuster directement $g_2(\tau) - 1$, ceci permettant de s'affranchir des problèmes liés à l'indétermination de ligne de base⁴, considérations absentes de l'analyse *cumulants*. En écrivant l'égalité suivante : $\exp(-Dq^2\tau) = \exp(-\bar{D}q^2\tau) \exp[-(D - \bar{D})q^2\tau]$ et en la remplaçant dans l'équation 4.6, on trouve le développement suivant pour $g_1(\tau)$ autour de \bar{D} :

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma_1 \tau) \left[1 + \frac{\kappa_2}{2!} \tau^2 - \frac{\kappa_3}{3!} \tau^3 + o(\tau^4) \right] \quad (4.10)$$

où $\kappa_n = q^{2n} \int_0^\infty (D - \bar{D})^n P(D) dD$, on notera que $\kappa_1 = 0$ et $\kappa_2 = \Gamma_2$. Finalement, on peut calculer $g_2(\tau) - 1$ qui est la quantité qu'on mesure directement en *DLS*, en utilisant la relation 2.18 et l'équation 4.10 ci-dessus. En se limitant à l'ordre de 2, on a :

$$g_2(\tau) - 1 = B + A \exp(-2\Gamma_1 \tau) \left[1 + \frac{\Gamma_2}{2!} \tau^2 + o(\tau^3) \right]^2 \quad (4.11)$$

Cette méthode est essentiellement valable pour des temps $\tau \gtrsim 1/\Gamma_1$ (cf. annexe).

4. La ligne de base des fonctions de corrélation expérimentales n'est jamais exactement nulle.

Pour déterminer la polydispersité de la suspension de microgels de Pnipam, nous avons mesuré à $\theta = 90^\circ$ et $T = 20^\circ\text{C}$ une centaine de fonctions de corrélation $g_2(\tau) - 1$ (à l'aide de l'appareil décrit plus haut, cf. sec. 3.1.5) que nous avons ensuite moyennées pour obtenir la fonction représentée sur la figure 4.3. Pour déterminer Γ_2 et Γ_1 , nous avons effectué un ajustement à l'aide de l'équation 4.11. L'ajustement ainsi que les résidus issus de cet ajustement sont représentés sur la figure ci-dessous :

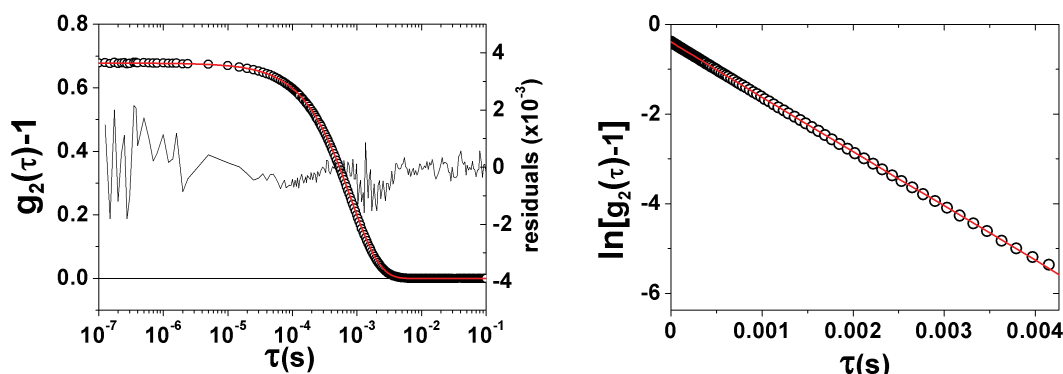


Figure 4.3 – Fonction de corrélation de l'intensité diffusée $g_2(\tau) - 1$ (cercles noirs) et ajustement suivant l'équation 4.11 pour la suspension de microgels à $\varphi \approx 10^{-4}$. À gauche : représentation semi-logarithmique (lin/log), avec résidus de l'ajustement. À droite : représentation semi-logarithmique (log/lin).

Le résultat de l'ajustement nous donne $\Gamma_1 = 623 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_2 = (11.5 \pm 1) \times 10^3 \text{ s}^{-2}$, finalement la polydispersité est $\sigma = 0.17 \pm 0.05$ (cf. eq. 4.9). Au cours de cette thèse, nous nous sommes interrogés sur la fiabilité de l'analyse par *cumulants*. Les détails de cette étude menée sur des données simulées et expérimentales sont explicités dans l'article accepté pour publication dans *Analytical Chemistry* et reporté en [annexe](#) à la fin du chapitre.

Au cours de ce travail, nous avons introduit un nouvel indice de polydispersité que nous avons démontré être plus fiable que σ^2 , particulièrement pour des échantillons avec une polydispersité significative ($\sigma > 0.15$). Les détails sont donnés dans l'article, ci-dessous nous exposons uniquement le principe de cette nouvelle méthode.

Un nouvel indice de polydispersité

L'idée est de mesurer un moment différent de la distribution de $P(D)$ que celui mesuré par la méthode des *cumulants*. Ce nouveau moment est lié à la moyenne harmonique D_h de $P(D)$ qui est définie comme $D_h = [\overline{D^{-1}}]^{-1}$. La comparaison entre la moyenne arithmétique \overline{D} de D et la moyenne harmonique nous renseigne sur la polydispersité de l'échantillon. On notera que dans la limite où l'échantillon est parfaitement monodisperse, la moyenne arithmétique et la moyenne harmonique coïncident. Tandis qu'en général ces deux moyennes diffèrent d'autant plus que la polydispersité du système est importante. On montre que la moyenne harmonique est liée à l'aire sous $g_1(\tau)$, notée τ_{g_1} , cette dernière s'obtient en intégrant $g_1(\tau)$ par rapport à τ .

On a l'égalité suivante :

$$\begin{aligned}
\tau_{g_1} &= \int_{\tau=0}^{\infty} g_1(\tau) d\tau \\
&= \int_{D=0}^{\infty} P(D) \left[\int_{\tau=0}^{\infty} e^{-q^2 D \tau} d\tau \right] dD \\
&= \int_{D=0}^{\infty} P(D) \left[\frac{1}{D q^2} \right] dD \\
\tau_{g_1} &= q^{-2} \overline{D^{-1}} = \frac{1}{q^2 D_h}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

le passage de la première à la deuxième ligne se fait grâce à l'équation 4.6, l'inversion de l'intégration découle du théorème de *Fubini*, puis on utilise la définition du moment d'ordre -1 de $P(D)$ vue plus haut pour obtenir le résultat final. Ainsi, l'aire sous $g_1(\tau)$ nous renseigne sur la moyenne harmonique de $P(D)$, on a : $D_h = [q^2 \tau_{g_1}]^{-1}$. On introduit alors un nouvel indice de polydispersité β^2 défini comme :

$$\beta^2 = \ln \left(\frac{\overline{D}}{D_h} \right) = \ln(\Gamma_1 \tau_{g_1}) \tag{4.13}$$

La définition ci-dessus est choisie telle que β^2 est la variance de $\ln(D)$ si la distribution $P(D)$ est une distribution log-normale définie comme :

$$P(D) = \frac{1}{D \sqrt{2\pi} \beta} \exp \left[-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\beta^2} \right] \tag{4.14}$$

Ceci découle d'une propriété de la distribution log-normale, on montre que le n -ième moment $\overline{D^n}$ d'une distribution $P(D)$ log-normale est donné par :

$$\overline{D^n} = \exp \left(n\mu + \frac{1}{2} n^2 \beta^2 \right) \tag{4.15}$$

On remarquera la relation entre σ^2 et β^2 : $\sigma^2 = e^{\beta^2} - 1$. Dans la limite où $\beta^2 \rightarrow 0$ on a : $e^{\beta^2} - 1 \approx \beta^2$ et alors les deux indices de polydispersité coïncident. Le paramètre μ , appelé parfois paramètre de localisation ou de position, est lié à \overline{D} et D_h , tel que :

$$\mu = \frac{1}{2} \ln(\overline{D} D_h) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\Gamma_1}{\tau_{g_1} q^4} \right) \tag{4.16}$$

On notera que, même si la distribution réelle des particules n'est pas une distribution log-normale, on pourra toujours s'appuyer sur la notion de distribution log-normale équivalente pour avoir une intuition de degré de polydispersité de l'échantillon. Il est intéressant de noter que la distribution log-normale est une distribution qui décrit une grande variété de systèmes présents dans la nature [120]. Pour déterminer la distribution log-normale équivalente, nous avons besoin de Γ_1 , qui est déterminé à l'aide d'une analyse *cumulants* (cf. eq. 4.8 ou eq. 4.11). Nous devons aussi calculer τ_{g_1} , l'aire sous $g_1(\tau)$, notons que cette dernière n'est pas calculée à l'aide d'une simple

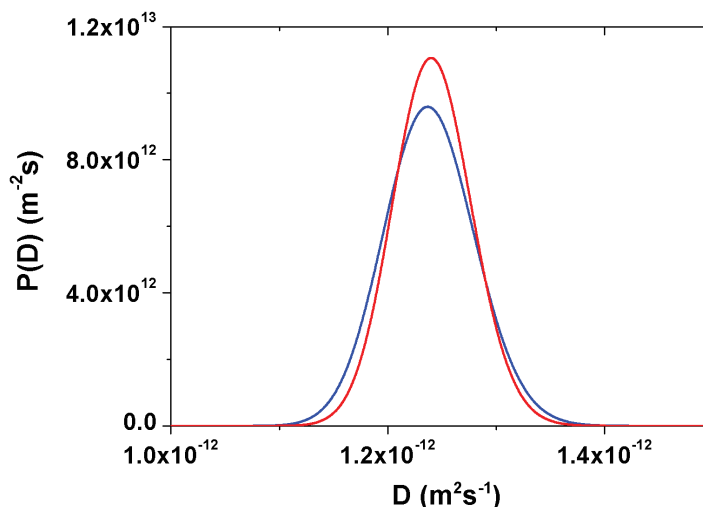


Figure 4.4 – Distributions log-normales équivalentes pour la suspension de microgels. En rouge celle obtenue à l’aide de l’analyse *cumulants*. En bleu celle obtenue à partir d’une mesure de l’aire sous $g_1(\tau)$.

intégrale numérique. En effet, à cause du bruit non négligeable sur la ligne de base, une méthode plus élaborée a été implémentée, dont les détails sont donnés dans l’article en [annexe](#). On mesure pour la suspension de microgels à $T = 20^\circ\text{C}$, $\tau_{g_1} = (1.66 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ s}$, ce qui nous donne : $\beta = 0.18 \pm 0.04$. Notons que la valeur de β est proche de σ , ce qui est raisonnable dans la mesure où la distribution réelle $P(D)$ des particules ne doit pas être très différente d’une distribution log-normale et que $\beta^2 \ll 1$. La valeur de la polydispersité β trouvée est en accord avec le fait qu’on ait supprimé la cristallisation des échantillons (cf. sec. 3.2.1). De plus, nous faisons remarquer que des échantillons concentrés disposés depuis plus d’un an n’ont toujours pas montré de signes extérieurs de cristallisation.

Pour conclure cette partie dédiée à la mesure de la polydispersité des microgels, nous remarquons qu’il existe différentes techniques pour mesurer la distribution de tailles d’une assemblée de particules, par exemple les techniques de microscopies électroniques comme la *TEM*⁵. Cette dernière, toutefois, n’est pas utilisable pour les suspensions de microgels, car les échantillons nécessitent d’être hydratés pour conserver leurs formes alors qu’en *TEM* les échantillons sont placés sous vide : dans ces conditions l’eau s’évaporerait et les propriétés du microgel s’en trouveraient changées. Une alternative est l’utilisation d’un microscope électronique à balayage environnemental (*ESEM*⁶), permettant la mesure d’un échantillon sous une atmosphère contrôlée en humidité. Des mesures ont été effectuées sur des microgels [121], mais ces mesures restent compliquées à mettre en œuvre, comparées aux mesures de *DLS* qui ont l’avantage d’être peu onéreuses et faciles à mettre en place.

5. *Transmission Electron Microscopy*.

6. *Environmental Scanning Electron Microscopy*.

4.2.2 Échantillons concentrés

Concernant les échantillons concentrés, dès lors que le temps de relaxation dépasse typiquement la seconde, la dynamique des particules ne peut plus être mesurée à l'aide d'appareils standards de diffusion de la lumière (cf. sec. 3.1.5). On utilise alors le dispositif de diffusion de la lumière *multispeckles* décrit dans la section 3.1.1. On enregistre le champ *speckles* diffusé par les particules à l'aide d'une caméra *CCD*. Une fois les images enregistrées, nous effectuons une correction visant à supprimer deux effets indésirables ; un premier effet est dû au bruit électronique du capteur *CCD* et un deuxième dû à un éclairage non uniforme de la surface du capteur *CCD*⁷ (cf. fig. 3.1). On montre que ces corrections n'ont pas d'effets majeurs sur la mesure du temps de relaxation des fonctions, mais elles permettent de supprimer une éventuelle ligne de base résiduelle. Une fois ces corrections effectuées, une routine nous permet de calculer la corrélation entre les images enregistrées afin de déterminer $g_2(\tau) - 1$ via l'équation 2.31.

Au fur et à mesure qu'on augmente la fraction volumique en particules, la nature de la dynamique des particules change. Ce changement se reflète sur la forme de la décroissance de $g_1(\tau)$. Typiquement une simple décroissance exponentielle dans un régime dilué, laisse place à une double décroissance dans un gamme de φ où le système est surfondu (typiquement $\varphi \gtrsim 0.6$ pour le système étudié ici). En ce qui concerne la relaxation structurale (relaxation α), celle qui nous intéresse dans ce travail, on remarque que la décroissance n'est pas décrite par une simple exponentielle. En effet, cette relaxation est mieux décrite par une exponentielle étirée, appelée encore fonction de *Kohlrausch-Williams-Watts* (*KWW*) [123, 124], donnée par :

$$g_1(\tau) = \Psi \exp[-(\tau/\tau_\alpha)^p] + B \quad (4.17)$$

où Ψ est la hauteur du plateau qui précède la relaxation finale, p est le coefficient d'étirement, et B est la valeur de la ligne de base résiduelle. Ce type de relaxation est présente dans de nombreux systèmes dans la nature, comme par exemple les systèmes vitreux, dont elle a fait l'objet de beaucoup d'études pour en comprendre son origine ces dernières années [125, 126, 127]. Plusieurs scénarios sont envisageables pour comprendre sa signification. L'un d'eux trouverait sa réponse en considérant une dynamique hétérogène du système. En effet l'équation 4.17 peut être vue comme la résultante d'une distribution de temps de relaxation [128]. Quoi qu'il en soit, l'équation 4.17 permet de bien ajuster la relaxation finale de $g_1(\tau)$ pour toutes les fractions volumiques étudiées dans ce travail. Sur la figure 4.5 est représentée $g_1(\tau)$ mesurée au pic de $S(q)$ pour un échantillon à $\varphi \approx 0.69$, qui est un des échantillons les plus concentrés pour lequel on a mesuré la dynamique microscopique. Nous remarquons la présence de la fin de la première relaxation (relaxation β), le début de cette dernière étant trop rapide, elle n'est pas mesurable à l'aide de la technique *multispeckles*. En rouge est représenté un ajustement effectué à l'aide de l'équation 4.17. L'intervalle pour l'ajustement est choisi tel qu'on ajuste uniquement la deuxième relaxation, le coefficient d'étirement ici est $p \approx 0.51$ et le temps de relaxation structurale $\tau_\alpha \approx 6000$ s.

7. Ces techniques de corrections sont détaillées dans la thèse d'A. Duri [90] et dans la référence [122].

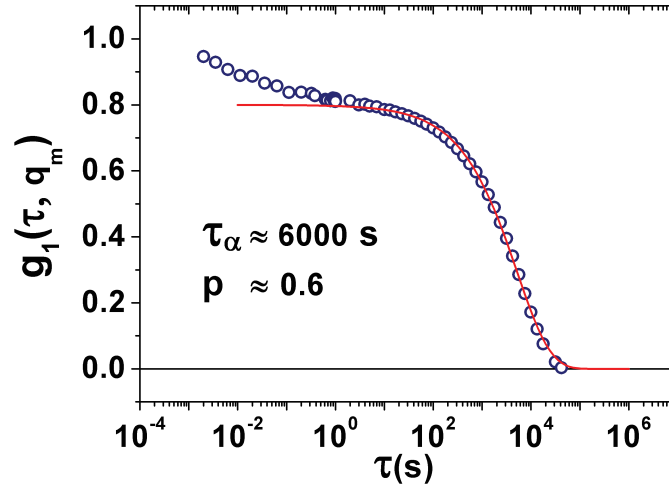


Figure 4.5 – Fonction de diffusion intermédiaire $g_1(\tau)$ pour une suspension de microgels à $\varphi \approx 0.69$ (cercles bleus) et ajustement de la relaxation structurale à l’aide d’une exponentielle étirée (cf. eq. 4.17).

4.3 Mesures de la position q_m du pic de $S(q)$

Précédemment, nous avons montré qu’il était essentiel pour l’étude menée ici, d’être en mesure de déterminer la position du maximum du facteur de structure, afin de mesurer la dynamique du système dans des conditions telles que $q = q_m$. Il est aussi intéressant de connaître $S(q)$ autour du pic de manière à pouvoir mesurer la dynamique *self* des particules, avec les conditions telles que $S(q) \approx 1$ (cf. sec. 2.2.1). Connaître $S(q)$ nous renseigne aussi sur les interactions entre les particules au sein du système. Dans cette partie, nous discuterons deux méthodes complémentaires utilisées pour mesurer la position du pic de $S(q)$. Une méthode plutôt classique qui nous permet de mesurer complètement $S(q)$ à l’aide des techniques de diffusion statique. Une autre méthode utilisant la mesure de la dynamique des particules à différents vecteurs de diffusion \vec{q} nous permet aussi de mesurer précisément la position du pic de $S(q)$.

4.3.1 Mesure du facteur de structure $S(q)$

Nous avons vu précédemment dans la section 2.1.1, ainsi que dans la section 3.1.3, que l’intensité diffusée par une suspension à une fraction volumique φ est donnée par : $I_\varphi(q) \propto \varphi P(q) S(q)$. Dans la limite où le système est dilué, l’expression précédente devient $I_{\varphi_0}(q) \propto \varphi_0 P(q)$ (car $S(q) \approx 1$). Nous remarquons que si nous préparons deux échantillons, un échantillon dilué à une fraction volumique φ_0 , et un concentré à une fraction volumique φ , le rapport des intensités diffusées par ces échantillons vaut :

$$\frac{I_\varphi(q)}{I_{\varphi_0}(q)} = \frac{\varphi P(q) S(q)}{\varphi_0 P(q)} \quad \text{d'où :} \quad S(q) = \frac{\varphi_0}{\varphi} \frac{I_\varphi(q)}{I_{\varphi_0}(q)} \quad (4.18)$$

où la simplification n'est valable que si le facteur de forme des particules reste inchangé entre le régime dilué et le régime concentré en particules. Pour des microgels de Pnipam, *Stieger* et *Richtering* ont montré qu'il était nécessaire de prendre en compte une légère variation de $P(q)$ pour mesurer correctement $S(q)$ dans la limite des grands q , c'est-à-dire pour les données de $S(q)$ situées au-delà du premier pic. En revanche, ils ont montré qu'en utilisant l'équation 4.18 on mesure correctement $S(q)$ autour de son maximum [95, 129].

D'un point de vue expérimental, la méthode décrite ci-dessus mérite quelques considérations supplémentaires. De manière générale, l'intensité diffusée par l'échantillon en diffusion statique de la lumière doit être corrigée par un facteur $\sin(\theta)$. Ce facteur provient du fait que le volume diffusant de l'échantillon varie en fonction de l'angle θ (cf. fig. 4.6).

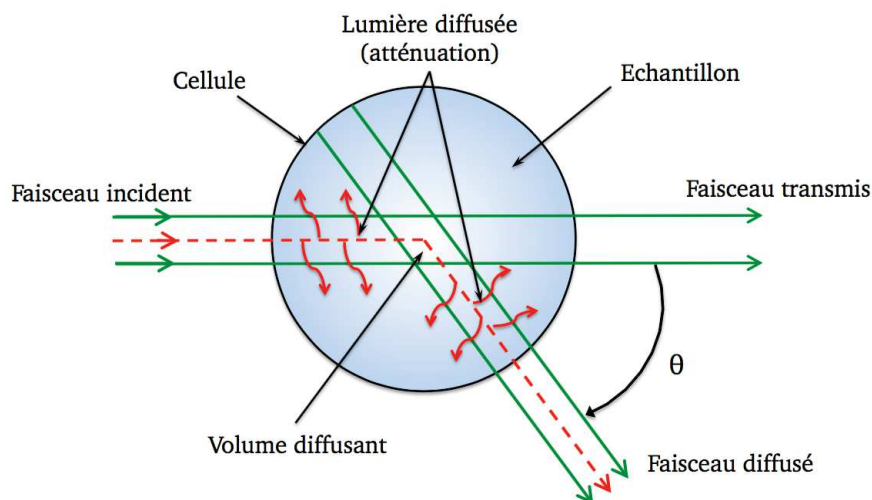


Figure 4.6 – Dessin représentant le parcours d'un faisceau lumineux (en rouge) au sein d'un échantillon (en bleu). Sur son trajet, le faisceau est susceptible d'être diffusé par les particules de l'échantillon et par conséquent d'être atténué. Le parallélogramme au centre représente le volume diffusant de l'échantillon, on voit que ce dernier dépend de l'angle de diffusion θ .

Un autre effet aussi important à prendre en compte est celui d'atténuation du faisceau. Cet effet est dû à un accroissement non négligeable de la turbidité de l'échantillon avec l'augmentation de la fraction volumique. Cet effet est décrit schématiquement sur la figure 4.6. En rouge est représentée la marche typique d'un rayon lumineux lors de l'expérience de diffusion statique. À l'entrée de la cellule, l'intensité du faisceau incident est égale à I_0 , à mesure que le rayon chemine jusqu'au volume diffusant, il est susceptible d'être diffusé⁸ par les particules qu'il rencontre. Cette diffusion a pour effet d'atténuer l'intensité du faisceau, de telle sorte qu'à l'entrée du volume diffusant, l'intensité n'est plus égale à l'intensité incidente I_0 . Cette atténuation peut être modélisée par la loi de *Beer-Lambert* : l'intensité $I(z)$ d'un faisceau d'intensité initiale I_0 ayant parcouru une distance z est donnée par $I(z) = I_0 e^{-z/l}$, où l est le libre parcours moyen⁹. Ainsi, si d est le diamètre de la cellule, alors sur l'intégralité de son parcours

8. Dans notre cas, l'absorption est négligeable.

9. l correspond à la distance moyenne que parcourt un photon entre deux événements de diffusion successifs.

le faisceau aura été atténué d'un facteur $\zeta = e^{-d/l}$. L'intensité diffusée par chaque échantillon doit donc être corrigée par un facteur ζ^{-1} .

Le protocole expérimental est le suivant : on souhaite mesurer le facteur de structure d'un échantillon qui a une fraction volumique φ . On effectue une dilution de cet échantillon de façon à obtenir un échantillon dilué à fraction volumique $\varphi_0 \approx 10^{-4} - 10^{-3}$, ainsi le rapport φ_0/φ est connu. On place ces échantillons dans deux cellules type RMN aux dimensions identiques (cf. fig. 3.5), de manière que le chemin optique d soit le même pour les deux systèmes. On utilise ensuite l'appareil décrit dans la section 3.1.5, pour mesurer les intensités diffusées par les deux suspensions : $I_{\varphi_0}(q)$ et $I_{\varphi}(q)$, à une température donnée. On règle le laser à une intensité I_0 qui sera la même pour les deux échantillons. On mesure les intensités transmises¹⁰ par l'échantillon concentré : $I_T^{\varphi} = I_0 e^{-d/l_{\varphi}}$, et par l'échantillon dilué : $I_T^{\varphi_0} = I_0 e^{-d/l_{\varphi_0}}$ à l'aide d'une photo-diode. On a finalement :

$$S(q) = \frac{\varphi_0 I_{\varphi}(q) e^{d/l_{\varphi}} \sin \theta}{\varphi I_{\varphi_0}(q) e^{d/l_{\varphi_0}} \sin \theta} \quad (4.19)$$

et donc :

$$S(q) = \frac{\varphi_0 I_{\varphi}(q)/I_T^{\varphi}}{\varphi I_{\varphi_0}(q)/I_T^{\varphi_0}} \quad (4.20)$$

À l'aide de cette méthode, nous avons mesuré les facteurs de structure pour des suspensions de microgels à différentes fractions volumiques afin de déterminer la position q_m du maximum de $S(q)$. Un facteur de structure d'un échantillon à $\varphi = 0.3$ est représenté sur la figure 4.7 (cercles bleus). Dans la partie 5.1.1, nous détaillerons de manière plus approfondie les mesures de $S(q)$ que nous avons effectuées.

4.3.2 Dépendance en q de la dynamique microscopique

Une alternative intéressante pour mesurer la position du pic du facteur de structure d'une suspension colloïdale est de mesurer la dépendance en fonction de q de sa dynamique. Nous avons vu, dans la partie 2.2.1, que dans la limite où la suspension est diluée, $g_1(\tau)$ est une exponentielle décroissante avec un temps de relaxation : $\tau_{\alpha} \equiv \tau_0 = 1/(Dq^2)$ (cf. eq. 2.27). Cependant, à mesure que la fraction volumique de la suspension augmente, la dépendance du coefficient de diffusion et donc de τ_{α} vis-à-vis de q n'est plus triviale. Elle fait intervenir notamment les interactions hydrodynamiques entre les particules [130, 131]. Des études ont montré, pour des suspensions de sphères dures colloïdales, que l'allure du coefficient de diffusion vis-à-vis de q présentaient des oscillations caractéristiques qui suivent celles du facteur de structure [61, 132, 85, 133]. Nous avons constaté un comportement similaire concernant la dépendance du temps de relaxation normalisé $\tau_{\alpha}(q)/\tau_0$ vis-à-vis de q pour les suspensions colloïdales de microgels que nous étudions ici. La définition de τ_0 mérite quelques explications, pour faciliter la représentation des données expérimentales, on s'affranchit de la dépendance en q^{-2} de τ_{α} , en normalisant le temps de relaxation $\tau_{\alpha}(q)$ mesuré à un certain vecteur de diffusion \vec{q} , par rapport au temps de relaxation de la suspension diluée τ_0^q , à un vecteur \vec{q} équivalent.

10. C'est-à-dire à un angle $\theta = 0^\circ$, afin de déterminer le facteur d'atténuation ζ .

En pratique, d'un point de vue expérimental, nous mesurons un angle de diffusion θ , lié à q par l'équation 2.4. Pour normaliser les données expérimentales nous devons connaître le temps de relaxation du système dilué à n'importe-quel angle θ . Nous avons mesuré le temps de relaxation $\tau_0^{90^\circ}$, pour un régime dilué en particules, à $\theta = 90^\circ$ en fonction de la température (cf. fig. 3.10). On peut alors, à partir de la mesure de $\tau_0^{90^\circ}$, calculer le temps de relaxation τ_0^θ d'un échantillon dilué à n'importe-quel angle θ (vecteur de diffusion), et à une température donnée, en remarquant que pour un système dilué :

$$\frac{\tau_0^{90^\circ}}{\tau_0^\theta} = \left(\frac{q_\theta}{q_{90^\circ}} \right)^2 \quad (4.21)$$

En utilisant l'équation 2.4, on montre que :

$$\tau_0^\theta = \frac{\tau_0^{90^\circ}}{1 - \cos(\theta)} \quad (4.22)$$

où ici la dépendance de $\tau_0^{90^\circ}$ en fonction de la température est connue (cf. sec. 3.2.2). Dans la suite de notre étude, on normalisera toujours les mesures de temps de relaxation τ_α faites à un certain q et à une certaine température par le temps de relaxation équivalent donné par la relation 4.22. Cependant, par souci de clarté on écrira simplement τ_0 le temps de relaxation du système dilué à une température donnée et au vecteur de diffusion correspondant.

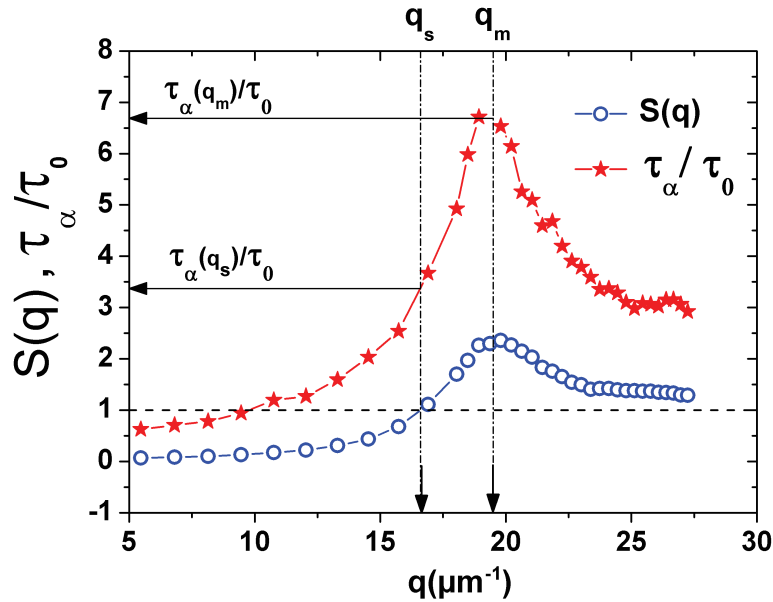


Figure 4.7 – Facteur de structure (cercles bleus) et temps de relaxation normalisés (étoiles rouges) pour une suspension de microgels à $\varphi \approx 0.4$. On a reporté la position q_m du pic de $S(q)$, et la position q_s représentant la condition nécessaire ($S(q) \approx 1$) pour sonder la dynamique *self* des particules.

Ainsi avec cette manière de normaliser le temps de relaxation, on a dans la limite des faibles concentrations $\tau_\alpha/\tau_0 \approx 1$, par contre ceci n'est plus vrai dès lors que le système n'est plus dilué. Sur la figure 4.7 sont représentées les allures de τ_α/τ_0 et du facteur de structure pour une suspension à $\varphi \sim 0.4$. On voit clairement que τ_α/τ_0 suit les oscillations du facteur de structure statique. La dynamique la plus lente, correspondant au temps de relaxation normalisé le plus long, est obtenue pour un vecteur $q = q_m$, au pic du facteur de structure. Nous savons que, q défini typiquement l'échelle de longueur sur laquelle l'on sonde le mouvement des particules, ainsi il n'y a aucune raison que ce comportement soit purement monotone en q dès lors que le système devient concentré. Ainsi, la mesure du temps de relaxation en $q = q_m$, représente bien une mesure d'une relaxation structurale du système, puisqu'on mesure typiquement la dynamique des particules sur une distance caractéristique représentant la structure dominante du système. On a aussi représenté sur la figure 4.7 le vecteur q_s correspondant à $S(q) \approx 1$. Dans ces conditions en reprenant l'argument détaillé dans la section 2.2.1, nous sommes sensibles à la dynamique *self* des particules, les mesures de dynamique *self* seront détaillées dans la section 5.1.4.

4.4 Analyse des déplacements d'images *speckles*

Dans cette section, nous détaillerons les grandes lignes de la méthode d'analyse d'images que nous avons implémentée pour mesurer la vitesse de sédimentation des particules de silice. Cette méthode est inspirée d'une techniques existante, la vélocimétrie par images de particules¹¹. Cette dernière est souvent utilisée en mécanique des fluides pour caractériser les champs de vitesses lors d'un écoulement par l'ajout de particules traçantes au sein du fluide. Ces techniques sont essentiellement basées sur les méthodes de corrélation-croisée d'images (cross-correlation). Le but ici recherché, est de mesurer le déplacement horizontal Δx_m et vertical Δy_m entre une image I et une image J prises à un retard τ l'une de l'autre. Pour ce faire, on détermine la position du pic de la corrélation-croisée $c(\Delta x, \Delta y)$ entre les intensités enregistrées sur les deux images. Soit une image I , qui est l'image initiale prise à un temps t , et une image J' , qui est une sous-région de l'image¹² J , prise à un temps $t + \tau$, on définit :

$$c(\Delta x, \Delta y) = \frac{\sum_{x,y} (I(x,y) - \langle I_{\Delta x, \Delta y} \rangle) (J'(x + \Delta x, y + \Delta y) - \langle J' \rangle)}{\left[\sum_{x,y} (I(x,y) - \langle I_{\Delta x, \Delta y} \rangle)^2 \sum_{x,y} (J'(x + \Delta x, y + \Delta y) - \langle J' \rangle)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.23)$$

où $I(x,y)$ est l'intensité enregistrée sur le pixel de position (x,y) sur l'image I , et $J(x,y)$ est le pixel de mêmes coordonnées situé sur l'image J . La somme est effectuée telle que $x + \Delta x$ et $y + \Delta y$ restent dans la taille de l'image initiale. La soustraction des termes d'intensités moyennes dans le calcul de $c(\Delta x, \Delta y)$ permet de s'affranchir des problèmes liés à des différences de luminosités entre images. Le dénominateur dans 4.23 permet de normaliser le coefficient de cross-corrélation de telle sorte que : $-1 \leq c(\Delta x, \Delta y) \leq 1$.

11. PIV : *particles image velocimerty*.

12. Ou région d'intérêt : *ROI*.

La figure 4.8 représente le coefficient de cross-corrélation $c(\Delta x, \Delta y)$ en fonction du déplacement $\Delta x, \Delta y$. Ce dernier est obtenu à partir de l'analyse de trois images, issues d'une expérience où l'on enregistre le champ *speckles* généré par des particules de silice qui sédimentent dans l'eau (en configuration formation d'image, cf. fig. 3.2). Chaque ligne de la figure correspond à un retard temporel donné, $\tau = 0, 1, 2s$. Au temps $\tau = 0$ (cross-corrélation de l'image avec elle-même) la position du pic est centrée en 0, signifiant un déplacement nul entre les images, et la hauteur du pic est égale à 1, correspondant à une corrélation maximale. Ensuite, l'image initiale est cross-corrélée avec l'image espacée dans le temps d'un retard $\tau = 1s$. On remarque alors que la position du pic s'est déplacée et que la hauteur du pic a décru. On notera que la position du pic se déplace essentiellement suivant l'axe y correspondant à un mouvement vertical. Ce mouvement est dû à la sédimentation des diffuseurs. On verra par la suite qu'il existe aussi un mouvement horizontal des figures de *speckles*, mais ce mouvement est en moyenne nul, et ses amplitudes sont généralement bien plus faibles que le mouvement de sédimentation global des particules.

Nous remarquons une tendance d'évolution du pic de cross-corrélation, son amplitude décroît en fonction du retard τ . Ceci s'explique par le fait que le mouvement de sédimentation des particules n'est pas un mouvement de "translation pure" au cours du temps. Il existe en effet, un mouvement relatif qui s'opère entre les particules : ce mouvement est dû aux interactions hydrodynamiques entre les particules et au mouvement brownien. Ces derniers ont pour effet de décorreler la figure de *speckles*, et donc d'impliquer une décroissance du pic de cross-corrélation. On remarquera que dans ces expériences, on désire que le temps de décorrélation soit le plus grand possible, de manière à pouvoir suivre le déplacement du pic sur des distances de plusieurs pixels. On peut jouer typiquement sur deux paramètres. La décorrélation causée par un phénomène de diffusion des particules est typiquement proportionnel à q^{-2} , ainsi pour augmenter le temps de décorrélation, il faut former l'image *speckles* en utilisant que de la lumière diffusée aux plus petits angles possibles. De plus, il convient de travailler à des fractions volumiques les plus faibles possibles pour limiter au maximum les interactions hydrodynamiques entre les particules.

On est capable typiquement de mesurer le déplacement du pic sur des distances de l'ordre d'une vingtaine de pixels (cf. fig. 4.8). Pour les échantillons les plus concentrés en particules de microgel, la vitesse de sédimentation est très petite et alors le pic de cross corrélation ne se déplace que de quelques fractions de pixels par jour. Pour augmenter la précision des mesures, nous avons implémenté une méthode classique qui permet de mesurer des déplacements sub-pixel [134]. Il s'agit ici d'ajuster le pic de cross-corrélation à l'aide d'un paraboloïde convexe d'équation :

$$c(\Delta x, \Delta y) = a\Delta x^2 + b\Delta y^2 + c\Delta x\Delta y + d\Delta x + e\Delta y + f \quad (4.24)$$

Une fois son équation déterminée, les coefficients a, b, c, d, e, f sont connus et la position du maximum c_m du pic de cross-corrélation correspondant au déplacement $(\Delta x_m, \Delta y_m)$ entre les images est donnée par :

$$\Delta x_m = \frac{2db - ce}{c^2 - 4ab} \quad \text{et} \quad \Delta y_m = \frac{2ae - ce}{c^2 - 4ab} \quad (4.25)$$

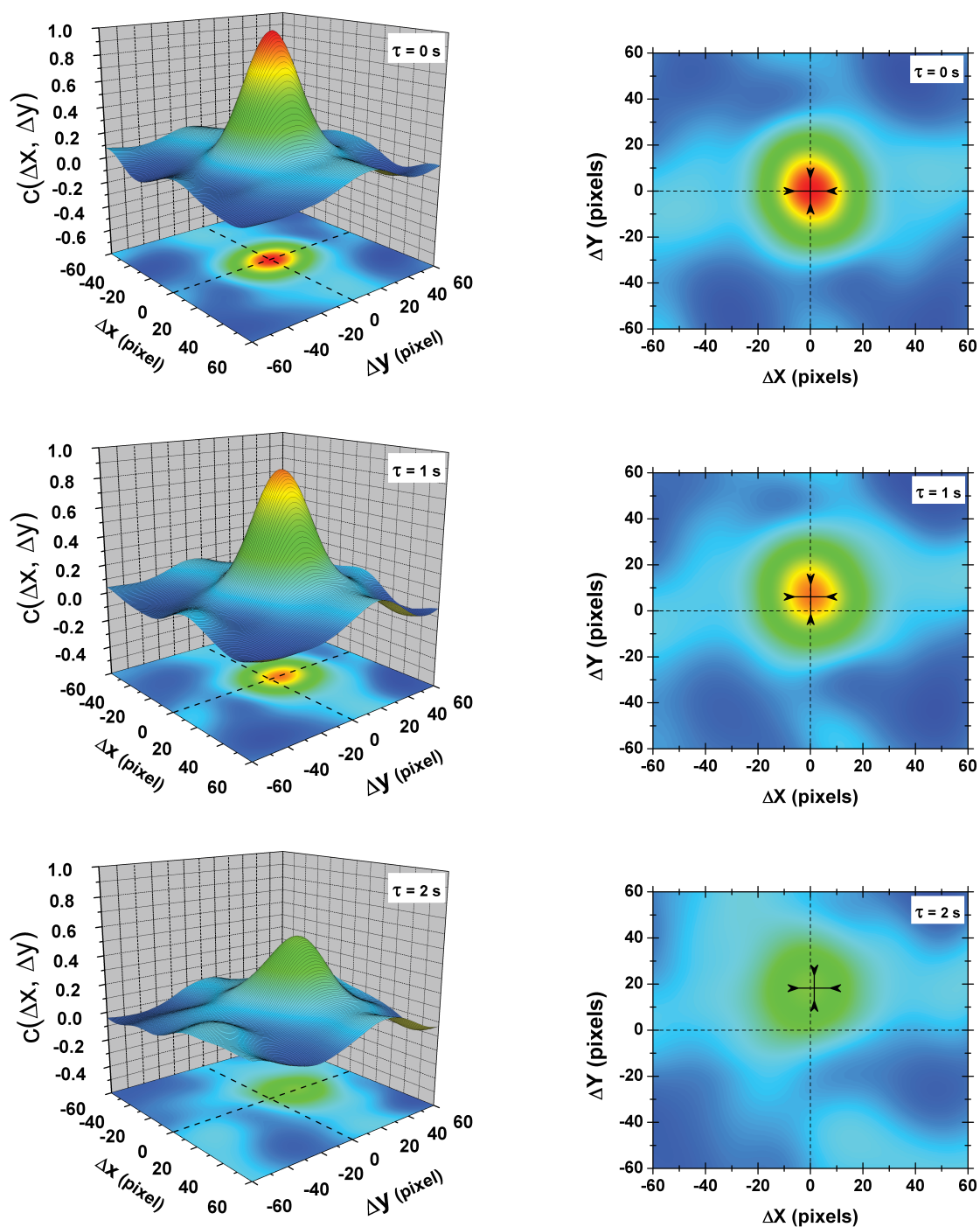


Figure 4.8 – À gauche : évolution du pic de cross-corrélation en fonction du retard $\tau = 0, 1, 2$ s pour des particules de silice sédimentant dans l'eau à 20°C . Le pic se déplace principalement selon l'axe y (direction verticale). Sa hauteur décroît à mesure que τ augmente (voir texte). À droite : projection suivant le plan $(\Delta x O \Delta y)$, la croix représente la position du maximum de cross-corrélation $c_m(\Delta x_m, \Delta y_m)$, correspondant au déplacement entre les images. La mesure du déplacement de la position du maximum en fonction du temps nous renseigne sur la vitesse de sédimentation des particules.

4.4.1 Mesure des vitesses de déplacements

Détermination du grandissement optique

En mesurant le déplacement entre les images et en connaissant le temps entre celles-ci, nous pouvons calculer la vitesse de déplacement en unité [pixels/temps]. Pour avoir accès au déplacement en unité SI, il faut connaître le grandissement optique du montage expérimental. Pour le déterminer, nous procédons de la manière suivante : on déplace à l'aide d'un moteur (auquel on peut imposer une vitesse de déplacement v_{moteur} connue) un bout de verre dépoli placé dans le plan objet du montage optique (plan correspondant à la position de l'échantillon sur le montage, cf. fig. 3.2). On enregistre le champ *speckles* diffusé par le verre dépoli qui se déplace au cours du temps, on en tire le facteur de calibration recherché en faisant une comparaison entre la vitesse mesurée en *pixels/s* et celle imposée en $\mu m/s$.

Nous avons implémenté une méthode qui nous permet de mesurer la vitesse de déplacement des images *speckles* au cours du temps. On fait l'acquisition d'une série de N images prises à retards constants τ . Le film d'images a donc une durée totale $T = N\tau$. Pour connaître la vitesse à un temps¹³ t , on mesure la cross-corrélation de l'image numéro $n = t/\tau$ avec une série d'images décalées à des temps $t + j\tau$ avec $j \in \mathbb{N}$, fixés par l'utilisateur. Une fois les déplacements connus, une régression linéaire nous permet de mesurer la vitesse de déplacement v en *pixels/s*. Si nous répétons ainsi ce schéma pour tous les temps t , on est capable de mesurer la vitesse $v(t)$ de déplacement au cours du temps des images *speckles*.

Sur la figure 4.9 sont représentés les résultats d'une expérience où l'on déplace verticalement un verre dépoli à une vitesse imposée $v_{moteur} = 10 \pm 0.2 \mu m/s$. Les images sont prises à un retard constant $\tau = 50 ms$. Sur la figure 4.9 en haut à gauche sont représentés les déplacements suivant y obtenus pour cinq retards espacés régulièrement d'un temps $4\tau = 200 ms$. En effectuant une régression linéaire sur les déplacements moyennés par morceau et en fonction du temps, on obtient la vitesse $v(t)$ verticale (en noir) et horizontale (en rouge) au cours du temps (cf. fig. 4.9 en haut à droite). On notera que la vitesse suivant y est constante au cours du temps et que celle suivant x est en moyenne nulle, car nous déplaçons le verre dépoli verticalement. La figure 4.9 en bas à gauche représente les déplacements moyennés sur la durée de l'expérience en fonction du retard τ . Un ajustement (en rouge) du type : $\Delta y = v\tau$ nous donne la vitesse moyenne de déplacement recherchée.

On notera que dans ce cas de figure, la vitesse du moteur ne fluctue pas au cours du temps et il est alors facile d'extraire une vitesse de déplacement. Cependant, dans le cas où l'on mesure le déplacement de particules qui sédimentent, la vitesse $v(t)$ mesurée peut fluctuer au cours du temps (cf. fig. 4.10). Une façon alors de calculer la vitesse est de représenter le déplacement cumulé d en fonction du temps t défini par :

$$d(t) = \int_0^t v(t) dt \quad (4.26)$$

13. t est obligatoirement un multiple du temps d'acquisition τ .

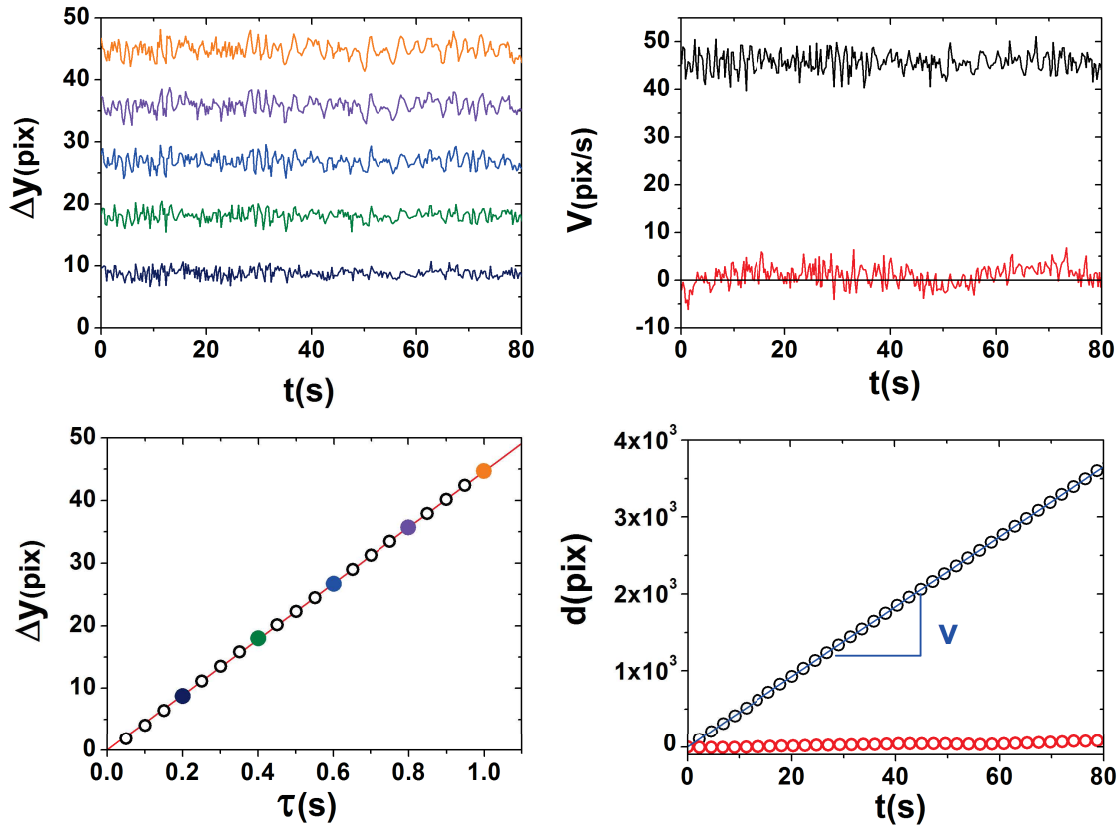


Figure 4.9 – Analyse des déplacements d’un bout de verre dépoli placé dans le plan objet du montage optique. À gauche, En haut : déplacements au cours du temps t pour différents retards, $4\tau, 8\tau, 12\tau, 16\tau, 20\tau$, où $\tau = 50\text{ms}$. En bas : déplacements moyens en fonction du retard τ , ajustement linéaire (en rouge). À droite, En Haut : vitesse horizontale (en rouge) et verticale (en noir) au cours du temps. En bas : déplacements cumulés suivant les directions verticale (en noir) et horizontale (en rouge), cf. eq. 4.26 et ajustement linéaire (en bleu).

Sur la figure 4.9 en bas à droite est représenté le déplacement cumulé suivant les directions horizontale (cercles rouges) et verticale (cercles noirs) en fonction du temps. Une régression linéaire (ligne bleue) sur $d(t)$ nous donne la vitesse de déplacement du moteur : $v = 45.7 \pm 0.1 \text{ pixels/s}$. Le grandissement optique γ du montage est donné par la relation :

$$\gamma = \frac{v\delta}{v_{\text{moteur}}} \quad (4.27)$$

où $\delta = 7.4\mu\text{m}$ est la dimension latérale d’un pixel de la caméra¹⁴. Finalement on trouve $\gamma = 33 \pm 0.5$. On remarquera la bonne qualité de l’ajustement, impliquant une bonne précision sur la mesure du grandissement optique¹⁵.

14. Les pixels sont carrés.

15. L’erreur venant essentiellement de l’incertitude sur la vitesse du moteur.

4.4.2 Vitesse de sédimentation des particules-sondes dans un liquide simple

Maintenant que nous savons déterminer le grandissement du montage, nous sommes capables de mesurer, à l'aide des mêmes techniques décrites précédemment la vitesse de sédimentation des particules. Pour valider le principe de la mesure, nous nous plaçons dans les conditions expérimentales les plus simples possibles. En mesurant par exemple, la vitesse de sédimentation des particules de silice dans de l'eau à 20°C . La vitesse de sédimentation d'une particule sphérique dans la limite des petits nombres de *Reynolds* est donnée par (cf. eq. 1.21) : $v_0 = \frac{2}{9}(\rho_{S_i} - \rho_{H_2O})R^2/\eta_{H_2O}$.

À l'aide de l'appareil décrit dans la section 3.3 nous avons mesuré à 20°C : $\rho_{H_2O} = 0.998 \pm 0.001 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\eta_{H_2O} = 1.002 \pm 0.004 \text{ mPa.s}$, le rayon des particules de silice est $R = 2.30 \pm 0.05 \mu\text{m}$ (cf. sec. 3.2.2). La masse volumique $\rho_{S_i} = 2.0 \text{ g.cm}^{-3}$ est quant à elle donnée par le constructeur. Ceci nous donne une vitesse de sédimentation théorique : $v_0^{th} = 11.5 \pm 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$.

Sur la figure 4.10 sont représentées les vitesses de déplacements des particules-sondes de silice à $T = 20^\circ\text{C}$ suivant les directions horizontale x et verticale y pour deux expériences distinctes, effectuées dans les mêmes conditions et sur la même suspension de particules à $\varphi_s = 10^{-4}$. On remarque que la vitesse de sédimentation des particules suivant x est en moyenne nulle. On voit aussi que la vitesse suivant y (vitesse de sédimentation) fluctue autour d'une valeur moyenne. Pour deux expériences séparées on recouvre le même comportement et des vitesses moyennes du même ordre. On retiendra la vitesse de sédimentation moyenne $v_0 = 8.2 \pm 1.5 \mu\text{m.s}^{-1}$, où l'erreur correspond à l'écart type des fluctuations de la vitesse moyenné sur les deux expériences.

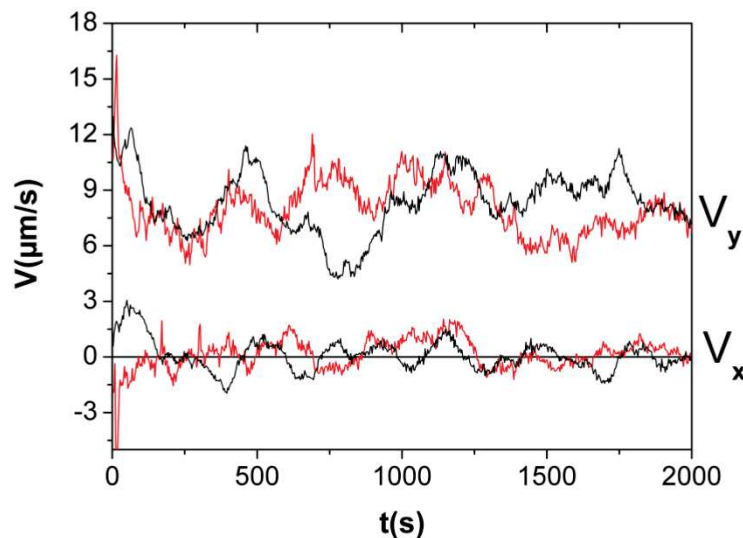


Figure 4.10 – Vitesses verticales (V_y) et horizontales (V_x) des particules-sondes de silice dans l'eau à $T = 20^\circ\text{C}$, chaque couleur correspond à une expérience distincte. La vitesse verticale correspond à la vitesse de sédimentation des particules.

Ceci nous donne un écart relatif comparé au résultat théorique attendu $\Delta v_0 = |v_0^{th} - v_0|/v_0^{th} \approx 30\%$. Cet écart ne peut pas s'expliquer par les simples incertitudes expérimentales, mais doit provenir d'une valeur erronée d'un paramètre physique caractérisant les particules et/ou le solvant qui intervient dans la formule de *Stokes*.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons décidé de changer la nature des particules, mais en gardant le même solvant et les mêmes conditions expérimentales. On utilise des particules de latex de rayon $R = 4.8 \pm 0.4 \mu m$ et de masse volumique $\rho_{latex} = 1.055 g.cm^{-3}$. Ceci nous donne une vitesse théorique $v_0^{th} = 2.8 \pm 0.5 \mu m.s^{-1}$. Sur la figure 4.11 chaque couleur représente une expérience distincte. En moyennant sur les quatre expériences, on obtient une vitesse de sédimentation moyenne $v_0 = 2.9 \pm 0.6 \mu m.s^{-1}$ qui, aux incertitudes expérimentales près, est en accord avec la valeur théorique attendue. Ceci exclut une erreur systématique due par exemple à une mauvaise calibration du grandissement optique.

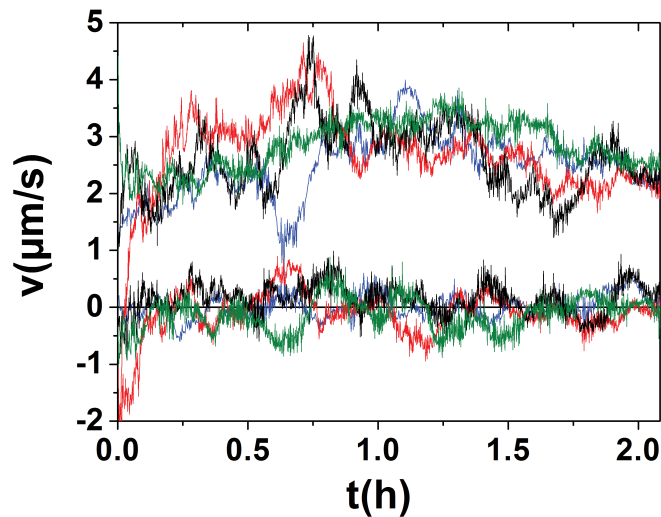


Figure 4.11 – Vitesse de sédimentation de particules de latex dans l'eau à $T = 20^\circ C$ et à une fraction volumique $\varphi = 10^{-4}$. Chaque couleur représente une expérience distincte.

Il semblerait alors que l'erreur sur la vitesse théorique attendue des particules de silice vienne du seul paramètre que nous sommes pas en mesure de vérifier expérimentalement, la masse volumique de celles-ci, ρ_{S_i} . On émet l'hypothèse que les particules soient poreuses ce qui induirait une diminution de leur masse volumique, comparée à celle de la silice pure. Pour que les données mesurées soient en accord avec la vitesse théorique attendue la masse volumique des particules de silice devrait être $\rho_{S_i} = 1.75 g.cm^{-3}$ au lieu de $\rho_{S_i} = 2 g.cm^{-3}$ donnée par le constructeur.

Pour corroborer notre hypothèse, nous avons changé la nature du solvant dans lequel sédimentent les particules. Nous avons remplacé l'eau par un mélange eau/glycérol dans des proportions 75/25(%V). Ainsi, on change la masse volumique ρ_s du solvant et sa viscosité η_s . On a mesuré ces derniers paramètres à l'aide du même viscosimètre-densimètre *Anton Paar*[®] utilisé précédemment. On trouve : $\rho_s = 1.054 g.cm^{-3}$ et $\eta_s = 1.860 \pm 0.005 mPa.s$. On notera que ces valeurs sont en accords avec les valeurs du mélange eau/glycérol obtenues dans la littérature [135]. En utilisant la valeur de la masse volumique des particules déduite des expériences

dans l'eau ($\rho_{S_i} = 1.75 \text{ g.cm}^{-3}$), on obtient une vitesse de sédimentation théorique $v_0^{th} = 4 \pm 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$. Sur la figure 4.12 est représentée la vitesse de sédimentation dans le mélange eau/glycérol 75/25(%V). La vitesse expérimentale obtenue est $v_0 = 4.1 \pm 0.8 \mu\text{m.s}^{-1}$. Cette vitesse est en excellent accord avec la vitesse théorique attendue ce qui confirme la porosité des particules de silice. On notera que dans les expériences faites dans ce travail, nous serons amenés à mesurer la viscosité relative de suspensions de microgels, donnée par le rapport v_0/v_φ des vitesses de sédimentation dans le solvant pur et dans la suspension. En utilisant les mêmes particules-sondes, tous les paramètres qui dépendent des particules (rayon, masse volumique) se simplifient et n'interviennent pas dans le résultat final. Néanmoins, il nous a semblé important de bien comprendre l'origine de la valeur anormale de la vitesse de sédimentation des particules de silice.

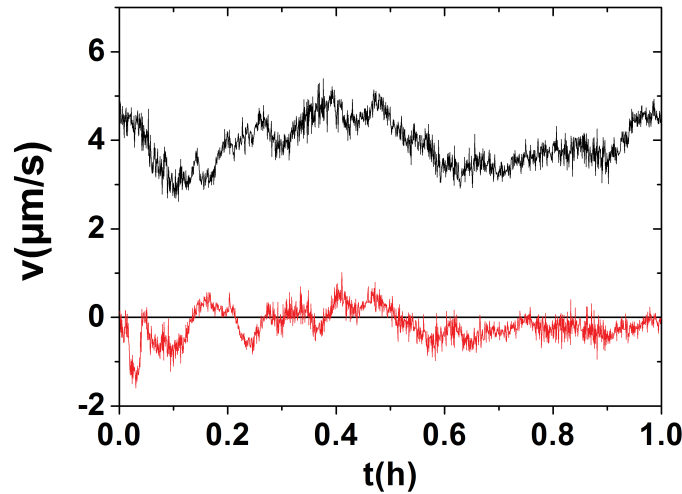


Figure 4.12 – Vitesse de sédimentation de particule de silice à une fraction volumique $\varphi_s = 10^{-4}$, sédimentant dans un mélange eau/glycérol 75/25(%V) à $T = 20^\circ\text{C}$.

Nous serons amenés à faire des mesures de vitesses de sédimentation des particules-sondes au sein d'une suspension plus ou moins concentrée de microgels. Ces mesures seront faites parfois à des températures différentes de $T = 20^\circ\text{C}$. Ainsi, comme pour le temps de relaxation τ_0 discuté précédemment, il sera important de normaliser la vitesse de sédimentation par la vitesse dans la limite $\varphi \rightarrow 0$ et à la température équivalente. Connaissant la vitesse $v_{20^\circ\text{C}} \equiv v_0$ des particules-sondes, en négligeant la variation de la masse volumique du solvant (ce qui est fort raisonnable dans la gamme de températures où nous travaillons, $15^\circ\text{C} \lesssim T \lesssim 25^\circ\text{C}$). La vitesse de sédimentation v_0^T dans l'eau à la température T des particules-sondes est donnée par :

$$v_0^T = v_0 \frac{\eta_0}{\eta(T)} \quad (4.28)$$

où η_0 est la viscosité de l'eau à 20°C , v_0 la vitesse de sédimentation des particules dans l'eau à 20°C , $\eta(T)$ est la viscosité de l'eau à la température T (déterminée à partir de tables). Dans la suite on notera $v_0^T \equiv v_0$ afin d'alléger la notation.

An efficient scheme for sampling fast dynamics at a low average data acquisition rate

A Philippe, S Aime, V Roger, R Jelinek, G Prévot, L Berthier and L Cipelletti

Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, France

E-mail: luca.cipelletti@umontpellier.fr

Received 12 October 2015, revised 24 November 2015

Accepted for publication 25 November 2015

Published 25 January 2016



Abstract

We introduce a temporal scheme for data sampling, based on a variable delay between two successive data acquisitions. The scheme is designed so as to reduce the average data flow rate, while still retaining the information on the data evolution on fast time scales. The practical implementation of the scheme is discussed and demonstrated in light scattering and microscopy experiments that probe the dynamics of colloidal suspensions using CMOS or CCD cameras as detectors.

Keywords: data acquisition, image, light scattering, microscopy

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Since the birth of modern science in the sixteenth century, measuring, quantifying and modelling how a system evolves in time has been one of the key challenges for physicists. For condensed matter systems comprising many particles, the time evolution is quantified by comparing system configurations at different times, or by studying the temporal fluctuations of a physical quantity directly related to the particle configuration. An example of the first approach is the particle mean squared displacement, which quantifies the average change of particle positions, as determined, e.g. in optical or confocal microscopy experiments with colloidal particles [1–3]. The second method is exemplified by dynamic light scattering (DLS) [4], which relates the temporal fluctuations of laser light scattered by the sample to its microscopic dynamics.

Both approaches require to sample repeatedly the system over time, which implies the acquisition of a stream of data. Modern scientific apparatuses often produce large amounts of data: this results in high-rate data flow, making data handling challenging. Two-dimensional (2D) detectors such as CMOS cameras illustrate nicely this challenge. Fast cameras that acquire images of several Mbytes at rates often exceeding 1 kHz are now affordable and increasingly popular in many

setups, raising the issue of dealing with data flows of the order of Gbytes per second. Two-dimensional detectors are widely used in optical or confocal microscopy, e.g. in biology [5], in soft matter [2, 3] or in microfluidics applications [6], but also in experiments based on conventional low-magnification imaging, e.g. for granular systems [7] or in fluid dynamics [8]. Moreover, two-dimensional detectors are increasingly replacing point-like detectors in techniques such as fluorescence imaging [9] or in the multispeckle approach [10] to DLS and X-photon correlation spectroscopy [11]. They are also at the heart of recently introduced techniques that combine features of scattering and imaging, such as photon correlation imaging [12, 13] or differential dynamic microscopy [14] and other digital Fourier microscopy techniques [15].

In this paper, we describe a scheme for acquiring data at a low *average* rate, while still preserving the information on the fast dynamics of the system. For the sake of concreteness, we will assume that the data are 2D images and illustrate the scheme with examples from scattering and microscopy experiments; however, we emphasize that the scheme is quite general and may be applied to the acquisition of any kind of data, possibly as a function of variables different from time (e.g. when sampling some sample property over space). Existing acquisition schemes typically consist in sampling the system

at a constant rate or, in a more refined version, at a rate that slowly changes in time to adapt to a possible evolution of the system dynamics [16]. The drawback of this approach is two-fold: firstly, if the dynamics of interest span several order of magnitudes or the system evolution has to be followed over a long time, a very large amount of data has to be acquired and processed. Secondly, the rate at which a detector can acquire data often exceeds the rate at which data can be processed or stored for later processing. This is typically the case of modern cameras, whose acquisition rate may exceed that at which images can be written to a hard disk (HD), sometimes even if state-of-the-art solid state devices or arrays of independent disks (RAID) are used. Under these conditions, one has to reduce the acquisition rate to match the processing or storage rate, thereby not fully exploiting the capabilities of the detector.

The multitau scheme, first proposed in traditional DLS [17] and later extended to multispeckle DLS [18] and microscopy-based microrheology measurements [19, 20], addresses these issues by coarse-graining the data over time. Several coarse-graining levels are implemented in parallel, allowing one to characterize the system evolution via temporal correlation functions (one per coarsening level) that span a large range of time delays with a limited number of channels. This method is particularly well-suited for processing the data on-the-fly, yielding low-noise correlation functions thanks to the massive averaging associated with coarse-graining. However, the rate at which data are acquired and processed decreases with increasing coarse-graining level. This makes it impossible to capture rapid fluctuations of the dynamics at large time delays, as observed, e.g. in the temporally heterogeneous dynamics of many glassy systems [21]. Additionally, the multitau scheme is based on fast, constant-rate data acquisition, which typically makes it impossible to write the data to the HD for later additional processing or for checking purposes. An alternative method could consist in alternating short bursts of fast acquisitions, where the images are transferred to a fast memory storage (e.g. the computer RAM or the on-board memory of the camera or the frame grabber), with long stretches of time where data are acquired at a lower rate and written to the HD. During these long stretches of time, the RAM data acquired in the previous burst should be copied to the HD. The main drawback of such a scheme is the uneven distribution of the fast and slow acquisition phases over time: if the system dynamics are not stationary (e.g. due to aging or dynamical heterogeneity [22]), one misses all changes of the fast dynamics in between two burst phases.

The method introduced in this work addresses these challenges by using a variable-delay acquisition scheme. As it will be shown, the method deliberately under-samples the data with respect to the maximum rate allowed by the detector, so as to limit the data flow rate. However, the scheme is designed so as to interlace the fast and slow acquisition phases, so that the system dynamics is sampled as uniformly as possible in time. The paper is organized as follows: in section 2 we introduce the new acquisition scheme and briefly discuss its

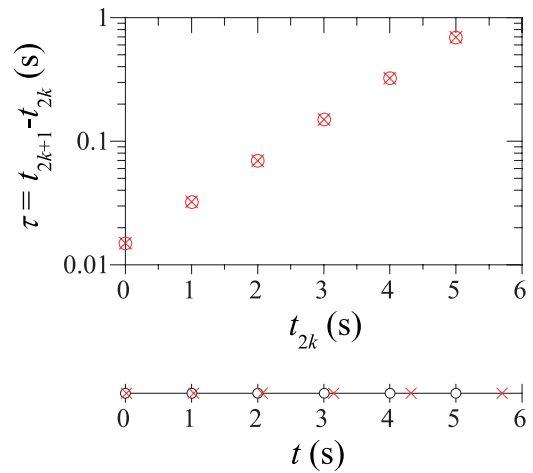


Figure 1. Acquisition scheme for $t_{pp} = 1$ s, $J = 3$, $\tau_{\min} = 0.015$ s. For the sake of clarity, only the first cycle is shown. Bottom: acquisition times. The open circles correspond to the even images, spaced by t_{pp} , the red crosses to the odd images. The cycle contains a total of $2N = 12$ images. Top: time delay between an odd image and the preceding even image, as a function of the acquisition time of the even image.

practical implementation. Section 3 reviews the essential features of the DLS, DDM, and particle tracking methods and provides details on the experimental samples. The results of the light scattering and microscopy experiments are presented and discussed in section 4, which is followed by some brief conclusions (section 5).

2. Acquisition time scheme

The acquisition scheme consists of a sequence of $2N$ images that is repeated cyclically. Each cycle is formed by two interlaced sub-sequences. The even images of the cycle are regularly spaced in time, every t_{pp} seconds (see figure 1 for an example with $t_{pp} = 1$ s). The index pp stands for the time ‘per pairs’ of images. The odd images are taken at a variable time delay τ_k with respect to the preceding even image. The time delay τ_k increases with k as a power law, such that the τ_k ’s are regularly spaced in a logarithmic scale and cover the range between a minimum delay τ_{\min} and t_{pp} :

$$\tau_k = 10^{kJ} \tau_{\min}, \quad (1)$$

with $k = 0, 1, \dots, N - 1$ and J the desired number of time delays per decade. The total number of images per cycle is dictated by the ratio between the time per pair and the minimum delay, and by the number of sub- t_{pp} time delays per decade. From equation (1) and the constraint $\tau_k < t_{pp}$, one finds

$$N = \text{ceil}\left(J \log_{10} \frac{t_{pp}}{\tau_{\min}}\right), \quad (2)$$

where $\text{ceil}(x)$ indicates the smallest integer $\geq x$. Each cycle comprises $2N$ images and lasts $N t_{pp}$; the acquisition times for the images belonging to the $M - th$ cycle are

$$t_m = (M - 1)N t_{pp} + \frac{m}{2} t_{pp} \quad m = 0, 2, 4, \dots, 2N - 2 \quad (3)$$

$$t_m = (M-1)Nt_{pp} + \frac{m-1}{2}t_{pp} + 10^{\frac{m-1}{2J}}\tau_{\min} \quad m = 1, 3, 5, \dots, 2N-1. \quad (4)$$

One may introduce a ‘compression factor’ ξ defined as the number of images that would have been acquired in a cycle with a traditional constant-delay scheme, divided by the number of images acquired over the same period with the variable-delay scheme, assuming the same minimum delay τ_{\min} in both cases. The compression factor is $\xi = (Nt_{pp}\tau_{\min}^{-1})/(2N) = t_{pp}/2\tau_{\min}$, which can be of order 100 or larger.

As an illustration of the scheme, the bottom panel of figure 1 shows the acquisition times for a cycle of $2N = 12$ images. The even images (open circles) are spaced by $t_{pp} = 1$ s; the red crosses indicate the acquisition times for the odd images, each of which is delayed by τ with respect to the preceding image, with $\tau_{\min} = 0.015$ s $\leq \tau < t_{pp}$, and where $J = 3$ logarithmically spaced sub- t_{pp} delays per decade have been used (see top panel).

Usually, τ_{\min} is chosen to be the smallest delay compatible with the camera specifications, i.e. $1/\tau_{\min}$ corresponds to the maximum frame rate. The *average* acquisition rate, however, is $2/t_{pp}$, which can be set to be much lower than the maximum frame rate by choosing $t_{pp} \gg \tau_{\min}$. This allows for enough time for the images to be, e.g. written to a hard disk or processed. In the following, we shall refer to any operation performed on the images after their acquisition as to ‘processing’. In order to decouple the acquisition process (which occurs at a time-varying rate, up to the maximum rate $1/\tau_{\min}$) from the image processing (which needs to be performed at a rate as uniform as possible, in order to cope with the hardware limitations), a buffering scheme must be used. As soon as they are acquired, the images are transferred to a buffer, whose memory space is physically located either in the PC RAM or on the frame grabber board, if available. This transfer is typically very fast and can be easily performed at an instantaneous rate equal to or even faster than the maximum camera frame rate. The buffer is read and emptied progressively by an image processing routine, at an instantaneous rate close to $2/t_{pp}$, the average data acquisition rate. In order to implement this buffering scheme, one should write a software with two separate yet synchronized threads, one for acquiring the images and one for processing them. In the experiments described below, we implement the buffering scheme in two different ways. For the light scattering experiments, the acquisition software is written in Labview FPGA, which has built-in routines for implementing the buffering scheme via a genuine multi-thread mechanism. For the microscopy experiments, we use a simple, single-thread software, where both the image acquisition and the image processing routines are called from the same loop, but the image processing routine is skipped when images have to be acquired rapidly (e.g. when the delay between consecutive images is equal to or slightly larger than τ_{\min}), while it is called repeatedly to empty the buffer when enough time is available before the next image acquisition. A code snippet in Python illustrating this procedure is provided as Supplementary Data.

3. Materials and methods

3.1. Multispeckle dynamic light scattering

Dynamic light scattering [4] experiments are performed using a setup similar to that described in [23]. The sample is placed in a temperature-controlled copper holder and is illuminated by a laser beam with in-vacuo wavelength $\lambda = 532.5$ nm. The scattered light is detected simultaneously by up to four CCD cameras (Pulnix TM-6740GE-w, images cropped to 640×160 pixels), placed at scattering angles in the range $15 \text{ deg} \leq \theta \leq 75 \text{ deg}$. For each CCD, the intensity correlation function $g_2(\tau) - 1$ is calculated from a time series of images of the scattered light using the multispeckle [10] scheme:

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t, \tau) \rangle_t, \quad (5)$$

where the time average is performed on the two-time degree of correlation [24]

$$c_I(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t)I_p(t+\tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t+\tau) \rangle_p} - 1. \quad (6)$$

Here, $I_p(t)$ is the intensity of the p -th pixel at time t and $\langle \dots \rangle_p$ indicates an average over all CCD pixels, which are associated to a small solid angle centered around θ . The purpose of the time average of equation (5) is to reduce the experimental noise; it is performed over the full duration of the experiment for stationary samples, or over a short time window of duration t_{exp} for samples whose dynamics evolve in time. When averaging over time, care has to be taken in order to extract from the variable-delay image sequence the appropriate pairs of images separated by a given time lag. The software provided as Supplemental Data illustrates how this can be accomplished. The images are acquired and saved to hard disks using the scheme of section 2; they are then processed off-line to calculate $g_2 - 1$ according to equations (5) and (6), correcting for the CCD electronic noise and the uneven sample illumination as detailed in [24]. The CCD cameras are triggered by a TTL signal, issued from a PICDEM 2 Plus card (by Microchip Technology Inc.) programmed using in-house C code, or by a National Instrument CompactRIO-9076 card with two TTL output C Ni-9402 modules, controlled via a custom Labview FPGA code.

Dynamic light scattering data are analyzed using the usual DLS formalism for Brownian particles. For a suspension of identical, non-interacting spherical particles, $g_2 - 1$ decays at a rate dictated by the particle diffusion coefficient D and the scattering vector q [4]:

$$g_2(\tau) - 1 = \exp(-2q^2D\tau), \quad (7)$$

with $q = 4\pi n\lambda^{-1} \sin \theta/2$ and n the solvent refractive index. In section 4 we will present data for melamine particles with diameter $2a = 1.14 \mu\text{m}$ (Microparticles GmbH), suspended at a volume fraction $\varphi = 6 \times 10^{-5}$ in a 2/98 w/w water/glycerol mixture, with viscosity $\eta = 290 \text{ mPa s}^{-1}$ at temperature $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, and for a suspension of PNIPAM microgels, synthesized following [25], for which the volume fraction, as calculated according to the definition of [26], is $\varphi = 0.97$ at

$T = 20$ °C. The microgel radius (and thus φ) changes with temperature [25], a property that we will exploit to illustrate the data acquisition scheme for a system with non-stationary dynamics.

3.2. Microscopy

Two series of images of colloidal suspensions were taken under an optical microscope (Leica DM IRB), using the variable delay scheme of section 2 implemented via the single-thread version of the image acquisition software. The images are taken with a CMOS camera (Basler acA2000-340 km, image format 2048×1088 pixels) using a 10x objective, such that one pixel corresponds to $0.55 \mu\text{m}$ in the sample. In the first series, we study a suspension of small particles (SP in the following), comprising polystyrene spheres of radius $a = 105 \text{ nm}$ (Microparticles GmbH), diluted to 2.5×10^{-3} w/w in a 1 : 1 v/v mixture of H_2O and D_2O that matches the density of polystyrene. The second suspension (large particles, LP) contains polystyrene particles with $2a = 1.2 \mu\text{m}$ (Invitrogen Molecular Probes), suspended at a weight fraction 0.005% in the same solvent as the SP. Data for the SP have been analyzed by DDM, while the dynamics of the LP have been quantified by both DDM and particle tracking.

3.2.1. Differential dynamic microscopy. Differential Dynamic Microscopy is a recently introduced technique that combines features of both microscopy and scattering [14, 15]. The dynamics are quantified by a correlation function similar to $g_2(\tau) - 1$ introduced above for DLS (see equation (5)), rather by tracking the motion of individual particles. The analysis is performed on $\tilde{S}(\mathbf{q}, t)$, the Fourier transform of the 2D signal $S(\mathbf{x}, t)$ recorded by the camera, where \mathbf{x} is the coordinate of an image point, and where the q vector has components $q_{x,y} = 2\pi n_{x,y}/(N_{x,y}l_p)$, with $0 \leq n_{x,y} \leq N_{x,y}$ and l_p and $N_{x,y}$ the pixel size in the sample and the number of pixels of the field of view along the x and y directions, respectively. For the sake of simplicity and efficiency, the images are cropped to a square format $N_x = N_y = 1024$ pixels. The quantity of interest is

$$c_{\text{DDM}}(q, t, \tau) = 1 - \frac{\langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t) - \tilde{S}(\mathbf{q}, t + \tau)|^2 \rangle_{\mathbf{q}}}{\langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle_{\mathbf{q}} + \langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t + \tau)|^2 \rangle_{\mathbf{q}}}, \quad (8)$$

with $\langle \cdot \cdot \rangle$ an azimuthal average over \mathbf{q} vectors with the same magnitude. Equation (8) is the degree of correlation corresponding to the structure function normally used in DDM [15], except for the normalization factor. Note that while the contribution of static optical noise (due e.g. to dust on the microscope optics or the CMOS sensor) cancels out in the numerator of the last term of the rhs of (8), it does not vanish in the denominator. As a consequence, the degree of correlation does not fully decay to 0 at large τ , when the scatterers' configuration is completely renewed, but rather to a finite baseline. The optical noise varies with q ; accordingly, the baseline amplitude is q dependent. It is smallest ($\approx 10^{-2}$) at intermediate q vectors and increases both at larger q (up to

a level of ≈ 0.3) and at small q , reaching 0.9999 at the smallest probed scattering vectors. In the following, when presenting DDM data we subtract off the baseline and renormalize the correlation function such that $c_{\text{DDM}}(\tau \rightarrow 0) = 1$. As for the DLS data, the DDM two-times degree of correlation, equation (8), is averaged over an appropriate time interval to obtain the DDM intensity correlation function

$$g_{2,\text{DDM}}(\tau) - 1 = \langle c_{\text{DDM}}(q, t, \tau) \rangle_t^2, \quad (9)$$

where the rhs is squared since c_{DDM} corresponds to a field correlation function [15], rather than to an intensity correlation function.

3.2.2. Far-field differential dynamic microscopy. The traditional DDM correlation function, equation (8), is sensitive to any global drift of the sample. A collective drift often arises as a consequence of an artifact; for example, for our Brownian samples a spurious drift motion is sometimes observed, most likely due to convection induced by the sample illumination. It is therefore interesting to use a DDM correlation function that is insensitive to drift. A simple choice inspired by light scattering and proposed by Buzzaccaro *et al* [27] is

$$c_{\text{FF-DDM}}(q, t, \tau) = \frac{\langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t)\tilde{S}(\mathbf{q}, t + \tau)|^2 \rangle_{\mathbf{q}}}{\langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle_{\mathbf{q}} \langle |\tilde{S}(\mathbf{q}, t + \tau)|^2 \rangle_{\mathbf{q}}} - 1 \quad (10)$$

and the associated time-averaged function

$$g_{2,\text{FF-DDM}}(\tau) - 1 = \langle c_{\text{FF-DDM}}(q, t, \tau) \rangle_t. \quad (11)$$

The subscript FF-DDM stands for far-field DDM, since in equation (10) the correlation function is calculated on the square of the Fourier transform of S , which corresponds to the far-field intensity distribution that would be observed in a light scattering experiment. The expression above is independent of the phase of \tilde{S} : this makes it insensitive to any global drift, except for the decorrelation arising from the fact that, due to drift, some particles may leave the field of view and be replaced by incoming particles, whose position will in general be totally uncorrelated with respect to that of the scatterers leaving the field of view. This loss of correlation is of course negligible if the drift is much smaller with respect to the field of view, which is the case in our experiments. Finally, we note that optical noise affects the FF-DDM degree of correlation, similarly to the case of the quantity introduced in equation (8). We therefore subtract off the data the large- τ baseline, whose amplitude is comparable to that discussed above for DDM.

3.2.3. Particle tracking. The series of microscope images acquired for the large colloids was also analyzed by tracking the motion of the particles, in order to extract the mean square displacement from real-space measurements. The Python trackpy package [28] was used; by applying filters on the particle shape and size, particles out of focus were rejected. All particle trajectories lasting less than 50 s (because the particles left the field of view or the focal plane) were discarded.

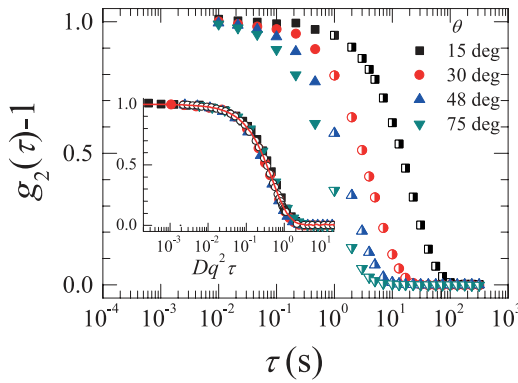


Figure 2. Main plot: intensity correlation functions measured simultaneously at four scattering angles θ by multispeckle DLS, for a diluted suspension of melamine particles with diameter $2a = 1.14 \mu\text{m}$. The solid symbols are the sub- t_{pp} delays, the semi-filled symbols are integer multiples of t_{pp} . For the latter, $g_2 - 1$ is plotted only for selected delays, to avoid overcrowding the plot. Inset: $g_2 - 1$ versus time rescaled by Dq^2 for the same data as in the main figure (same symbols), and for a diluted suspension of melamine particles with $2a = 1.6 \mu\text{m}$ (open circles). The line is $g_2 - 1$ for the $1.6 \mu\text{m}$ particles as measured by conventional DLS, under the same conditions as for the multispeckle experiment. See the text for the details on the acquisition scheme used in the multispeckle measurements.

For each τ , the 2D mean squared displacement is obtained by averaging over at least $N_t \sim 1000$ trajectories:

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \left\langle N_t^{-1} \sum_{i=1}^{N_t} [\Delta x_i^2(t, \tau) + \Delta y_i^2(t, \tau)] \right\rangle, \quad (12)$$

with $\Delta x_i(t, \tau)$, $\Delta y_i(t, \tau)$ the x and y components of the particle displacement between times t and $t + \tau$ for the i -th trajectory. When calculating $\langle \Delta r^2 \rangle$, we reject the contribution of drift motion: for each pairs of frames, the average particle displacement is subtracted off, so that $\sum_{i=1}^{N_t} \Delta x_i = \sum_{i=1}^{N_t} \Delta y_i = 0$.

4. Results and discussion

Figure 2 illustrates an application of the variable-delay acquisition scheme to a DLS experiment. The intensity correlation functions have been obtained from data collected simultaneously at scattering angles $\theta = 15, 30, 48$, and 75 deg, for a diluted suspension of melamine particles. At each angle, 960 images have been acquired using the following parameters: $t_{pp} = 1$ s, $\tau_{\min} = 10^{-2}$ s and $J = 3$ points per decade. The resulting average data acquisition rate is 8×10^5 bytes s^{-1} , a factor $\xi = 50$ less than what it would have been by acquiring the images at a constant rate $\tau_{\min}^{-1} = 100$ Hz. The solid symbols correspond to sub- t_{pp} delays that are obtained from pairs of consecutive even and odd images. The semi-filled symbols correspond to integer multiples of t_{pp} : they are obtained from pairs of even images. (Only some selected time delays multiple of t_{pp} are shown in figure 2). The inset of figure 2 shows the same data as in the main figure, re-plotted versus the scaled time $Dq^2 \tau$. The open circles are additional data for a diluted suspension of melamine particles with $2a = 1.6 \mu\text{m}$, also acquired using the variable-delay scheme. All data collapse

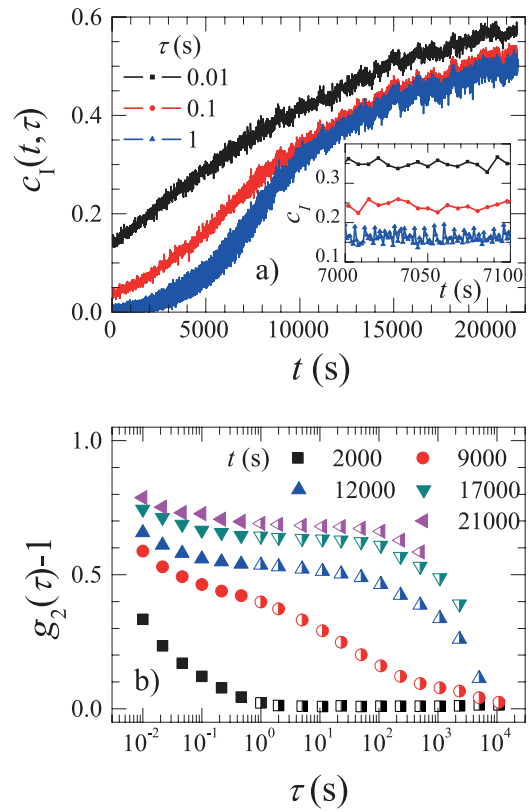


Figure 3. a): time evolution of the degree of correlation c_l , equation (6), for 3 selected delays, as indicated by the label. Data are obtained from multispeckle DLS measurements at $\theta = 46$ deg for a suspension of PNiPAM microgels whose volume fraction slowly increases during the measurements (see text for details). Inset: zoom of the data showing that the dynamics are stationary over a short t interval. b): $g_2 - 1$ obtained by averaging $c_l(t, \tau)$ over a time window of 100 s, for various starting times after the beginning of the experiment, as indicated by the label. Filled and semi-solid symbols correspond to sub- t_{pp} and integer multiples of t_{pp} , respectively. For the latter, $g_2 - 1$ is plotted only for selected delays.

on a master curve that follows the correlation function measured for the $1.6 \mu\text{m}$ melamine beads with a commercial DLS apparatus (Brookhaven AT2000, red line). Since any deviation from the prescribed temporal acquisition scheme would result in an artifactual change of $g_2 - 1$, the collapse shown in the inset of figure 2 demonstrates that the variable-delay acquisition and buffering scheme works correctly.

One advantage of the scheme proposed in this work is to cover a wide range of delay times without alternating between series of images taken at a fast and slow rate, which makes it suitable for system whose dynamics evolve in time. An example is given in figure 3, where we show data obtained by multispeckle DLS for a suspension of thermosensitive PNiPAM microgels. The acquisition parameters used in this experiment are the same as for those in figure 2. Figure 3(a) shows the time evolution of the degree of correlation $c_l(t, \tau)$ for three time delays τ , as shown by the label. As a general trend, c_l increases with time, a behavior typical of systems whose dynamics slow down [24]. Here, the slowing down of the dynamics is due to a change of the volume fraction: throughout the experiment, T decreases at a constant rate $\dot{T} \approx 3.7 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$,

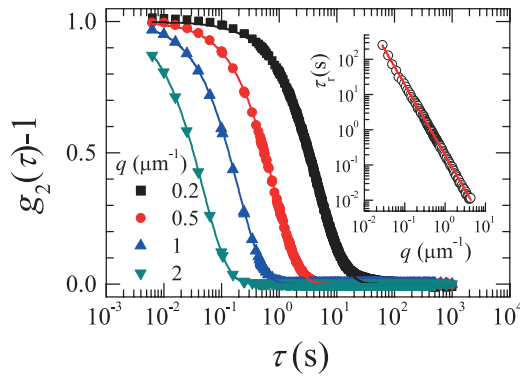


Figure 4. Representative correlation functions obtained by differential dynamic microscopy for the SP sample. The data (symbols) are labelled by the corresponding scattering vector, the lines are exponential fits to the decay of $g_2 - 1$. The amplitude of the baseline that has been subtracted (from the smallest to the largest q) is 0.848, 0.037, 0.015, 0.071. Inset: relaxation time extracted from the fits, as a function of q . The line is a power law fit to the data, yielding an exponent -2.01 ± 0.01 .

which results in a growth of the microgel size and thus of their volume fraction, from $\varphi \approx 0.65$ at $t = 0$ to $\varphi \approx 0.97$ at $t = 21\,000$ s. Thanks to the variable delay scheme, it is possible to follow the evolution of the dynamics with a good temporal resolution: for the two sub- t_{pp} delays shown in figure 3(a), $c_I(t, \tau)$ can be calculated once per cycle (every 6 s), while for $\tau = 1$ s data are available every $t_{pp} = 1$ s. Such detailed information is useful since any local deviation with respect to the general trend may reveal an experimental problem, or simply because the rate of change of the dynamics may not be known beforehand, thus making it impossible to optimize the acquisition parameters *a priori*. Detailed knowledge of the time evolution of c_I provides also guidance for choosing the time window t_{exp} over which the data may be averaged in order to calculate $g_2 - 1$. Figure 3(a) shows that the growth of c_I is steepest around $t = 7000$ s. Accordingly, t_{exp} should be small enough for c_I not to change significantly in the worst-case scenario, i.e. for $\tau = 1$ s and around $t = 7000$ s. The inset of figure 3(a) shows that $t_{exp} = 100$ s satisfies this criterion: we therefore average c_I over such a time window in order to reduce the experimental noise without losing information on the evolution of the dynamics. Figure 3(b) shows $g_2 - 1$ thus obtained for selected values of t . As t grows, the volume fraction of the suspension increases due to the swelling of the microgels and the decay of $g_2 - 1$ shifts to longer times, while the shape of the correlation function changes from a single mode relaxation to a two-step decay, a behavior typical of dense colloidal suspensions [29]. These changes are very well captured by using the variable-delay scheme, which allows to measure efficiently $g_2 - 1$ over 6 orders of magnitude in τ .

As an example of the variable-delay scheme applied to microscopy experiment, figure 4 shows representative correlation functions obtained by conventional DDM for the SP sample. The experimental parameters are $t_{pp} = 0.5$ s, $\tau_{min} = 4 \times 10^{-3}$ s and $J = 5$ points per decade, corresponding to a compression factor $\xi = 62.5$. The data are very well fitted by an exponential decay, $g_2(\tau) - 1 = \exp(-\tau/\tau_r)$ (lines). The inset shows the relaxation time τ_r extracted from the fit as

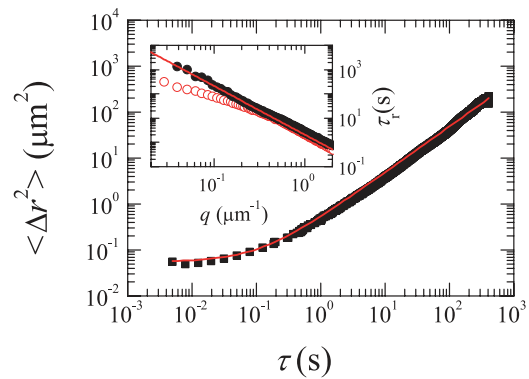


Figure 5. Mean squared displacement for the LP sample, calculated from the particle trajectories obtained by video microscopy. The deviation from a linear behavior at small τ is due to the noise of the tracking algorithm. Inset: Relaxation time versus q issued from a conventional DDM (open symbols) or far field-DDM analysis of the same series of images as in the main panel. The line is the expected behavior for Brownian particles with the same D as in the main panel.

a function of q vector. The line is a power law fit to $\tau_r(q)$, yielding an exponent -2.01 ± 0.01 , fully consistent with the q^{-2} scaling expected for a diffusive process [4]. Both the shape of $g_2 - 1$ and the q dependence of the relaxation time are in excellent agreement with those expected for Brownian particles: this demonstrates that the variable-delay scheme works correctly and that the simple single-thread implementation used here is a viable alternative to a more complex multi-thread acquisition software.

For the SP sample, the particles are too small to be directly visualized by microscopy: accordingly, direct space techniques cannot be applied to them. By contrast, the data for the LP sample can be analyzed both by tracking the particle trajectories and by DDM. The main plot of figure 5 shows $\langle \Delta r^2 \rangle$ obtained by tracking the particles in a series of images taken with the variable-delay method, with parameters $t_{pp} = 0.5$ s, $\tau_{min} = 5 \times 10^{-3}$ s and $J = 5$ points per decade. At large τ , $\langle \Delta r^2 \rangle$ scales with τ , as expected for Brownian motion, whereas at low τ the mean square displacement tends to a constant value. This behavior is due to the uncertainty in the particle position as determined by the tracking algorithm [1]. To account for the tracking errors, we fit the data with the affine law $\langle \Delta r^2 \rangle = 4Dt + 4\varepsilon^2$, where ε is the rms tracking error on each coordinate and the first term on the rhs accounts for 2D diffusive motion. As shown by the red line, the data are very well fitted by this expression, with $D = 0.122 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ and an error $\varepsilon = 0.12 \mu\text{m}$ (corresponding to 0.2 pixel) comparable to that typically achievable by low-magnification optical microscopy [2]. The inset of figure 5 shows the results of a DDM analysis of the same series of images. At large q , the relaxation time obtained from an exponential fit of the conventional DDM correlation function, (equations (8) and (9), open red circles), follows the expected q^{-2} scaling. However, at small q τ_r strongly deviates from this behavior, since the relaxation time is increasingly lower than expected as q decreases. A plausible explanation of these observations is that the particles undergo collective drift motion, in addition to Brownian diffusion. A possible source of drift is convective

motion triggered by heating due to sample illumination. Note that collective drift is corrected for by the particle tracking algorithm (see section 3.2.3). This explains why no deviations from diffusive motion are observed in the main plot at large values of $\langle \Delta r^2 \rangle$, which correspond to the small q regime of the inset. We apply the FF-DDM algorithm, equations (10) and (11), to the same series of images: the relaxation time thus obtained (solid black circles in the inset of figure 5 follows the expected diffusive behavior, with no roll-off at small q . Moreover, the data are in good agreement with the red line, which shows the behavior expected for diffusive motion with the same diffusion coefficient as that obtained from the fit of $\langle \Delta r^2 \rangle$. We thus conclude that the variable-delay scheme once again works correctly and that the far-field DDM method is effective in suppressing spurious contributions due to a global drift of the particles.

5. Conclusions

We have introduced a variable-delay temporal scheme that allows data to be acquired at a low average rate, while still sampling the dynamics over a wide range of characteristic times, including times much shorter than the inverse average acquisition rate. This scheme has been demonstrated in light scattering and microscopy experiments on colloidal suspensions, where the setups comprise one or more CCD or CMOS cameras that generate large data flows. In analyzing the microscopy data, we have validated far-field DDM, a variant [27] of the recently introduced DDM method, which allows one to reject the contribution of a global drift to the measured dynamics, e.g. as due to convective motion, slight sample evaporation, or setup vibrations.

Since the acquisition scheme proposed in this paper under-samples the system, it leads in principle to poorer average than that theoretically achievable if data were acquired at the maximum rate. However, this loss of information is more than offset by the ease of coping with a reduced average data flow rate. This is a valuable feature when large amounts of data are generated, as for the 2D detectors in our DLS and microscopy experiments. Another potential application is the processing of relatively small data streams, but with low-cost, low-performance hardware, e.g. based on an Arduino card and a single-board computer such as the Raspberry Pi, or a mobile app run on a smartphone. Setups based on similar hardware are now seen as a valuable alternative to more costly, traditional instruments, e.g. for educational purposes or for developing countries [30].

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from CNES, the French ANR (project FAPRES) and from the European Research Council under the European Union's

Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013)/ERC Grant Agreement No. 306845. We thank Y Nagazi and E. Tamborini for help in the experiments, and R Cerbino, M Alaimo and F Giavazzi for enlightening discussions on DDM.

References

- [1] Crocker J C and Grier D G 1996 *J. Colloid Interface Sci.* **179** 298–310
- [2] Elliot M S and Poon W C 2001 *Adv. Colloid Interface Sci.* **92** 133–194
- [3] Prasad V, Semwogerere D and Weeks E R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 113102
- [4] Berne B J and Pecora R 1976 *Dynamic Light Scattering* (New York: Wiley)
- [5] Kherlopian A R, Song T, Duan Q, Neimark M A, Po M J, Gohagan J K and Laine A F 2008 *BMC Syst. Biol.* **2** 74
- [6] Wereley S T and Meinhart C D 2010 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **42** 557–76
- [7] Kudrolli A 2004 *Reports Prog. Phys.* **67** 209–47
- [8] Adrian R J 2005 *Exp. Fluids* **39** 159–69
- [9] Cubeddu R, Comelli R, D'Andrea C, Taroni P and Valentini G 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 61–76
- [10] Kirsch S, Frenz V, Schartl W, Bartsch E and Sillescu H 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1758–61
- [11] Leheny R L 2012 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17** 3–12
- [12] Duri A, Sessoms D A, Trappe V and Cipelletti L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 85702–4
- [13] Cipelletti L, Brambilla G, Maccarrone S and Caroff S 2013 *Opt. Express* **21** 22353–66
- [14] Cerbino R and Trappe V 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 188102
- [15] Giavazzi F and Cerbino R 2014 *J. Opt.* **16** 083001
- [16] Brunel L, Brun A, Snabre P and Cipelletti L 2007 *Opt. Express* **15** 15250–9
- [17] Schatzel K 1993 *Dynamic Light Scattering* ed W Brown (Oxford: Clarendon) pp 652–720
- [18] Cipelletti L and Weitz D A 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 3214
- [19] Yanagishima T, Frenkel D, Kotar J and Eiser E 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 194118
- [20] Evans R M L, Tassieri M, Auhl D and Waigh T A 2009 *Phys. Rev. E* **80** 012501
- [21] Berthier L, Biroli G, Bouchaud J P, Cipelletti L and van Saarloos W 2011 *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media* (Oxford: Oxford University Press)
- [22] Cipelletti L and Ramos L 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R253–85
- [23] El Masri D, Pierno M, Berthier L and Cipelletti L 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 3543–9
- [24] Duri A, Bissig H, Trappe V and Cipelletti L 2005 *Phys. Rev. E* **72** 051401
- [25] Senff H and Richtering W 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1705–11
- [26] Truzzolillo D, Roger V, Dupas C, Mora S and Cipelletti L 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 194103
- [27] Buzzaccaro S, Alaimo M D, Secchi E and Piazza R 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 194120
- [28] Allan D, Caswell T A, Keim N, Boulogne F, Perry R W and Uieda L 2014 Trackpy vo.2.40 (<http://github.com/soft-matter/trackpy> doi:10.5281/zenodo.12255)
- [29] Hunter G L and Weeks E R 2011 *Rep. Prog. Phys.* **75** 066501
- [30] Kelley C D, Krolick A, Brunner L, Burklund A, Kahn D, Ball W P and Weber-Shirk M 2014 *Sensors* **14** 7142–55

A new robust estimator of polydispersity from dynamic light scattering data

Valentin Roger,[†] Hervé Cottet,[‡] and Luca Cipelletti^{*,†}

[†]*Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France*

[‡]*Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), UMR 5247 CNRS, Université de Montpellier, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 34095 Montpellier, France*

E-mail: luca.cipelletti@umontpellier.fr

Abstract

We introduce a new estimator of particle size polydispersity for dynamic light scattering data, which quantifies the relative width of the intensity-weighted distribution of diffusion coefficients. Simulated dynamic light scattering data are analyzed in order to: i) compare the accuracy and precision of the new polydispersity indicator to polydispersity measurements from standard cumulant and moment analysis (MA) fits; ii) establish for each method the optimum data range for fitting. While MA is preferable at low polydispersity, the new estimator is the most accurate and precise one at intermediate and large polydispersity. Finally, we successfully apply the method proposed here to real data from colloidal particles, microgels and polymer solutions.

Introduction

Dynamic Light Scattering (DLS) is a popular technique for particle sizing.¹ The method is based on the measurement of the (size-dependent) diffusion coefficient D of particles suspended in a solvent and undergoing Brownian motion. It is routinely applied to characterize colloidal particles, emulsion drops, polymers, microgels, and surfactant aggregates (micelles), among others. Currently, there is a

strong interest in determining not only the average diffusion coefficient (or average particle size \overline{R}), but also the distribution of D or R , e.g. in response to new regulations on nano-objects both in the US and in Europe. While methods are available to retrieve the full probability distribution function (PDF) of D ,² they are based on an inverse Laplace transformation that is notoriously delicate to implement and very sensitive to data noise. A simpler approach is the cumulant method,³ that quantifies sample polydispersity via the polydispersity index (PI) σ^2 , the square of the standard deviation σ_D of the (intensity-weighted) PDF of D normalized by the average diffusion coefficient.

Unfortunately, the cumulant method comes with some limitations. It is based on approximations that only hold for distributions of D with small polydispersity, and for the initial decay of the correlation function measured by DLS. Accordingly, it requires care in the choice of the fitting interval and the range of systems to which it can be applied is limited.⁴ A variant of the method, proposed by B. Frisken,⁵ is more robust. However, a very recent investigation of simulated DLS data has shown that the PI obtained both via the traditional cumulant analysis and that proposed in⁵ increasingly departs from the true value as σ_D increases.⁶

In this article, we introduce a new polydispersity index β^2 , based on the comparison be-

tween the arithmetic and the harmonic mean of D . We analyze both computer-generated and real DLS data, showing that β^2 performs equally well over a large range of polydispersity, $0.15 \leq \sigma_D \leq 2.5$, and is significantly more accurate and precise than σ^2 for polydisperse samples, $\sigma_D > 0.6$. Finally, we provide a simple physical interpretation of β^2 as the variance of an “equivalent” log-normal D distribution,⁷ indicative of the actual PDF.

Theory

In a DLS experiment, one measures the temporal autocorrelation of the scattered intensity:

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(q, t')I(q, t' + t) \rangle}{\langle I(q, t') \rangle^2}, \quad (1)$$

where $I(q, t')$ is the scattered intensity measured at a scattering vector $q = 4\pi n_r \lambda^{-1} \sin(\theta/2)$, with n_r the solvent refractive index, λ the in-vacuo wave length of the laser source, θ the scattering angle, and where $\langle \dots \rangle$ indicates an average over the duration T_{exp} of the experiment. Theoretical modelling involves the autocorrelation function of the electric field E , $g_1(q, t) = \langle E(q, t')E^*(q, t' + t) \rangle / \langle I \rangle$, which is related to g_2 by the Siegert relation¹

$$g_2(q, t) - 1 = Ag_1^2(q, t), \quad (2)$$

with $A \leq 1$ an instrumental constant.¹ For a suspension of identical, non-interacting Brownian spheres, g_1 decays exponentially:

$$g_1(q, t) = \exp(-q^2 Dt). \quad (3)$$

Particle sizing is performed by extracting D from a fit of g_2 and by applying the Stokes-Einstein relation

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (4)$$

with k_B Boltzmann’s constant, T the absolute temperature, η the solvent viscosity and R_h the desired particle hydrodynamic radius.

For polydisperse samples, Eq. 3 is generalized

to

$$g_1(q, t) = \int_0^\infty P(q, D) \exp(-q^2 Dt) dD, \quad (5)$$

with $P(q, D)$ the intensity-weighted probability distribution function of the diffusion coefficient:

$$P(q, D) = \frac{I(q, D)N(D)}{\int_0^\infty I(q, D)N(D)dD}, \quad (6)$$

where $N(D)dD$ and $I(q, D)$ are the number density and the scattered intensity of particles with diffusion coefficient between D and $D + dD$, respectively. Note that while $N(D)$ is an intrinsic sample property, $P(q, D)$ also depends on the scattering vector, because the DLS signal is sensitive to the scattered intensity I , which in turn depends both on particle size (and hence D) and q . To simplify the notation, in the following we will drop the explicit dependence on q of the PDF of D .

Cumulant and moment analysis

Classic cumulant analysis

We briefly review here the classic cumulant method,³ denoted by CC in the following. For polydisperse samples, deviations with respect to the single exponential decay of Eq. 3 are accounted for by expanding $\ln(g_2 - 1)$ in powers of t up to order n :

$$\ln [g_2(q, t) - 1] = \ln A + 2 \left[-\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 + \dots + \frac{(-1)^n \Gamma_n}{n!} t^n \right], \quad (7)$$

where the Γ_n are related to the central moments of the PDF of Dq^2 .³ In particular, the first and second cumulants read

$$\Gamma_1 = \overline{D}q^2 \quad (8)$$

$$\Gamma_2 = \frac{\overline{D^2} - \overline{D}^2}{\overline{D}^2} \Gamma_1^2, \quad (9)$$

where we denote by $\overline{D^n} = \int_0^\infty D^n P(D)dD$ the n -th moment of the intensity-weighted PDF of D . The polydispersity index is defined as $\sigma^2 = \Gamma_2/\Gamma_1^2$; typical values range from below 0.05² for

very monodisperse colloidal particles to unity or above for polydisperse samples.

Moment analysis

A variant of the cumulant method has been proposed by B. Frisken,⁵ who pointed out that the derivation of Eq. 7 involves an unnecessary approximation. In what we shall refer to as the moment-based analysis⁸ (MA in the following), the correlation function is fitted by

$$g_2(q, t) = B + A \exp(-2\Gamma_1 t) \left[1 + \frac{\mu_2}{2!} t^2 + \dots + \frac{(-1)^n \mu_n}{n!} t^n \right]^2, \quad (10)$$

where $\mu_2 = \Gamma_2$ and where μ_n is the n -th moment about the mean of the distribution of Dq^2 . Note that Eq. 10 is non-linear in the fitting parameters. Consequently, the outcome of the fit is not unique and may namely depend on the initial values of the fitting parameters and the fitting algorithm. This drawback is offset by two remarkable features of the MA: the optimum fitting range is larger than in CC and the base line B is treated as a fit parameter, thus allowing one to account for the slight deviations from $B = 1$ that are sometimes observed in experiments.

Whatever fitting function is chosen (CC or MA), one obtains from the fit Γ_1 and Γ_2 (and possibly higher order terms) and calculates \overline{D} and σ^2 using Eqs. 8 and 9. This procedure is very robust concerning Γ_1 and thus \overline{D} , whereas the value of σ^2 is much more sensitive to data noise, to the choice of the fitting interval, and to the width of $P(D)$ ⁶.

A new polydispersity index

To overcome these difficulties, we propose a new, robust polydispersity index, inspired by a recent work on the analysis of Taylor dispersion data.⁹ The method is based on the comparison between the arithmetic mean \overline{D} , issued from a cumulant fit, and the harmonic mean of D , $D_{hm} = \left(\overline{D^{-1}}\right)^{-1}$. Since the two averages

probe different moments of $P(D)$, they will coincide for perfectly monodisperse samples, but will in general increasingly differ as the sample polydispersity increases. The harmonic mean is easily obtained by integrating the area under g_1 :

$$\begin{aligned} \tau_{g_1} &= \int_0^\infty g_1(q, t) dt \\ &= \int_0^\infty \left[\int_0^\infty P(D) e^{-q^2 D t} dD \right] dt \quad (11) \\ &= q^{-2} \overline{D^{-1}}, \end{aligned}$$

where we have used Eq. 5 and where the last equality follows by swapping the two integrals and by writing the harmonic mean in terms of the moment of order $n = -1$ of $P(D)$. Implementing Eq. 11 in experiments, where data are only available over a finite t range and are noisy, requires some caution. A simple and efficient way is to evaluate τ_{g_1} from

$$\begin{aligned} \tau_{g_1} &= \int_0^{\tau_{cut}} g_1(q, t) dt + \int_{\tau_{cut}}^\infty \sqrt{A' \exp[-(t/\tau_c)^p]} dt, \quad (12) \end{aligned}$$

where the experimental data are integrated numerically up to a cutoff τ_{cut} , beyond which the integral is performed on a stretched exponential fit to the tail of the (normalized) g_2 . Details are given in the Supporting Information.

The left-hand side of Eqs. 11 and 12, τ_{g_1} , has dimensions of time, and is routinely used as a way to quantify the average decay time of a correlation function, independently of its shape, e.g. in the literature on the glass transition. However, to the best of our knowledge the difference between τ_{g_1} and the relaxation time Γ_1^{-1} issued from a cumulant fit has never been used to quantify polydispersity. To this end, we introduce a new polydispersity index β^2 defined by

$$\beta^2 = \ln(\overline{D} D_{hm}^{-1}) = \ln(\Gamma_1 \tau_{g_1}). \quad (13)$$

Note that, contrary to the usual PI σ^2 , β^2 does not contain Γ_2 , the coefficient of the second-order term in the Taylor expansion of g_1 . Since higher-order terms are more sensitive to noise, β^2 is more robust than σ^2 , as we shall show

it in the following. The definition of Eq. 13 is chosen such that β^2 has a direct physical interpretation if the intensity-weighted PDF of D is log-normal:⁷

$$P(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}\beta} \exp\left[-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\beta^2}\right]. \quad (14)$$

As seen in Eq. 14, in this case the PI β^2 is the variance of $\ln D$, which is simply related to the PI σ^2 by $\sigma^2 = e^{\beta^2} - 1$.⁷ More generally, for any narrow distribution one can show that $\beta^2 \approx \sigma^2$. The so-called location parameter of the log-normal distribution, μ in Eq. 14, may be expressed as a function of the arithmetic and harmonic means of D :

$$\mu = \ln \sqrt{\bar{D}D_{hm}}. \quad (15)$$

We emphasize that, whatever the actual shape of $P(D)$, one can always use Eqs. 13 and 15 to calculate the two parameters β^2 and μ . Equation 14 may then be used to determine an “equivalent log-normal” PDF of D , e.g. a log-normal distribution that has the same β^2 and μ as the actual one. Although in general this equivalent log-normal PDF is different from the actual one, it provides a useful way to appreciate graphically the typical size distribution of real samples. Finally, we note that for $\sigma_D < 1$ the shape of a log-normal distribution is close to a Schulz distribution, often used to model polydisperse samples.⁶

Simulation of intensity correlation functions

In order to determine the optimum fitting range and to test the robustness of the new polydispersity index β^2 , we simulate DLS intensity correlation functions starting from a known PDF, so that the theoretical value of all relevant quantities (Γ_1 , σ^2 , and β^2) can be calculated exactly and compared to the results of the data analysis. We first generate g_1 for a set of N_t time delays $\{t_k\}_{k=1,\dots,N_t}$ corresponding to those

of a typical correlator,¹⁰ using

$$g_{1,k}(q) = \int_0^\infty P(D) \exp(-q^2 D \tau_k) dD + \varepsilon_k; \quad (16)$$

the desired intensity correlation function is then obtained from g_1 and the Siegert relation, Eq. 2. We have tested various forms of $P(D)$, both monomodal and bimodal. In the following, we report results for a log-normal PDF (Eq. 14), for various choices of the relative standard deviation σ_D of the distribution (see Supporting Information). Note that a noise term $\varepsilon_k = \varepsilon(t_k)$ is added to the r.h.s. of Eq. 16 to simulate realistic data. The dependence of the noise term on time delay t has been discussed in the literature, see e.g.,¹¹ based on the statistics of photon counting. Alternatively, it has been assumed that the relative noise on g_2 is independent of t .⁶ However, we find that these choices don’t match the noise typically observed in experiments, which depends also on the characteristics of the detector and the architecture of the correlator. To obtain a realistic noise term, we measure a large number of correlation functions for the same sample (p-NIPAM microgels, see “Experimental section”) and calculate $\sigma^{(g_1)}(t)$, the t -dependent standard deviation of $g_1(t)$ over the ensemble of measurements. For each k , ε_k is then drawn randomly from a Gaussian distribution with zero mean and standard deviation $\alpha\sigma^{(g_1)}(t_k)$. The parameter α is used to tune the average noise level. In order to ease the comparison with experimental data, we quantify the noise level by $\bar{\varepsilon}$, the standard deviation of the simulated $g_2 - 1$ with respect to the average correlation function, averaged over all time delays.

Figure 1 shows the simulated g_1 obtained for a moderately polydisperse sample, $\sigma_D = 0.2$, with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.02$. The magnitude of the uncertainty is shown by the red band, which corresponds to ± 1 standard deviation. The two steep changes of the noise magnitude around $t = 4 \times 10^{-7}$ s and $t = 4 \times 10^{-6}$ s are due to the specific architecture of the correlator used here.¹² By contrast, the larger-than-average uncertainties observed at small and large t are likely to be general features, due to detector

noise and reduced number of statistical samples, respectively. The inset shows the average noise level on $g_2 - 1$ as a function of the run duration T_{exp} , as obtained from measurements on the pNIPAM microgels. Initially, $\bar{\varepsilon}$ decays as T_{exp}^{-1} , as expected from the central limit theorem. For $T_{exp} > 200$ s, however, $\bar{\varepsilon}$ tends to flatten, suggesting that $\bar{\varepsilon} \approx 10^{-3}$ is a realistic lower bound for the noise on $g_2 - 1$.

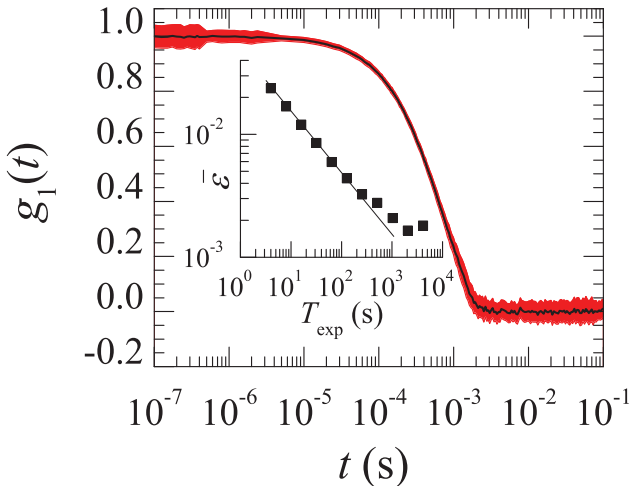


Figure 1: Simulated field autocorrelation function for a suspension of particles with $\bar{D} = 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and relative polydispersity $\sigma_D = 0.2$. The red band is the one-standard-deviation confidence interval of the data, whose average is the black line. The average noise level on $g_2 - 1$ is $\bar{\varepsilon} = 0.02$. Inset: average noise level on $g_2 - 1$ as a function of the experiment duration for the pNIPAM particles, for which $\Gamma_1^{-1} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ s}$. The line shows the scaling $\bar{\varepsilon} \sim T_{exp}^{-1}$.

Experimental section

Samples

We analyze DLS data for three samples: poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) microgels, poly(methylmethacrylate) (PMMA) colloidal particles, and poly(styrene sulfonate) (PSS) polymers. The pNIPAM microgels are synthesized by emulsion polymerization according to the protocol in¹³ and suspended in water at a volume fraction $\varphi \approx 10^{-4}$. Their average hydrodynamic radius at $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

is $R_h = 170 \text{ nm}$. The PMMA particles are kindly provided by A. Schofield (U. of Edinburgh¹⁴). They have average hydrodynamic radius $R_h = 130 \text{ nm}$ and are sterically stabilized by a thin layer of poly(12-hydroxystearic) acid of thickness $\approx 10 \text{ nm}$. They are suspended in a mixture of cis/trans- decalin and tetralin (66/34 w/w), at $\varphi \approx 10^{-4}$. The PSS polymers have molar mass 29000 g mol^{-1} (PSS29k) and $145000 \text{ g mol}^{-1}$ (PSS145k) and are purchased from Polymer Standards Service (Mainz, Germany), who provided the PDF of the molar weight, which was converted to $P(D)$ as detailed in the Supporting Information. The PSS are dissolved in a 80 mM sodium borate buffer. Three polymer solutions were investigated: two containing only PSS29k or PSS145k, at a weight fraction 1.5×10^{-3} , and a binary mixture, with mass concentrations 1.1×10^{-3} and 3.8×10^{-4} for PSS29k and PSS145k, respectively. For the binary mixture, the concentrations are chosen so that each species contributes equally to the scattered intensity. For all samples, the solvents are filtered using Millipore filters with a pore size $\leq 0.45 \text{ } \mu\text{m}$.

DLS measurements

Dynamic light scattering experiments are performed on a Amtec goniometer equipped with a Brookhaven BI-9000AT correlator. The source is a doubled Nd-YAG laser with in-vacuo wavelength $\lambda = 532.5 \text{ nm}$. Measurements are performed at a scattering angle $\theta = 90 \text{ deg}$ (for PMMA and pNIPAM) or $\theta = 35 \text{ deg}$ (for the PSS samples); temperature is controlled to within 0.1°C and is set to 20°C (PMMA and pNIPAM) or 25°C (PSS). For pNIPAM, we measure 2495 correlation function, each lasting 4 s. From this ensemble of $g_2 - 1$, we construct smaller sets of correlation functions averaged over durations T_{exp} multiple of 4 s (e.g. 1247 functions with $T_{exp} = 8 \text{ s}$ etc.), for analyzing the noise behavior. For the PMMA and PSS samples, we run typically 10 individual measurements with $T_{exp} \geq 300 \text{ s}$.

Results and discussion

Analysis of simulated DLS data

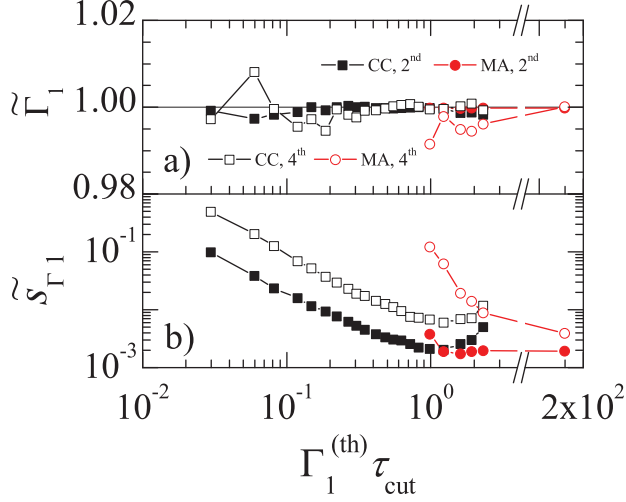


Figure 2: Choice of the fitting range for obtaining Γ_1 . a): normalized first cumulant as a function of the maximum delay time included in the fit, τ_{cut} . The curves are labelled by the order and the kind of the fit (CC = classic cumulant, Eq 7, MA = moment-based analysis, Eq 10). b) normalized uncertainty on the first cumulant, same symbols as in a). Data are obtained by analyzing 103 simulated $g_2 - 1$, for the same $P_D(D)$ as in Fig. 1, with $\bar{\epsilon} = 0.001$.

A practical question when fitting DLS data is the range over which $g_2 - 1$ should be fitted, since a compromise must be struck between the approximate nature of Eqs. 7 and 10, which requires a small fitting range, and data noise, which leads to poor fitting if the range is too small. We investigate systematically this issue by analyzing 103 simulated $g_2 - 1$ functions, obtained for a log-normal $P(D)$ with moderate polydispersity $\sigma_D = 0.2$ and low noise $\bar{\epsilon} = 10^{-3}$. We test the CC and MA methods, up to terms of 2nd or 4th order, leaving the base line as a floating parameter in the MA fits. Figure 2 shows the results for the first cumulant, as a function of the largest delay τ_{cut} included in the fit. In panel a), we quantify the accuracy through $\bar{\Gamma}_1 = \Gamma_1 / \Gamma_1^{(th)}$, the ratio of the fit result to the theoretical value, while in panel b) we show the fit precision, defined as \bar{s}_{Γ_1} , the stan-

dard deviation on the fit parameter Γ_1 over the set of simulated functions, normalized by $\Gamma_1^{(th)}$. The MA method is usually applied to the full correlation function:⁵ here, we test it also for smaller fitting ranges, $t\Gamma_1^{(th)} \geq 1$. The accuracy of both 2nd and 4th order CC fits is very good over the full range of τ_{cut} , but minimizing the noise requires $\tau_{cut} \geq 0.5\Gamma_1^{-1}$. This corresponds to a decay of $g_2 - 1$ down to less than 40% of its initial value, a fitting range somehow smaller as compared to down to 10% of the initial value as in⁶. For the MA, good results in terms of both accuracy and precision are obtained when the fit extends to all available points. Overall, Fig. 2 demonstrates that Γ_1 can be obtained by both CC and MA with very high accuracy (better than a fraction of %) and precision (relative uncertainty of a few 10^{-3}). Second-order fits are preferable in terms of noise, a feature also reported in.⁶ We also run a similar analysis on data for a more polydisperse sample ($\sigma_D = 1$, see Supporting Information). When taking into account both accuracy and precision, the best results are obtained by the 4th order CC (with $\tau_{cut} \sim \Gamma_1^{-1}$), followed by the 4th order MA (over the full range of delays).

We show in Fig. 3 the cutoff dependence of the polydispersity indexes σ^2 and β^2 , for the same set of $g_2 - 1$ as in Fig. 2. Panels a) and b) report the accuracy and the precision, respectively, and tilded variables are normalized with respect to their theoretical value. For β^2 , τ_{cut} is the delay beyond which the integration is performed on a stretched exponential fit to the data, see Eq. 12. In a), we only show data when their relative uncertainty is smaller than 100%. For the CC and MA methods, the emerging picture is similar to that for Γ_1 , but accuracy and precision are both worst than for the first cumulant and are more sensitive to the choice of the fitting interval. The noise on β^2 is low and insensitive to the fitting range up to $\tau_{cut} \approx 2\Gamma_1^{-1}$, beyond which it increases sharply, because the stretched exponential fit becomes unstable when fitting essentially only the very tail of the correlation function. The last data point corresponds to integrating numerically the whole g_1 , without using the stretched exponential fit: the noise,

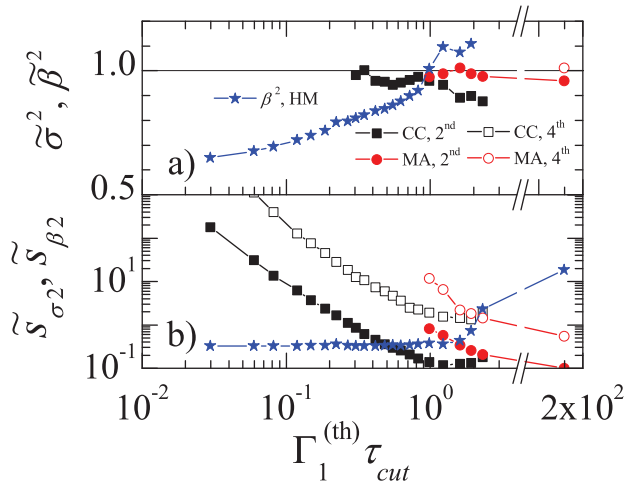


Figure 3: Choice of the fitting range for obtaining the polydispersity index. a): usual polydispersity index σ^2 and new polydispersity index β^2 (blue stars) normalized by their theoretical values, as a function of the maximum delay time included in the fit, τ_{cut} . b) normalized uncertainty on the polydispersity indexes, same symbols as in a). Data are obtained by analyzing the same simulated functions as in Fig. 2.

$\widetilde{s}_{\beta^2} \approx 200\%$, is very high, due to the noise in the base line of g_1 . This demonstrates the usefulness of the approach of Eq. 12. A similar analysis for a more polydisperse sample ($\sigma_D = 1$, see Supporting Information) indicates that 4th-order cumulant fits are more accurate but less precise than 2nd-order fits and that, for the MA method, a higher accuracy –with no significant loss of precision– is obtained when cutting the fit where $g_2 - 1$ has substantially decayed, but without including the whole set of data.

Although the choice of the optimum fitting range depends on sample polydispersity, on the desired balance between accuracy and precision, and on the fit order, some typical values can be provided, which we will use in the following for the analysis of both simulated and experimental data. For CC, we use $\tau_{cut} = 0.5\Gamma_1^{-1}$ (up to where $g_2 - 1$ has decayed to $\approx 40\%$ of A); for MA the fit is extended up to where $g_2 - 1 \approx 0.01A$; for β^2 , we use $\tau_{cut} = \Gamma_1^{-1}$ (where $g_2 - 1$ has decayed to $\approx 13\%$ of A).

In general, the performance of each method depends strongly on sample polydispersity: in the following, we explore this issue by fixing the

fitting ranges and varying systematically σ_D . Before proceeding, we note that calculating β^2 requires the value of both τ_{g_1} , the area under g_1 , and Γ_1 (see Eq. 13). We find that the noise on β^2 is dominated by the uncertainty on τ_{g_1} : it is therefore preferable to maximize the accuracy on Γ_1 , at the expenses of its precision, since the noise on Γ_1 will anyways have little impact on that of β^2 . Figure 2 suggests to use a 4th-order CC fit over a relatively restricted t range: throughout this work, we use $t \leq (3\Gamma_1)^{-1}$.

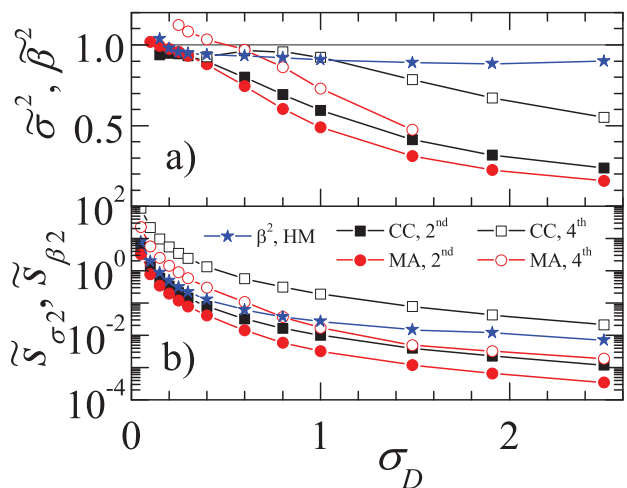


Figure 4: Normalized Γ_1 and polydispersity indexes as a function of sample polydispersity σ_D . Same symbols as in Fig 3). a): polydispersity indexes. b): normalized uncertainty on the polydispersity indexes.

Figure 4 shows the polydispersity indexes and their uncertainty (a) and b), respectively) obtained by analyzing, for each sample polydispersity σ_D , 103 $g_2 - 1$ functions generated using a log-normal $P(D)$. A noise of average level $\bar{\varepsilon} = 10^{-3}$ has been added, representative of the lowest noise typically achievable in experiments. In a) only data point affected by a relative uncertainty $\leq 100\%$ are shown. A similar analysis for Γ_1 is reported in the Supporting Information. We first discuss the usual polydispersity index σ^2 obtained from the CC and MA methods. Panels a) and b) show that σ^2 is strongly affected by σ_D . For $\sigma_D \leq 0.4$ 2nd order fits should be used, since their precision is much better than for the 4-th order fits. Within uncertainty, the accuracy of the various methods is the same; however a 2nd or-

der MA is preferable, due to a better precision. In particular, the MA is the only method able to capture σ^2 to within a relative uncertainty smaller than 100% for $\sigma_D = 0.1$. By contrast, none of the CC and MA methods is sufficiently reliable for $\sigma_D = 0.05$, their uncertainty exceeding 100%. At larger polydispersity, $\sigma_D \geq 0.6$, the accuracy of 2nd order methods becomes increasingly poor, with deviations from the theoretical value as large as 45% and 85% at the highest σ_D , for CC and MA respectively. Thus, 4th order fits should be preferred in this regime, although they are less precise. These results are overall consistent with the findings of Ref.,⁶ as we checked by replotting the data of⁶ using the same normalized quantities as in this work.¹⁵

The blue stars show β^2 and demonstrate the robustness and usefulness of the new polydispersity index. Indeed, β^2 performs consistently throughout almost the whole polydispersity range, capturing the theoretical polydispersity to within $\sim 10\%$ for all $\sigma_D \geq 0.15$, with a relative uncertainty that rapidly drops below 30% for $\sigma_D \geq 0.3$. In particular, for $0.15 \leq \sigma_D \leq 0.4$ its accuracy is equal (within uncertainties) to that of the CC and MA methods. In this range, its uncertainty is only slightly larger than that of 2nd order CC and about a factor of 3 larger than that of 2nd order MA. The new index is particularly useful at large polydispersity, $\sigma_D > 0.6$: its accuracy is better than that of the 4th order MA for $\sigma_D > 0.6$ and better than that of the 4th order CC for $\sigma_D > 1$. Moreover, for all $\sigma_D > 0.6$ β^2 is more precise than σ^2 , for both CC and MA of 2nd or 4th order.

We conclude that β^2 is equally or significantly more accurate than the PI issued from cumulant and moment methods for all σ_D , except for fairly monodisperse samples, $\sigma_D < 0.15$, for which a 2nd-order MA is the best choice. The precision with which β^2 can be determined is also better than for the other methods, except for samples with low to intermediate polydispersity ($0.1 \leq \sigma_D \leq 0.6$), for which the 2nd order MA yields the most precise results. We run a similar analysis on correlation functions with a large noise level, $\bar{\varepsilon} = 10^{-2}$, finding similar results (see Supporting Information).

Analysis of experimental DLS data

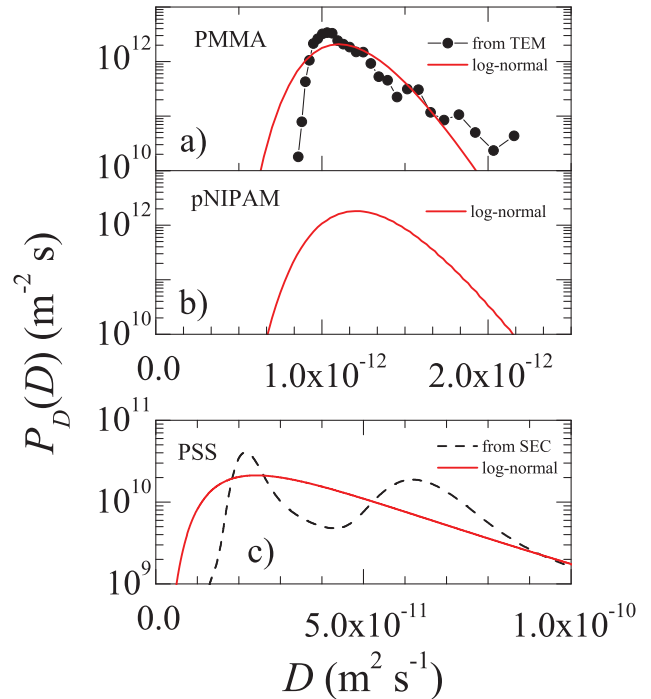


Figure 5: Probability distribution functions of D estimated from the polydispersity index β^2 for various experimental samples. In all panels, the red solid line indicates the equivalent log-normal PDF obtained as described in the text. a): $P_D(D)$ for PMMA particles, the symbols are obtained from TEM images. b) $P_D(D)$ for pNIPAM microgels. c) $P_D(D)$ for a mixture of two polymers, PSS 29k and PSS 145k. The dotted line is the PDF calculated from $P_M(M)$ obtained by SEC.

Having established the robustness of the polydispersity index β^2 by analyzing simulated data, we apply the new method to real data. Figure 5 shows the equivalent log-normal PDF of the diffusion coefficient obtained by analyzing correlation functions measured for a variety of systems. In all cases, Γ_1 and β^2 are obtained from $g_2 - 1$ following the same steps as for the simulated data and $P(D)$ is calculated from Eqs. 14 and 15. Panel a) compares the log-normal PDF issued from DLS measurements on a suspension of PMMA particles to that reconstructed from TEM data¹⁶ (see Supporting Information for details). The agreement between

the two distributions is excellent: we find $\beta = 0.172$, to be compared to $\sigma_D = 0.174$ from the TEM data. Figure 5b) illustrates an application of the new DLS analysis to pNIPAM microgels, for which we find $\beta = 0.18$, consistent with $\sigma = 0.17$ obtained from a standard 2nd order CC. Note that standard in-vacuo TEM is not applicable to the microgels, since their size changes dramatically upon drying. Thus, the DLS analysis introduced here provides a simple and affordable alternative to more complex electron microscopy methods for characterizing the microgel size distribution, e.g. Environmental Scanning Electron Microscope.¹⁷ In Fig. 5 c) we compare the equivalent log-normal distribution for the mixture of PSS29k and PSS145k polymers to the D distribution reconstructed from SEC data (see Supporting Information for details on how $P(D)$ is obtained from the SEC mass PDF). While by construction the equivalent log-normal cannot reproduce the bimodal character of the actual $P(D)$, it does capture correctly the sample polydispersity. For the equivalent log-normal (red solid line), we find $\beta = 0.64$ and $\sigma = 0.71$, in very good agreement with $\sigma_D = 0.80$ obtained from the SEC measurements (black dotted line). For a comparison between the polydispersity indexes obtained from the CC and MA methods and β^2 , see the Supporting Information.

Conclusions

We have introduced a new polydispersity index β^2 that can be simply calculated from DLS intensity correlation function. Simulated correlation functions, with realistic time delays and delay-dependent noise, have been generated to test β^2 against existing cumulant methods. As a first step, the optimum fitting range has been systematically investigated for the various methods, finding in particular that the fitting range for the classic cumulant analysis should extend up to where $g_2 - 1$ has decayed to 40% of its initial value. Once the optimum fitting range has been established, the precision and accuracy of the various methods have been studied, as a function of sample polydispersity.

While a 2nd-order MA fit is the best choice for small polydispersity, the new index β^2 is significantly better than σ^2 for intermediate and high polydispersity. The analysis of experimental data has confirmed the feasibility and robustness of the new PI. As a concluding remark, we emphasize that the calculation of β^2 requires no assumptions on the shape of $g_2 - 1$. This makes the new method suitable for the analysis of samples with arbitrary size distribution (as, e.g., the bimodal mixture of PSS29k and PSS145k), contrary to cumulant methods that are designed for nearly-monodisperse samples.

Acknowledgement We thank A. Schofield for providing us with the PMMA particles, C. Dupas for the synthesis of the pNIPAM microgels, and G. Brambilla for DLS and TEM measurements on the PMMA sample. We thank B. Frisken and P. N. Pusey for many useful remarks and suggestions and the authors of⁶ for sharing their data with us. Funding from CNES and Institut Universitaire de France is gratefully acknowledged.

Supporting Information Available: Additional information as noted in text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

Notes and References

- (1) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley: New York, 1976.
- (2) Provencher, S. W. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 229–242.
- (3) Koppel, D. E. *Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 4814–4820.
- (4) Hassan, P.; Kulshreshtha, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *300*, 744 – 748.
- (5) Frisken, B. J. *Appl. Opt.* **2001**, *40*, 4087–4091.
- (6) Mailer, A. G.; Clegg, P. S.; Pusey, P. N. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 145102.

- (7) Thomas, J. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *117*, 187 – 192.
- (8) We follow here the terminology proposed in Ref..⁶
- (9) Cipelletti, L.; Biron, J.-P.; Martin, M.; Cottet, H. *Analytical Chemistry* **14**, *86*, 6471–6478.
- (10) We choose the same set of delays as that of the Brookhaven BI-9000 correlator used in the experiments.
- (11) Schatzel, K. *Quantum Optics: Journal of the European Optical Society Part B* **1990**, *2*, 287.
- (12) Our Brookhaven BI-9000 correlator comprises three independent electronic circuits for small, intermediate, and large values of t .
- (13) Senff, H.; Richtering, W. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1705–1711.
- (14) See <http://www2.ph.ed.ac.uk/~abs/>.
- (15) Some care must be taken when comparing the data of fig. 4a of this work to those of fig. 4 of Ref..⁶ We plot the *relative* second central moment Γ_2/Γ_1^2 , normalized with respect to its theoretical value, whereas fig. 4 of Ref..⁶ shows the *absolute deviation* of the second central moment with respect to its theoretical value, $\Gamma_2 - \Gamma_2^{(th)}$ using our notations. Moreover, in fig. 4 of Ref..⁶ the fitted Γ_2 was erroneously underestimated by a factor of 2 (A. Mailer and P. Clegg, personal communication), which resulted in an apparently poor performance of the CC fits.
- (16) Brambilla, G.; El Masri, D.; Pierno, M.; Berthier, L.; Cipelletti, L.; Petekidis, G.; Schofield, A. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 169602–169602.
- (17) Garcia-Salinas, M. J.; Donald, A. M. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *342*, 629–635, 0021-9797.

A new robust estimator of polydispersity from dynamic light scattering data

Supporting Information

Valentin Roger, Hervé Cottet, and Luca Cipelletti

We provide here details on:

1. The method used to integrate the area under g_1 , Eq. 12 of the main text;
2. The PDFs of the diffusion coefficient used for the simulations and the corresponding $g_2 - 1$ functions (Fig. SI1);
3. The accuracy and precision on the first cumulant and on the PI indexes as a function of the fitting range, for data simulated for a $P(D)$ with $\sigma_D = 1$ (Figs. SI2 and SI3);
4. The accuracy and precision on the first cumulant, as a function of sample polydispersity σ_D , of the CC and MA methods, for simulated $g_2 - 1$ functions with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.001$ (Fig. SI4);
5. The accuracy and precision of CC and MA and of the new polydispersity index as a function of sample polydispersity σ_D , for simulated $g_2 - 1$ functions with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.01$ (Fig. SI5);
6. The method used to convert the TEM and SEC size distribution data to the intensity-weighted $P(D)$ curves shown in Fig. 5a and 5c of the main text.
7. The fits to the experimental $g_2(t)$ for a polydisperse mixture of PSS polymers, and a comparison of the polydispersity index as obtained by the various methods.

1 Integration of the area under g_1

In order to minimize the impact of data noise on the measurement of the area under g_1 , we implement Eq. 12 of the main text, proceeding as follows. First, we fit g_2 to a (usually 2-nd order) Frisken cumulant function, Eq. 10 of the main text. A normalized intensity correlation function is obtained from

$$g_2^{(n)}(t) - 1 = [g_2(t) - B] / A, \quad (1)$$

where the superscript n stands for normalized and where A and B are the amplitude and baseline of the raw data obtained from the FC fit. If the quality of the fit is good, we also take Γ_1 from the FC fit, otherwise we perform a CC fit on $g_2^{(n)}(t) - 1$ to obtain a better estimate of the first cumulant. Next, we fit the tail of $g_2^{(n)}(t)$ to a stretched exponential decay:

$$g_2^{(se)}(t) = A' \exp[-(t/\tau_c)^p] + 1, \quad (2)$$

with fitting range $t \geq \Gamma_1^{-1}$. Note that although $g_2^{(n)}$ is normalized by construction, A' may be different from 1, because typically A' , τ_c and p are not independent fitting parameters. This is irrelevant, since the purpose of determining $g_2^{(se)}(t)$ is just to obtain a noiseless function that reproduces well the large- t behavior of the data, with no concern on the physical interpretation of the fitting parameters. Once A' , τ_c and p have been determined, the area under g_1 is calculated from

$$\tau_{g_1} = \int_0^{\tau_{cut}} \sqrt{g_2^{(n)}(t) - 1} dt + \int_{\tau_{cut}}^{\infty} \sqrt{g_2^{(se)}(t) - 1} dt, \quad (3)$$

which is the practical implementation of Eq. 12 of the main text. The first integral in the r.h.s. of Eq. 3 is evaluated by integrating numerically the square root of the normalized, baseline-corrected $g_2^{(n)}$. The second integral may be calculated by numerical integration of the fit. Alternatively, one may use the equality

$$\int_{\tau_{cut}}^{\infty} \sqrt{g_2^{(se)}(t) - 1} dt = \sqrt{A'} \left[\gamma\left(\frac{1}{p}, \infty\right) - \gamma\left(\frac{1}{p}, \frac{\tau_{cut}^p}{2}\right) \right], \quad (4)$$

where $\gamma(s, x) = \int_0^x t^{s-1} e^{-t} dt$ is the lower incomplete gamma function [1], available in many scientific calculation packages.

2 Probability distribution functions used for the simulations

Figure SI1a) shows some of the PDF of D used to generate the simulated correlation functions. The corresponding $g_2 - 1$ are displayed in a semi-log scale in Fig. SI1b. Note that for a relative polydispersity $\sigma_D \leq 0.2$, the intensity correlation functions are very close to straight lines, the behavior of monodisperse samples. All the PDF have the same first moment, $\bar{D} = 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, which corresponds to a size of about 70 nm for Brownian objects in water at room temperature. The PDFs have a log-normal shape, but the tails are truncated at small and large D to avoid unphysical values of the diffusion coefficient. Specifically, $P(D)$ is obtained by normalizing the following tail-truncated log-normal distribution:

$$\frac{1}{D\sqrt{2\pi\beta}} \exp\left[-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\beta^2}\right] f_+(D)f_-(D), \quad (5)$$

where the truncating function is

$$f_{\mp}(D) = \frac{1}{2} \left[1 \pm \tanh\left(5\frac{D - D_{\mp}}{D_{\mp}}\right) \right], \quad (6)$$

and where the lower and upper cutoff D_{\mp} correspond to a particle size of 10 μm and 1 nm, respectively. The values of σ_D quoted in the main text are calculated using the truncated PDF, Eq. 5.

3 Optimum fitting range for data generated from a PDF with $\sigma_D = 1$

Figure SI2 shows the impact of the choice of the fitting range on the accuracy and precision of the first cumulant, as in Fig. 2 of the main text, but for a more polydisperse sample ($\sigma_D = 1$ instead of $\sigma_D = 0.2$ as in Fig. 2 of the main text).

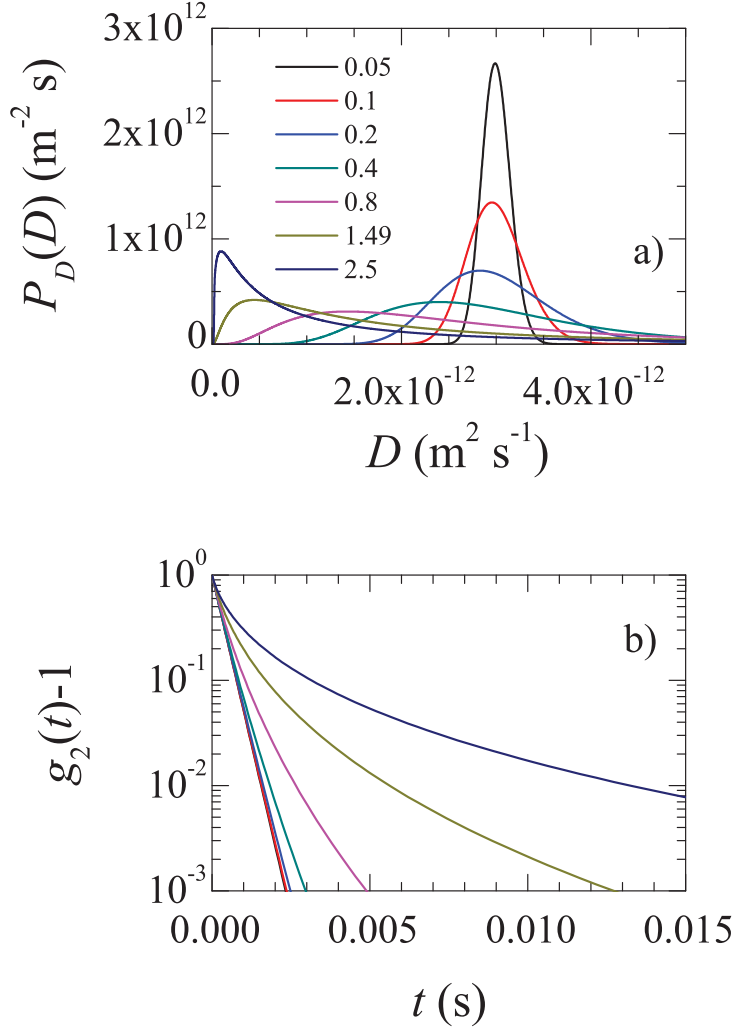


Figure SI1. a): $P(D)$ used to generate the simulated $g_2 - 1$. Curves are labelled by σ_D , the relative standard deviation of $P(D)$. For the sake of clarity, not all the distributions are shown. b): Intensity correlation functions generated from the PDFs shown in a) (same line colors). For clarity, in this graph no noise has been added to $g_2 - 1$.

Figure SI3 shows the impact of the choice of the fitting range on the accuracy and precision of the polydispersity indexes, as in Fig. 3 of the main text, but for a more polydisperse sample ($\sigma_D = 1$ instead of $\sigma_D = 0.2$ as in Fig. 3 of the main text).

4 Accuracy and precision on Γ_1 as a function of sample polydispersity, for data with noise $\bar{\varepsilon} = 0.001$

Figure SI4 shows the accuracy and precision on the first cumulant, as a function of sample polydispersity σ_D , of the CC and MA methods, for simulated $g_2 - 1$ functions with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.001$. The accuracy and precision on the polydispersity indexes for the same functions are shown in Fig. 4 of the main text.

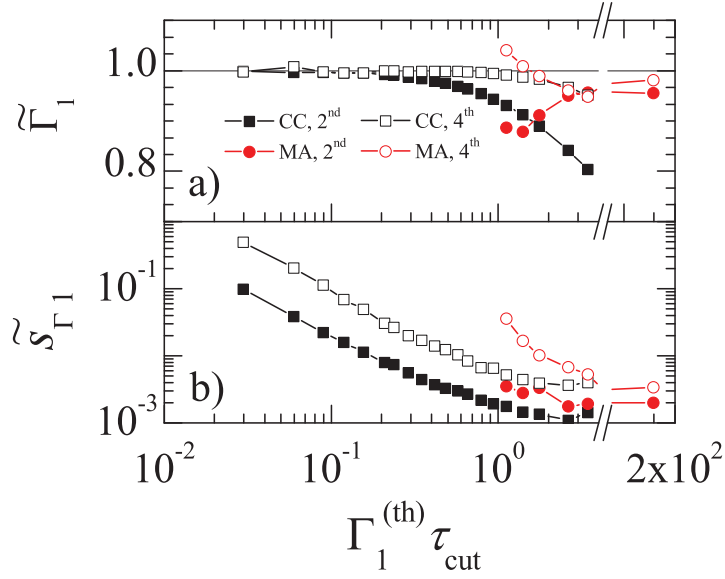


Figure SI2. Choice of the fitting range for obtaining Γ_1 . a): normalized first cumulant as a function of the maximum delay time included in the fit, τ_{cut} . The curves are labelled by the order and the kind of the fit. b) normalized uncertainty on the first cumulant, same symbols as in a). Data are obtained by analyzing 103 simulated $g_2 - 1$, generated from a $P_D(D)$ with $\sigma_D = 1$ and using a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.001$.

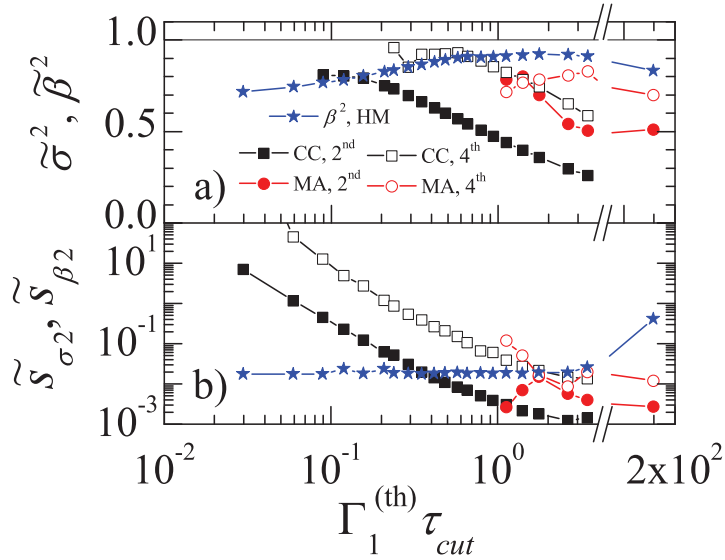


Figure SI3. Choice of the fitting range for obtaining the polydispersity index. a): normalized polydispersity index $\tilde{\sigma}^2$ and new polydispersity index $\tilde{\beta}^2$ as a function of the maximum delay time included in the fit, τ_{cut} . Black and red symbols: same as in Fig. SI2; blue stars: β^2 normalized by its theoretical value. b) normalized uncertainty on the polydispersity indexes, same symbols as in a). Data are obtained by analyzing the same simulated functions as in Fig. SI2.

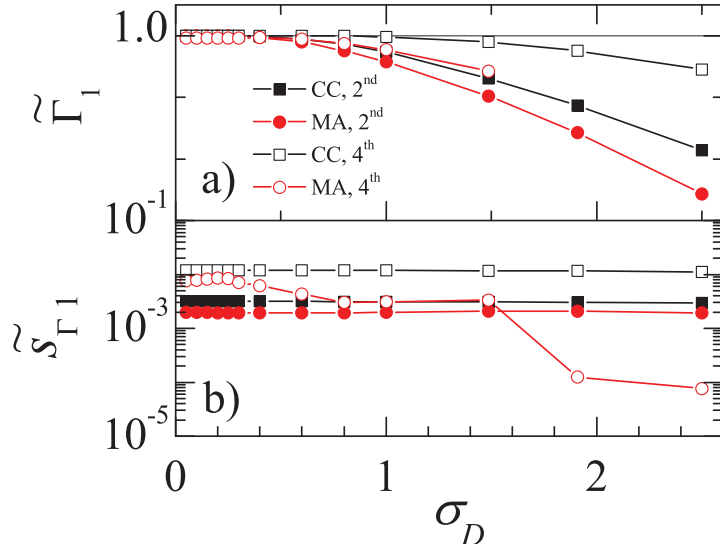


Figure SI4. Normalized Γ_1 (panel a) and its normalized uncertainty (b) as a function of sample polydispersity σ_D , obtained by analyzing simulated $g_2 - 1$ functions with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.001$.

5 Accuracy and precision on Γ_1 and on the PI indexes, for data with noise $\bar{\varepsilon} = 0.01$

Figure SI5 shows the impact of sample polydispersity on the accuracy and precision of Γ_1 and of the polydispersity indexes, as in Fig. 4 of the main text, but for noisier correlation functions (the noise level is here $\bar{\varepsilon} = 0.01$, ten times larger than in Fig. 4 of the main text, corresponding indicatively to $T_{exp} = 22$ s according to Fig. 1 of the main text). The results are similar to those for $\bar{\varepsilon} = 0.001$, except that the range over which acceptable fit parameters are obtained is further restricted. In particular, no method is able to measure polydispersity with less than 100% uncertainty for $\sigma_D < 0.3$; the 2nd-order MA is the best method for $0.3 \leq \sigma_D < 0.6$; β^2 outperforms all other methods for $\sigma \geq 0.6$.

6 Conversion of the PDF obtained by TEM and SEC to intensity-weighted $P(D)$

In Figure 5a, 5c of the main text the equivalent log-normal PDF of D obtained by analyzing DLS data is compared to the distributions obtained by TEM or SEC. Since different techniques probe in general different moments of the size distribution, the TEM and SEC PDFs must be properly weighted prior to comparison with $P(D)$. For the PMMA data, one obtains from the TEM images $N_R(R)$, the number density of particles with radius between R and $R + dR$. Since $P(D)$ is weighted by the scattering intensity (see Eq. 6 of the main text), we need to multiply $N_R(R)$ by $I_s(q, R) = 9(qR)^{-6} [\sin(qR) - qR \cos(qR)]^2$, the form factor for a homogeneous sphere [2,3]. The intensity-weighted PDF of R is thus

$$P_R(R) = \frac{N_R(R) I_s(q, R)}{\int_0^\infty N_R(R) I(q, R) dR}. \quad (7)$$

As a final step, $P_R(R)$ is transformed to a PDF of D (which we shall denote by $P_{TEM}(D)$) using the Stokes-Einstein relation $D(R) = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ (Eq. 4 of the main text) and the standard

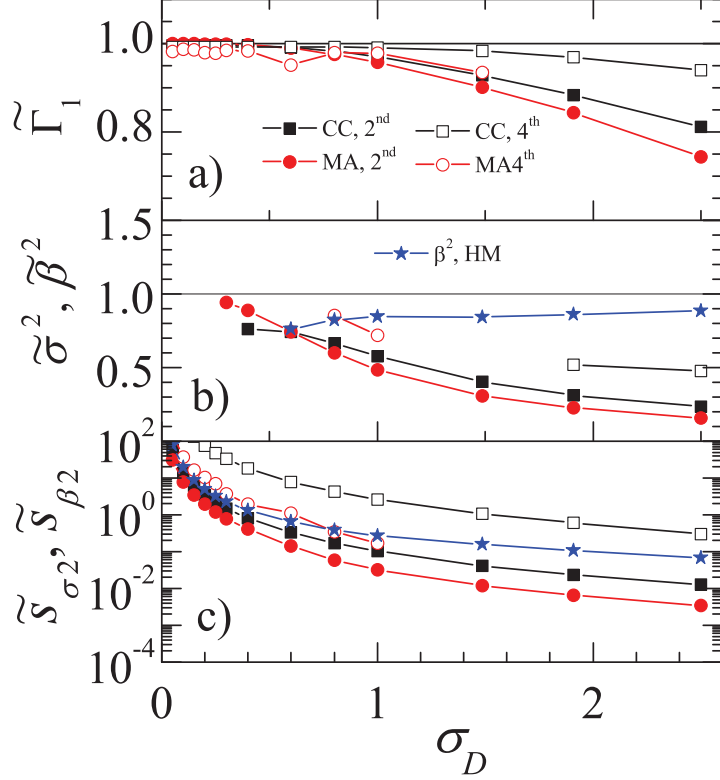


Figure SI5. Normalized Γ_1 and polydispersity indexes as a function of sample polydispersity σ_D , obtained by analyzing simulated $g_2 - 1$ functions with a noise level $\bar{\varepsilon} = 0.01$. a): first cumulant. b) polydispersity indexes. c): normalized uncertainty on the polydispersity indexes.

probability transformation law:

$$P_{TEM}(D) = \left[P_R(R) \left| \frac{dR}{dD} \right| \right]_{R=R(D)}. \quad (8)$$

We find a $\sim 20\%$ discrepancy between \bar{D} obtained directly from DLS and from $P_{TEM}(D)$, due to the fact that the hydrodynamic radius probed by DLS is larger than the geometric radius of the particles, seen in the TEM images. Since here we are interested only in comparing the shape and width of the distributions, in Fig. 5a of the main text we have rescaled D for the TEM data so that the average diffusion coefficient calculated from $P_{TEM}(D)$ matches that obtained by DLS.

A similar series of transformations is applied to $P_M^{(M)}(M)$, the mass-weighted distribution of molecular masses obtained by SEC for the PSS polymers (the superscript denotes weighting by mass). The intensity-weighted PDF of M is given by

$$P_M(M) = \frac{P_M^{(M)}(M)M^{-1}I_c[q, R(M)]}{\int_0^\infty P_M^{(M)}(M)M^{-1}I_c[q, R(M)]dM}. \quad (9)$$

In the above equation, the term M^{-1} has been introduced to remove the mass weighting. For the intensity weighting, we use

$$I_c(q, R) = \frac{2}{(qR)^4} \left[e^{-(qR)^2} + (qR)^2 - 1 \right], \quad (10)$$

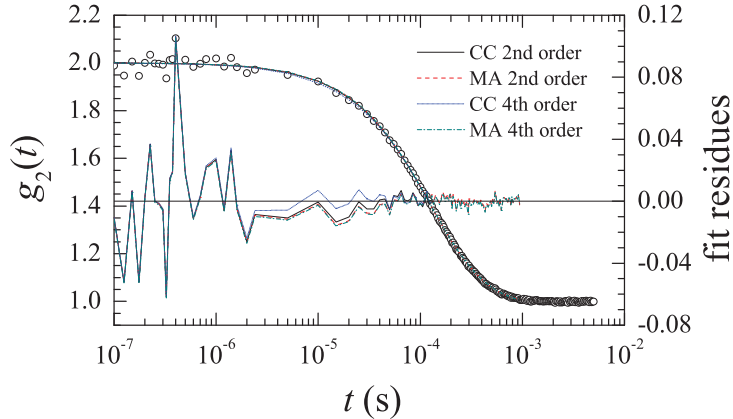


Figure SI6. Left axis: CC and MA fits of order 2 and 4 of the intensity correlation function for the mixture of PSS29k and PSS145k polymers. Right axis: fit residues.

the form factor for a Gaussian coil [3]. The desired intensity-weighted PDF of D is finally calculated from

$$P_{SEC}(D) = \left[P_M(M) \left| \frac{dM}{dD} \right| \right]_{M=M(D)}. \quad (11)$$

Note that in Eqs. 10 and 11 one needs the functional relation between M and D and R . We assume a fractal-like shape of the polymer (as in the Mark-Houwink law relating the intrinsic viscosity to M), implying $D = KM^b$. By fitting D_{hm} (obtained from separate DLS analysis on the PSS29k and PSS145k samples) *vs* the nominal mass to this power law, we find $b = -0.64$ and $K = 1.56 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(\text{g mol}^{-1})^b$. The law $R(M)$ follows from the Stokes-Einstein relation: $R = k_B T / (6\pi\eta KM^b)$. Equation 11 is applied separately to the PDFs of the PSS29k and PSS145k samples; the PDF for the mixture is simply obtained by normalizing the sum of those of the individual species, since each species contributes equally to the scattering signal.

7 Analysis of the experimental $g_2(t)$ for the PSS mixture

Figure SI6 shows the experimental intensity correlation function for the mixture of PSS29k and PSS145k polymers, together with fits using 2nd and 4th order CC and MA. Although the difference in the quality of the fits is rather small, the polydispersity values issued from the various cumulant and moment methods differ significantly, as seen in Table SI T1. The results of the analysis of one single correlation function, as it is the case here, should be taken with some caution, since in the main text we have shown that the uncertainty on the polydispersity indexes can be significant. However, some comments are in order. The 2nd order CC fit performs well, while the 4th order CC fit overestimates σ_D almost by a factor of 2. This may seem surprising since for simulated data (see Fig. 4a of the main text) σ^2 for the 4th order CC was shown to be close to the expected value. However, Fig. 4b shows that for 4th order CC the uncertainty is quite large, of the order of 40% for σ^2 . The anomalously large value of σ found here is therefore consistent, within uncertainty, with the results for simulated data. This emphasises the importance of the precision with which the polydispersity index can be obtained, especially given that a poor performance often cannot not be inferred from the fit quality. This is indeed the case here, since the

SEC	CC 2nd	MA 2nd	CC 4th	MA 4th	from β^2
0.80	0.68	0.60	1.58	0.61	0.71

Table SI T1 Polydispersity of the mixture of PSS29k and PSS145k, as obtained by SEC, by CC and MA or order 2 and 4, and by the new polydispersity index β . For the latter, we quote the relative standard deviation of the equivalent log normal distribution, obtained through $\sigma = \sqrt{\exp \beta^2 - 1}$ (see Eq. 14 and the following discussion in the main text).

4th order CC fit is excellent in spite of the aberrant value of σ (see Fig. SI6). The 2nd and the 4th order MA fits underestimate σ by about 25%; the polydispersity issued from the new index β is the closest to the expected one (as estimated by SEC), consistently with our findings for simulated data in the regime of large polydispersity, $\sigma_D > 0.6$.

References and notes

- [1] Abramowitz, Milton; Stegun, Irene A., eds. (1965), Chapter 6, Section 5, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*.
- [2] For the dilute suspensions of our experiments, the scattered intensity is proportional to the form factor.
- [3] P. N. Pusey, *Introduction to Scattering Experiments*, in *Neutrons, X-Rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, P. Linder and Th. Zemb eds, North Holland, Amsterdam (2002).

Chapitre 5

Dynamique microscopique et viscosité

Sommaire

5.1	Dynamique microscopique	134
5.1.1	Dépendance de q_m vis-à-vis de φ	134
5.1.2	Dynamique au pic de $S(q)$	138
5.1.3	Forme fonctionnelle de la croissance de $\tau_\alpha(q_m)(\varphi)$	144
5.1.4	Dynamique <i>self</i> : $S(q) \approx 1$	148
5.2	Viscosité : vitesses de sédimentation	149
5.2.1	Mesures des vitesses de sédimentation	149
5.2.2	Forme fonctionnelle de la croissance de $\eta(\varphi)$	155
5.3	Relation entre la dynamique microscopique et la viscosité	157
	Annexes	159

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux concernant les mesures de dynamique microscopique et de viscosité. Nous discuterons la procédure de détermination de la position $q = q_m$ du pic du facteur de structure et de sa dépendance vis-à-vis de la fraction volumique. Ceci nous amènera à étudier la dépendance de la dynamique microscopique au pic de $S(q)$, et aussi de la dynamique *self* en fonction de la fraction volumique en particules. Ensuite, nous détaillerons les mesures de vitesses de sédimentation nous donnant accès à la viscosité de la suspension. Enfin, nous étudierons la relation entre la dynamique microscopique et la viscosité au regard de l'évolution de la fraction volumique.

5.1 Dynamique microscopique

5.1.1 Dépendance de q_m vis-à-vis de φ

Nous avons précédemment détaillé, dans la section 4.3, deux manières envisageables visant à déterminer la position du maximum q_m de $S(q)$: soit en mesurant directement le facteur de structure à l'aide de la méthode détaillée dans la section 4.3.1, soit en mesurant la dépendance du temps de relaxation normalisée τ_α/τ_0 en fonction du vecteur de diffusion (cf. sec. 4.3.2). Nous avons utilisé ces deux méthodes qui se sont avérées complémentaires pour déterminer l'évolution de la position q_m du pic de $S(q)$ en fonction de la fraction volumique.

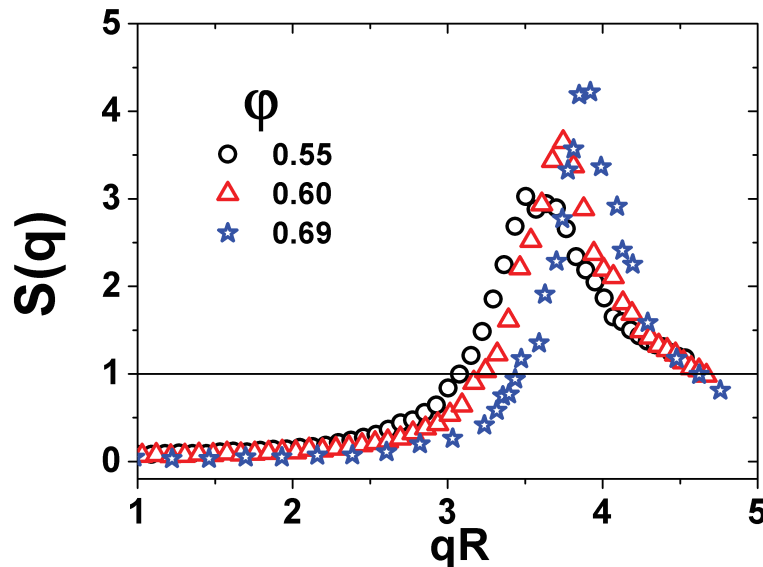


Figure 5.1 – Facteurs de structure statiques en fonction de l'unité adimensionnée qR dans un régime concentré en particules. L'ajustement de la position du pic (voir texte) nous permet de mesurer la valeur de q_m . Le recoupement avec la droite $S(q) = 1$ nous donne les valeurs de q_s où on est sensible essentiellement à la dynamique *self* des particules.

Sur la figure 5.1 sont représentés en unité adimensionnée des mesures typiques du facteur de structure de la suspension de microgels dans un régime concentré en particules. La valeur de q est déterminée d'après l'équation 2.4 et la valeur de R correspond au rayon des particules dans un régime dilué, à la température correspondante (cf. fig. 3.9) à laquelle est faite la mesure de $S(q)$. L'évolution de l'allure et de la position du facteur de structure au regard de l'accroissement de la fraction volumique est à première vue cohérente. En effet, la position du q_m du pic se déplace à grands q à mesure que la fraction volumique du système augmente, signifiant que la distance moyenne inter-particules $d \approx 2\pi/q$ diminue. De plus, à mesure qu'on concentre le système la suspension se structure d'avantage, la position des particules est de plus en plus corrélée, impliquant un accroissement de la hauteur du pic, et une diminution de sa largeur.

Sur la figure 5.2, on compare un facteur de structure mesuré expérimentalement pour une suspension de microgels à $\varphi = 0.57$, avec celui prévu par la théorie de Percus-Yevick pour un système de sphères dures. On voit que la position q_m du pic, coïncide avec celle attendue pour un système de sphères dures à la même fraction volumique. Cependant, on constate que leurs allures sont différentes. La hauteur du pic est plus faible et la largeur plus grande pour la suspension de microgels. Il faut noter que l'effet de la polydispersité n'est pas pris en compte pour le modèle de Percus-Yevick utilisé, cette dernière a tendance à élargir le pic, et à lisser les oscillations au-delà [136].

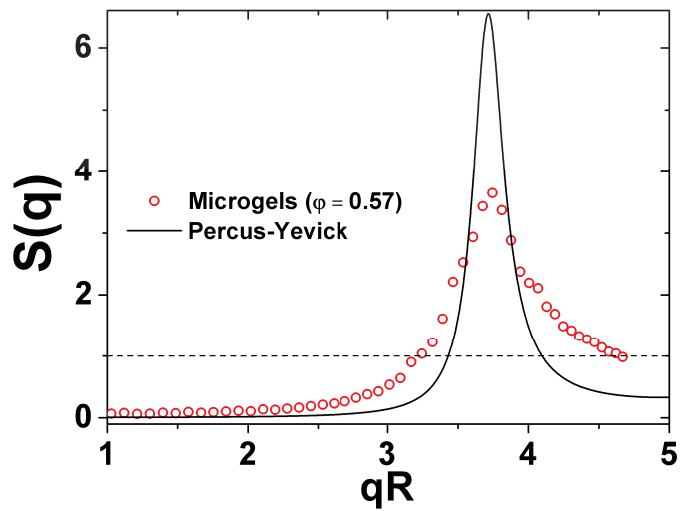


Figure 5.2 – Comparaison du facteur de structure obtenu pour une suspension de microgels à $\varphi = 0.57$ avec le facteur de structure prévu par l'approximation de Percus-Yevick pour un système de sphères dures.

On notera que malgré le fait que la gamme de q accessibles à l'aide de cette expérience ne puisse pas s'étendre beaucoup au-delà du premier pic de $S(q)$, il semble que la relation $\lim_{q \rightarrow \infty} S(q) = 1$ soit vérifiée (cf. eq. 2.15). La normalisation des facteurs de structure étant une tâche expérimentale difficile [42], on voit ici que la vérification de cette limite nous conforte avec le protocole expérimental employé pour mesurer $S(q)$ (cf. sec. 4.3.1). Nous remarquerons qu'une bonne normalisation du facteur de structure est cruciale pour déterminer les valeurs de q où $S(q) \approx 1$, de sorte à mesurer la dynamique *self* des particules (cf. sec. 2.2.1 et 4.3.2). Pour déterminer de manière précise la valeur de q_m , nous avons ajusté le pic des facteurs de structure mesurés à l'aide d'une fonction lorentzienne du type : $S(q) = A/[1 - C(q - q_m)^2]$.

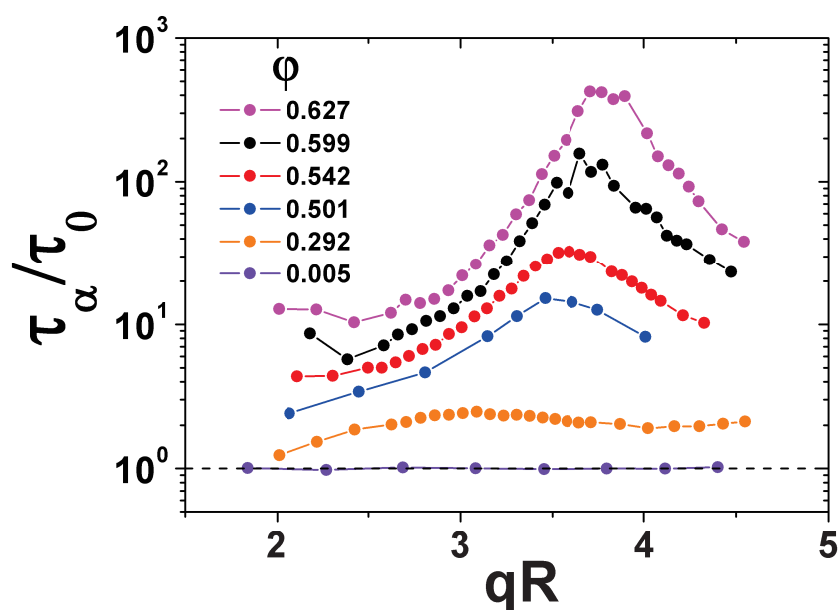


Figure 5.3 – Temps de relaxation $\tau_\alpha(q)$ normalisé par le temps caractéristique du système dilué au même vecteur q (cf. sec. 3.2.2 et 4.3.2) en fonction du vecteur de diffusion adimensionné qR , pour différentes fractions volumiques en microgels. La position q_m du maximum de τ_α/τ_0 correspond à la position du pic de $S(q)$.

Les mesures de facteurs de structure pouvant être parfois fastidieuses, on peut aussi mesurer la dépendance du temps de relaxation normalisé τ_α/τ_0 vis-à-vis de q et déterminer la position q_m du maximum. Ici, τ_0 est le temps de relaxation du système dilué à une même température et au même vecteur \vec{q} que le système concentré, comme discuté dans la section 4.3.2. La figure 5.3 représente la dépendance du rapport τ_α/τ_0 , pour des fractions volumiques intermédiaires mesurées à l'aide de l'expérience traditionnelle de *DLS* (cf. sec. 3.1.5). Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans la limite où le système n'est plus dilué $\tau_\alpha/\tau_0 \neq 1$, et que τ_α/τ_0 suit les oscillations de $S(q)$ (cf. fig. 4.7). Nous retrouvons ce même comportement sur les données de la figure 5.3 : la position du maximum se décale à grands q , et la largeur du pic diminue à mesure que ϕ augmente. On constate que le rapport τ_α/τ_0 possède une franche dépendance en q : presque deux ordres de grandeur séparent par exemple la valeur minimale de τ_α/τ_0 de sa valeur maximale pour l'échantillon à $\phi = 0.627$ (cercles magenta sur la figure 5.3). On comprend qu'il est alors important de bien connaître la position de q_m , de sorte à mesurer correctement la dynamique au pic de $S(q)$. Pour finir, on remarque aussi qu'à grands q la hauteur de τ_α/τ_0 croît, signifiant vraisemblablement un ralentissement de la dynamique *self* des particules.

Au-delà de $\phi \approx 0.6$ le temps de relaxation du système à $q = q_m$ est tel que $\tau_\alpha(q_m) \approx 1$ s, qui représente typiquement la limite supérieure pour mesurer la dynamique à l'aide des techniques traditionnelles de *DLS*. Pour étudier les dynamiques plus lentes nous avons utilisé l'expérience décrite dans la section 3.1.1. À l'aide de cette expérience nous avons aussi étudié l'allure de τ_α/τ_0 dans un régime concentré. L'idée ici, est de vérifier si le rapport τ_α/τ_0 ne présente pas une forte dépendance en fonction du vecteur de diffusion q dans un régime concentré et surtout de s'assurer d'avoir un jeu de données cohérent mesuré au pic de $S(q)$.

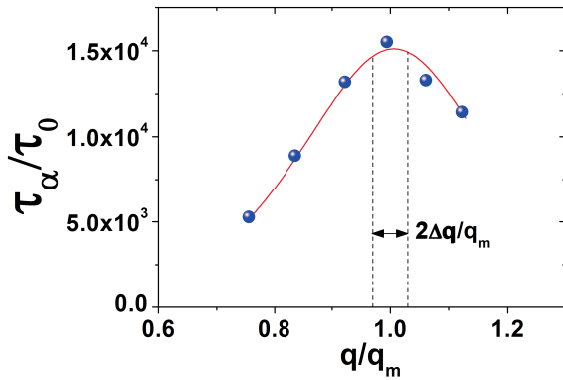


Figure 5.4 – Dépendance du temps de relaxation en fonction du rapport q/q_m pour un échantillon à haute fraction volumique, $\varphi = 0.67$. Les données sont ajustées à l'aide d'une fonction lorentzienne (ligne rouge), permettant d'extraire la position q_m du pic de $S(q)$.

q/q_m , on a représenté aussi l'intervalle $2\Delta q/q_m$. Nous remarquons que le pic de τ_α/τ_0 n'est pas aussi abrupte que le pic de $S(q)$ (cf. fig. 5.1). Ainsi, une erreur expérimentale sur la détermination de q_m n'induera pas une erreur importante sur la mesure de τ_α/τ_0 dans l'environnement du pic de $S(q)$. Ici, par exemple, l'incertitude sur la détermination de q_m implique une erreur de l'ordre de 6% sur la mesure de τ_α/τ_0 au pic (cf. fig. 5.4). Cette incertitude est négligeable, étant donné que $\tau_\alpha(q_m)$ augmente de plusieurs ordres de grandeurs à hautes fractions volumiques.

Nous avons mesuré, en combinant les deux méthodes décrites ci-dessus, la position q_m du maximum du pic de $S(q)$ en fonction de la fraction volumique. Ces mesures sont reportées en rouge en unité $q_m R$ sur la figure 5.5 ci-contre. Chaque symbole représente un échantillon avec une densité en nombre de particules donnée, la fraction volumique est ensuite variée à l'aide de la température et elle est calculée via l'équation 3.13. Les données en bleu sont les données extraites de *Richtering et al.* [129], la ligne noire représente la valeur attendue pour un système de sphères dures d'après la théorie de *Percus-Yevick* [79]. De manière surprenante, la position du maximum du pic de $S(q)$ pour le système suit la prédiction envisagée pour un système de sphères dures. Ce résultat avait été déjà remarqué par *Richtering et al.* jusqu'à $\varphi \approx 0.55$, ici il peut être étendu jusqu'à des fractions volumiques de l'ordre de $\varphi \approx 0.7$. Notons que nous utilisons des particules de microgel issues d'un même protocole de synthèse que celui de *Richtering et al.* [93, 129].

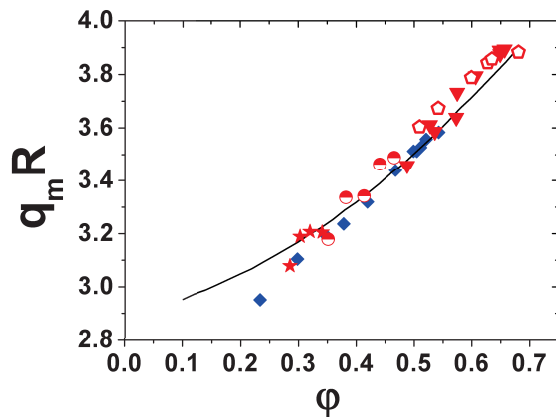


Figure 5.5 – Position du $q_m R$ du pic de $S(q)$ en fonction de la fraction volumique. Les symboles rouges sont les données mesurées dans ce travail et extraites des mesures $S(q)$ et de la dépendance de τ_α/τ_0 vis-à-vis de q , chaque symbole représente une concentration donnée. Les données en bleus sont issues de la référence [129]. La ligne noire est celle obtenue pour un système de sphères dures à partir de l'approximation de *Percus-Yevick*.

Cependant, on notera qu'ils utilisent comme valeur du rayon la valeur extraite d'un ajustement du facteur de forme $P(q)$, plus petite que la valeur du rayon hydrodynamique que nous utilisons. Ce comportement nous donne une information intéressante sur le système : bien qu'en principe déformables, les particules ne s'avèrent pas être sensiblement déformées à hauts φ . Si c'était le cas, la valeur du rayon diminuerait (cf. ref. [18]) et la position du pic de $S(q)$ dévierait d'un comportement attendu pour un système de sphères dures. De plus, on notera que le recouvrement des mesures pour des échantillons ayant la même fraction volumique mais un nombre de particules par unité de volume différent, nous conforte avec le fait que varier φ en changeant le nombre de particules par unité de volume est équivalent à faire varier φ en changeant la taille des particules, en jouant sur la température. On verra dans la suite qu'on observera un recouvrement similaire pour les données de dynamique microscopique.

5.1.2 Dynamique au pic de $S(q)$

Pour caractériser la dynamique des particules de microgel, nous avons mesuré les facteurs de structure dynamiques $g_1(\tau, q_m)$ en fonction de la fraction volumique en particules. Pour chaque mesure effectuée, nous nous sommes assurés que l'échantillon était bien à l'équilibre, c'est-à-dire que sa dynamique microscopique avait atteint un régime stationnaire. Pour ce faire, nous pouvons regarder l'évolution des degrés de corrélation de l'intensité $c_I(t, \tau)$ au cours du temps t (cf. sec. 2.2.2).

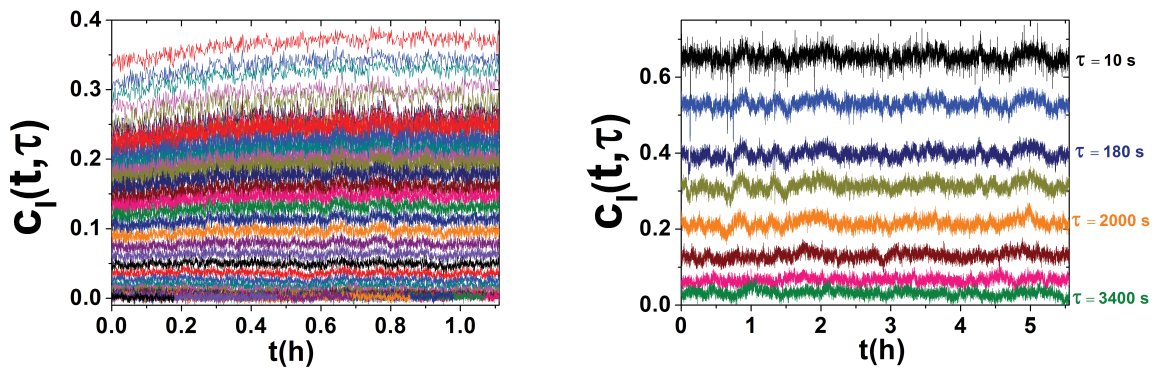


Figure 5.6 – Degrés de corrélation de l'intensité $c_I(t, \tau)$ pour deux suspensions de microgels : $\varphi = 0.67$, $\tau_\alpha(q_m) \sim 100s$ (à gauche) et $\varphi = 0.68$, $\tau_\alpha(q_m) \sim 4000s$ (à droite). Un léger phénomène de vieillissement est visible sur la figure de gauche, les $c_I(t, \tau)$ croissent au cours du temps, mais le système atteint rapidement une dynamique stationnaire. Pour les deux échantillons, les $c_I(t, \tau)$ demeurent constants au cours du temps, ce qui démontre la bonne équilibration du système.

Pour vérifier que le système ne présente pas de phénomène de vieillissement¹, il faut s'assurer que les $c_I(t, \tau)$ soient constants au cours du temps. Sur la figure 5.6 sont représentés des degrés de corrélation de l'intensité pour deux échantillons concentrés, à fractions volumiques : $\varphi = 0.67$ ($\tau_\alpha(q_m) \sim 100s$) et $\varphi = 0.68$ ($\tau_\alpha(q_m) \sim 4000s$).

1. Quand un système est vieillissant, les $c_I(t, \tau)$ croissent au cours du temps. Cet accroissement correspond à une augmentation du temps de relaxation τ_α du système.

Nous constatons pour l'échantillon à $\varphi = 0.67$ (cf. fig. 5.6 à gauche) que dans un premier temps les $c_I(t, \tau)$ croissent légèrement, signifiant que l'échantillon n'a pas encore atteint son état stationnaire. Après un certain temps d'équilibration, les degrés de corrélation $c_I(t, \tau)$ restent constants et fluctuent autour d'une valeur moyenne, l'échantillon a alors atteint son état d'équilibre dynamique. Pour l'échantillon plus concentré (cf. fig. 5.6 à droite), la dynamique est aussi stationnaire et cela sur une grande plage de temps t .

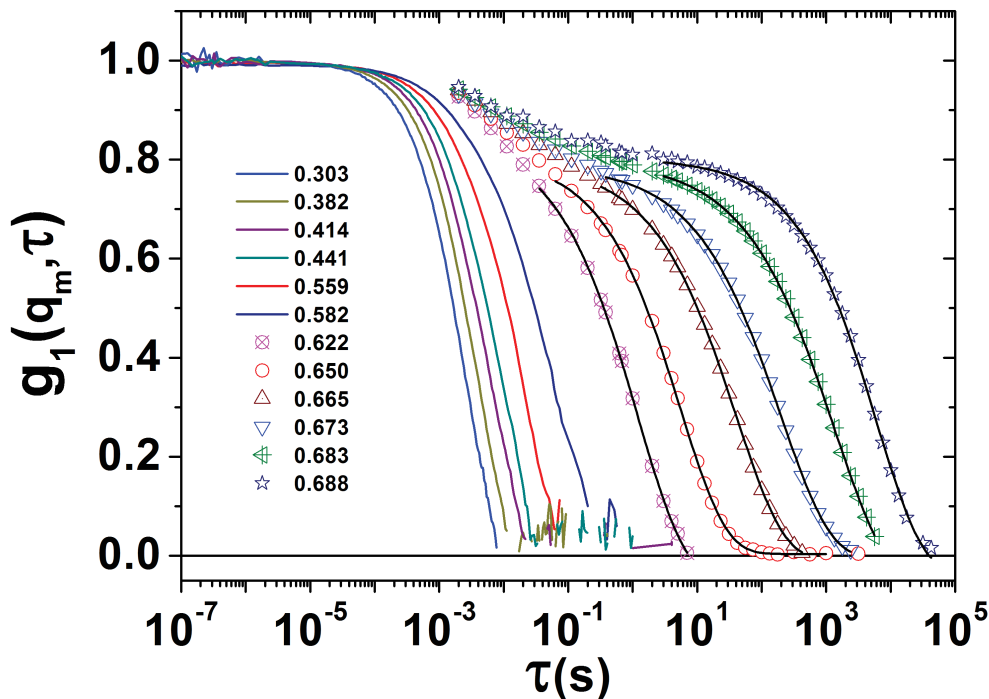


Figure 5.7 – Facteurs de structure dynamiques $g_1(\tau, q_m)$ mesurés au pic de $S(q)$ pour différentes valeurs de la fraction volumique. Les dynamiques rapides, pour des fractions volumiques $\varphi \lesssim 0.6$ (lignes de couleurs) sont obtenues à partir de l'expérience de *DLS* traditionnelle (cf. sec. 3.1.5). Les dynamiques lentes, pour des fractions volumiques $\varphi \gtrsim 0.6$ (symboles) sont obtenues à l'aide du dispositif *DLS multiplexes* (cf. sec. 3.1.1). Les ajustements (en noir), seulement visibles sur les données de dynamiques lentes, sont obtenus à partir de l'équation 4.17. On remarquera que la dynamique du système est sondée sur plus de sept décades en temps de relaxation.

Sur la figure 5.7 sont représentés des facteurs de structure dynamiques $g_1(\tau, q_m)$ typiques que nous avons mesurés au pic du facteur de structure statique. Les données représentées à l'aide de lignes sont celles où la dynamique est rapide ($\varphi \lesssim 0.6$), typiquement $\tau_\alpha \lesssim 1$ s, elles sont obtenues à l'aide de l'expérience traditionnelle (cf. sec. 3.1.5). Les symboles représentent les données de dynamiques lentes ($\varphi \gtrsim 0.6$) obtenues à l'aide de l'expérience mise en place au cours de ce travail de thèse décrit dans la section 3.1.1. L'allure des facteurs de structure dynamiques est en accord avec les résultats précédemment observés dans les suspensions colloïdales [19, 137]. Pour le système étudié, à des fractions volumiques $\varphi \lesssim 0.6$ les fonctions de corrélation relaxent via une seule décroissance. Au-delà de $\varphi \sim 0.6$ la relaxation présente en revanche une

double décroissance, qui est de plus en plus marquée à mesure que φ augmente. Ainsi sur des échelles de temps intermédiaires la dynamique des particules est en quelque sorte figée, les particules sont restreintes à vibrer dans la cage formée par leurs voisines. On remarque aussi, que la première relaxation (relaxation β) ne dépend pas fortement de la fraction volumique, la relaxation α quant à elle dépend fortement de φ .

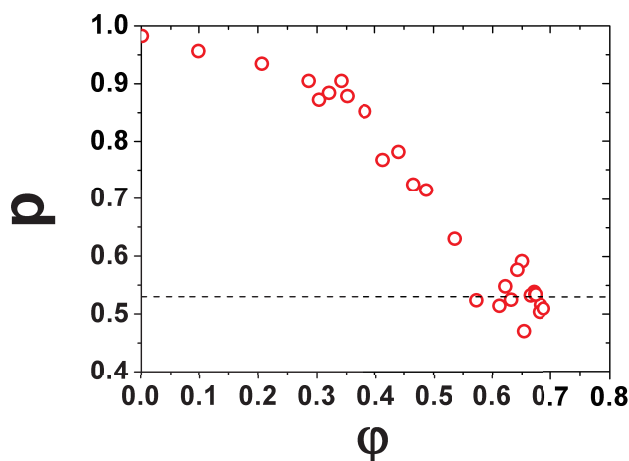


Figure 5.8 – Coefficients d’étirement issus des ajustements des facteurs de structure dynamiques $g_1(\tau, q_m)$ (cf. eq. 4.17) en fonction de la fraction volumique. La ligne représente la valeur moyenne $\bar{p} \approx 0.53$ des coefficients obtenus à $\varphi \gtrsim 0.6$.

À mesure que φ augmente, la valeur de l’exposant p , qui vaut 1 dans la limite des faibles fractions volumiques, diminue et se stabilise autour de $\bar{p} \approx 0.53$ à hauts φ . Cela signifie que, dans un régime concentré en particules, des relaxations avec des temps sensiblement différents coexistent. On notera que la valeur de p à hautes fractions volumiques est comparable à celle trouvée dans la référence [18].

Sur la figure 5.7 sont aussi représentées (seulement pour les données où la dynamique est lente), les ajustements effectués sur la relaxation α à l’aide d’une fonction exponentielle étirée (cf. eq. 4.17). On remarquera que l’ajustement avec les données expérimentales est très bon. Sur la figure 5.8 sont représentées les valeurs du coefficient d’étirement p en fonction de φ , obtenues à partir des ajustements sur les fonctions de corrélation $g_1(\tau, q_m)$ sur une large gamme de fractions volumiques.

Dépendance de $\tau_\alpha(q_m)$ vis-à-vis de la fraction massique w

Nous avons vu que, de manière générale pour des suspensions de sphères dures colloïdales, la température n’a pas d’importance sur les propriétés du système (cf. eq. 1.9). Concernant les microgels de Nipam, la température a un rôle important car elle influence l’affinité du polymère de Nipam avec l’eau environnante, ce qui donne le caractère thermosensible des microgels. Lors des mesures, nous sommes amenés à varier la température et donc la taille des particules afin de balayer une gamme de fractions volumiques à l’aide d’un seul et même échantillon à une fraction massique w donnée (densité en nombre de particules donnée). On rejoint la discussion effleurée dans la partie 3.3.2 qui consiste à se demander s’il est équivalent de changer la fraction volumique en particules $\varphi = N_p V_p / V$, en variant w , c’est-à-dire en faisant varier le rapport N_p / V en gardant V_p constant (T constante), ou bien en gardant N_p / V constant et en variant V_p (en changeant la température). En d’autres termes, on se pose la question suivante : est-ce que la dynamique microscopique des particules dépend de leur état de gonflement ? On pourrait par exemple imaginer que l’élasticité, et donc les interactions entre particules puissent dépendre à grands φ de leur état de gonflement.

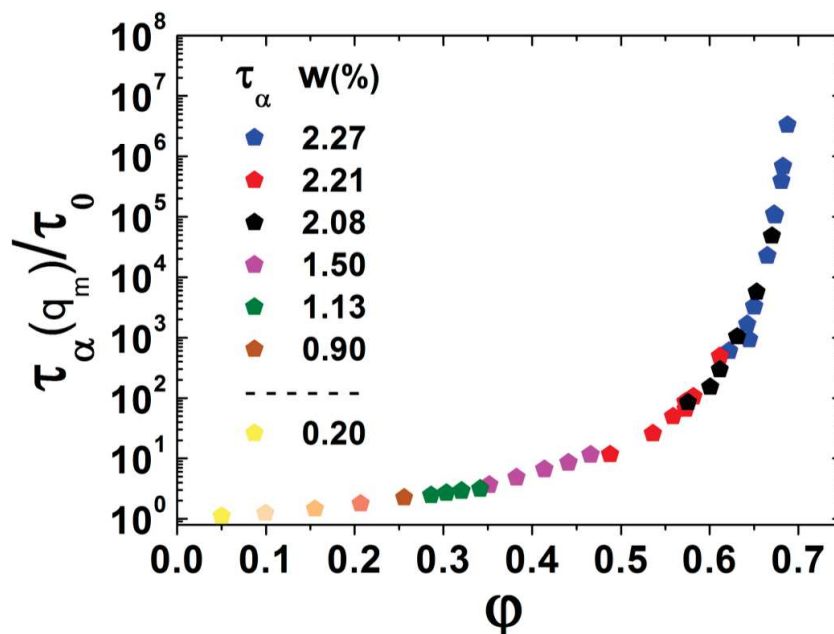


Figure 5.9 – Mesures du temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ en fonction de la fraction volumique. Chaque échantillon, représenté par une couleur possède une certaine fraction massique w . La fraction volumique à l'intérieur d'une série de points d'une même couleur est modifiée en changeant la température. Les intervalles de températures sont détaillés dans le tableau 5.1. Clairement les données se recouvrent bien à hautes fractions volumiques, cela implique que les interactions entre particules ne changent pas avec la température dans la gamme de températures et de fractions volumiques explorée ici.

Sur la figure 5.9 sont représentées les données de temps de relaxation au pic de $S(q)$. Chaque couleur (●●●●●●●●) correspond à un échantillon avec une fraction massique donnée. Pour les échantillons (●●●●●●●●) à faibles ϕ les différentes fractions volumiques ont été obtenues par dilutions successives d'une solution mère, identique à celle dont sont issus les autres échantillons. Pour tous les autres échantillons (●●●●●●●●) correspondant à une même couleur, la fraction volumique est changée en faisant varier la température du système (cf. eq. 3.13).

Il est important de rappeler que, chaque échantillon est obtenu à partir d'une dilution massique d'une solution mère commune de volume important (typiquement 20 ml). Ainsi, grâce à des pesées précises à 10^{-5} g, l'erreur sur la fraction volumique relative entre les échantillons est très faible ($\Delta\phi \sim 10^{-4}$), car la dilution des échantillons est d'un point de vue expérimental facile à mettre en œuvre. De plus elle garantit une grande précision sur les fractions massiques. L'échantillon (●) a été quant à lui obtenu en concentrant une solution fille issue de la solution mère. La méthode de concentration des échantillons par centrifugation (cf. sec. 3.3.1), peut en revanche induire des erreurs expérimentales entre la concentration réelle et la fraction massique finale attendue. Ainsi, la fraction volumique de cette série a été remise à l'échelle par rapport aux deux autres séries concentrées (●●). Nous avons en premier lieu multiplié les fractions volumiques de cette série par un facteur d'échelle $\kappa = 1.04$, "déterminé à l'œil" pour que les mesures soient le plus en accord possible avec les mesures des échantillons (●●). Cependant, pour être plus précis sur la valeur de κ , nous avons effectué un ajustement de l'ensemble des données (●●●), en utilisant une loi de type *VFT*

classique (cf. eq. 1.12) (nous verrons par la suite que cette loi est celle qui modélise le mieux les données à hauts φ), en laissant comme paramètre libre κ et en cherchant la valeur qui donne le meilleur accord à la loi *VFT* déterminée à partir uniquement de (●●). Le résultat de cette procédure nous donne $\kappa = 1.0423$. Nous notons que, un tel facteur proche de 1 est en accord avec les incertitudes expérimentales typiquement attendues sur la fraction volumique absolue.

Finalement, dans les échantillons (●●●●●) a été ajoutée une faible quantité de particules-sondes de sorte à obtenir une fraction volumique $\varphi_s \sim 10^{-4}$. Ceci permettra d'effectuer les mesures de sédimentation nous permettant de mesurer la viscosité de la suspension-hôte de microgels. Toutes les caractéristiques, ainsi que les masses de produits utilisés pour chaque échantillon sont reportées en *annexe* à la fin de ce chapitre. Concernant l'ajout des particules-sondes au sein de la suspension de microgels, nous nous sommes demandés si la présence des particules-sondes de silice pouvait perturber la dynamique microscopique des particules de microgel. Pour vérifier l'influence des particules de silice sur les mesures du temps de relaxation τ_α mesuré à 90° , nous avons comparé deux facteurs de structure dynamiques. Le premier étant mesuré alors que les particules de silice étaient en train de sédimenter au sein la suspension de microgels. Une deuxième mesure a été effectuée une fois que toutes les particules avaient sédimenter au fond du récipient. Nous avons constaté que les mesures de temps de relaxation étaient identiques pour les deux cas. Malheureusement, ces données et d'autres, stockées sur trois disques durs ont été dérobées au sein du laboratoire en janvier 2015. Ces mesures devront donc être reproduites dans le futur.

Le tableau 5.1 ci-dessous récapitule pour les échantillons représentés sur la figure 5.9, la fraction massique w , la fraction volumique φ_0 à 20°C , ainsi que l'intervalle de températures utilisé pour les mesures.

Echantillon	$w(\%)$	φ_0	Températures ($^\circ\text{C}$)
●	2.27	0.627	$17.8 \leq T \leq 24.1$
●	2.21	0.609	$17.7 \leq T \leq 21.7$
●	2.08	0.572	$16.9 \leq T \leq 20.3$
●	1.50	0.414	$16.9 \leq T \leq 20.3$
●	1.13	0.310	$15.9 \leq T \leq 24.2$

●	0.930	0.256	$T = 20^\circ\text{C}$
●	0.752	0.207	—
●	0.564	0.155	—
●	0.361	0.099	—
●	0.183	0.050	—

Table 5.1 – Récapitulatif des caractéristiques des échantillons utilisés. w est la fraction massique et φ_0 la fraction volumique à 20°C . On a reporté aussi les intervalles de températures utilisés pour faire varier la fraction volumique.

On constate clairement sur la figure 5.9 que les données (●) se recouvrent bien avec les données (●) et (●). Ceci signifie que la dynamique des particules n'est pas affectée par la méthode de changement de φ , en variant T ou w ; les deux méthodes sont alors équivalentes.

Sur la figure 5.10 nous avons représenté les valeurs $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ (en rouge), qui sont les mêmes que celles détaillées précédemment. Nous y avons ajouté les données de *Brambilla et al.* [19] obtenues pour un système de particules de sphères dures de *PMMA* (en noir). On notera que *Brambilla et al.* dans leurs expériences sont essentiellement sensibles à la dynamique *self* des particules. Ainsi, bien que les données obtenues dans cette thèse ne concernent pas le même type de dynamique il est néanmoins intéressant de les comparer. Pour des fractions volumiques inférieures à $\varphi \approx 0.5$ le comportement des deux systèmes est similaire. En effet, on s'attend à ce que dans ce régime intermédiaire, les particules n'étant pas en contact, la dynamique microscopique des microgels soit essentiellement similaire à celle d'un système de sphères dures. Ensuite, à mesure qu'on augmente φ , les deux dynamiques diffèrent. Les données divergent à une plus grande fraction volumique que celle obtenue pour un système de sphères dures. Ceci est en accord avec le fait que les particules sont légèrement déformables, ainsi à une fraction volumique équivalente, les particules de microgel arriveront, en se déformant légèrement à relaxer plus rapidement que des particules indéformables de *PMMA*. Nous remarquons toutefois que la différence à grands φ pourrait être aussi due, en partie, aux incertitudes sur la détermination de la fraction volumique absolue.

Dans la suite nous tenterons de caractériser à l'aide des théories proposées dans la section 1.2.1, la forme fonctionnelle de la croissance de $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ en fonction de la fraction volumique φ .

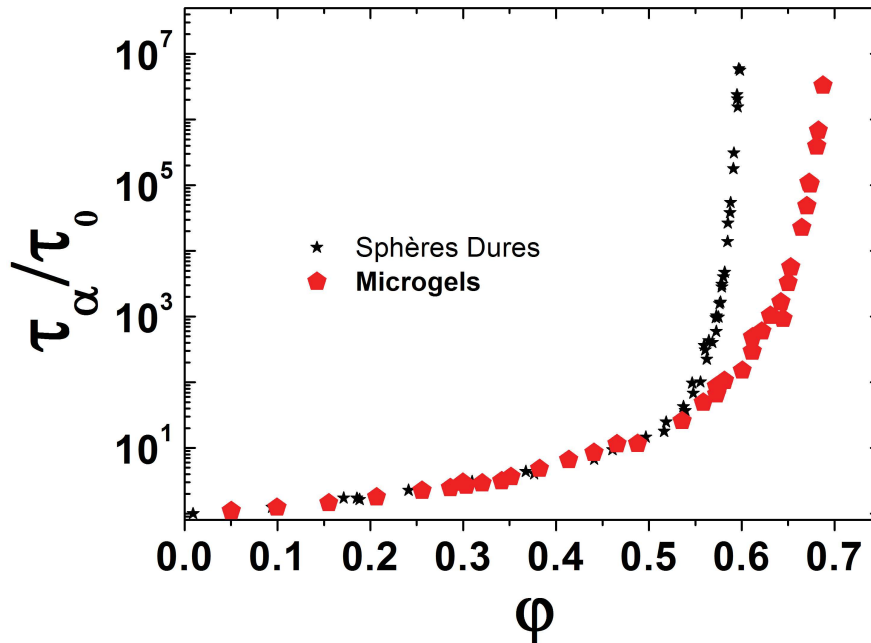


Figure 5.10 – Temps de relaxation structural normalisé $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ mesuré au pic de $S(q)$ en fonction de la fraction volumique φ pour des suspensions de microgels (en rouge). En noir, les données de dynamique *self* pour un système de sphères dures, d'après [19]. Pour des particules légèrement déformables la divergence est décalée à des fractions volumiques supérieures, vis-à-vis de celle d'un système de particules indéformables.

5.1.3 Forme fonctionnelle de la croissance de $\tau_\alpha(q_m)(\varphi)$

Modélisation de $\tau_\alpha(q_m)$ suivant la théorie de couplage des modes (MCT)

Bien qu'à ce jour des études se soient intéressées à l'évolution de la dynamique microscopique, caractérisée par le temps de relaxation structurale ou le coefficient de diffusion vis-à-vis de φ pour des suspensions de sphères dures [19, 49, 52, 137]; il existe peu d'études expérimentales visant à caractériser l'évolution de la dynamique microscopique dans les systèmes peu déformables, comme les suspensions de microgels. *Mattson et al.* [18] ont étudié la dynamique de particules de microgel, mais les particules utilisées dans leur étude étaient très déformables, des fractions volumiques effectives $\varphi \sim 9$ ont été atteintes. D'un point de vue des simulations numériques, une étude a montré à l'aide d'une approche basée sur la théorie MCT que la dynamique d'un système de particules molles répulsives se comportait essentiellement comme celle d'un système de sphères dures, moyennant une renormalisation de la fraction volumique critique φ_c de la divergence apparente [138].

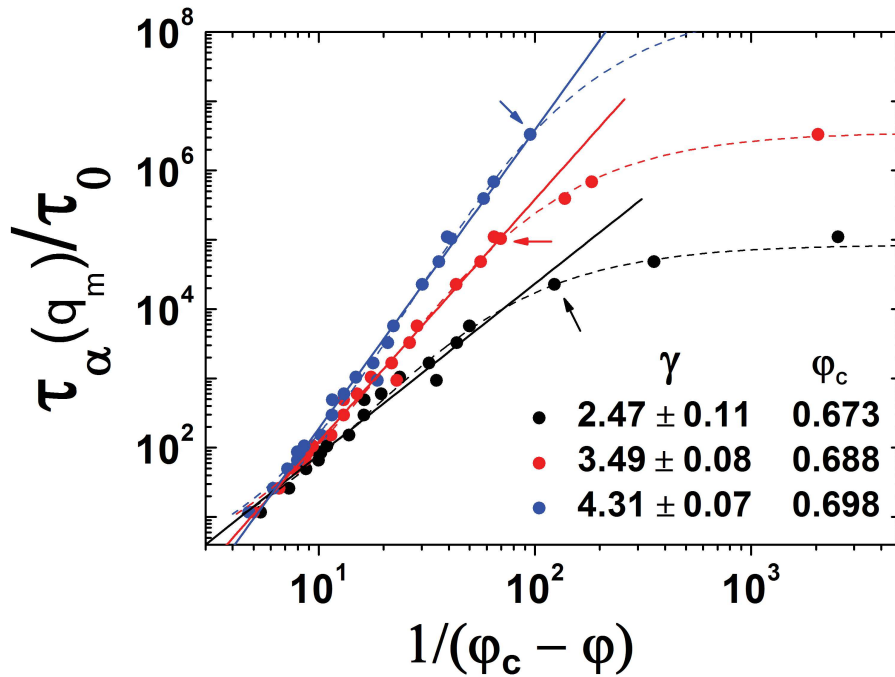


Figure 5.11 – Représentation de l'évolution du temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ au pic de $S(q)$ en fonction de l'inverse de la distance à la fraction volumique critique $(\varphi_c - \varphi)^{-1}$. Les trois jeux de données sont obtenus en fixant une valeur de la fraction volumique critique φ_c (les flèches montrent la borne supérieure de l'intervalle de données sur lequel l'ajustement est effectué, la borne inférieure étant le premier point de la série). Les lignes continues représentent les ajustements obtenus à l'aide d'une loi de puissance d'après l'équation 1.11, l'exposant γ représente la pente de la droite. L'augmentation de la fraction volumique critique φ_c permet d'étendre l'ajustement des données sur une gamme de fractions volumiques plus large. Cependant, cela implique un accroissement de l'exposant γ à des valeurs supérieures à celles compatibles avec la théorie MCT. Les lignes pointillées sont des ajustements obtenus à l'aide d'une loi de type VFT (cf. eq. 1.12) décrits dans la suite.

Une première approche théorique envisageable pour caractériser la divergence de $\tau_\alpha(q_m)$ est la théorie de couplage des modes (*MCT*). Cette théorie a rencontré un franc succès dans la physique des colloïdes pour décrire la dynamique des particules [49]. Néanmoins, de récentes études ont montré que, comme pour les systèmes moléculaires, la théorie *MCT* n'arrive pas à modéliser les suspensions de sphères dures colloïdales dans un régime très concentré [19]. *Brambilla et al.* ont montré que le temps de relaxation τ_α passait d'un régime décrit par une divergence en loi de puissance prévue par *MCT*, vers un régime activé à hautes fractions volumiques, décrit par un accroissement exponentiel (*VFT*) du temps de relaxation. Pour caractériser la forme fonctionnelle de la divergence des données mesurées à $\varphi \gtrsim 0.5$, nous avons essayé de les ajuster à l'aide d'une divergence en loi de puissance : $\tau_\alpha/\tau_0 = A(\varphi_c - \varphi)^{-\gamma}$ (cf. eq. 1.11). L'ajustement de ce genre de données, où il s'agit d'ajuster un paramètre divergent, est toujours délicat. L'idée ici est de se placer dans un système de coordonnées où si le modèle est vérifié, alors les données sont représentées par une droite.

Nous avons représenté sur la figure 5.11 le temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ (en rouge sur la figure 5.10) en fonction de l'inverse de la distance à la fraction volumique critique $(\varphi_c - \varphi)^{-1}$, pour des données telles que $\varphi \gtrsim 0.5$. La théorie de couplage des modes permet d'ajuster remarquablement les données sur une gamme de fractions volumiques $\varphi \leq \varphi_{MCT} = 0.673$. Cependant, si on essaye d'ajuster les données sur une plage plus importante, on doit alors augmenter la valeur de φ_c . Si l'on fait ainsi, on remarque que pour des valeurs de $\varphi_c > 0.673$, des valeurs aberrantes de l'exposant critique γ sont observées. Par exemple, $\gamma \sim 4.3$ est nécessaire pour ajuster l'ensemble des données. Nous limitons donc l'ajustement à l'aide de la théorie de couplage des modes pour une gamme de fractions volumiques telles que $\varphi < \varphi_{MCT} = 0.673$, pour laquelle on obtient $\gamma = 2.47 \pm 0.11$, compatible avec la valeur de l'exposant prédit par la théorie [139]. Ceci implique que nous sommes capables de mesurer la dynamique d'échantillons à l'équilibre au-delà de la fraction volumique critique φ_{MCT} . Une transition entre un régime décrit par la théorie de couplage de modes vers un nouveau régime surfondu équilibré à plus grands φ est donc observée ici. Ce résultat jusque-là unique pour les colloïdes de microgel est analogue aux résultats de la référence [19]. On reporte dans le tableau 5.2 suivant la valeur des paramètres d'ajustements ainsi que leurs incertitudes obtenus pour l'ajustement de $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ à l'aide d'une divergence en loi de puissance, $\tau_\alpha/\tau_0 = A(\varphi_c - \varphi)^{-\gamma}$.

φ_{MCT}	$\Delta\varphi_{MCT}$	A	ΔA	γ	$\Delta\gamma$
0.673	0.002	0.267	0.067	2.47	0.11

Table 5.2 – Valeurs des paramètres de l'ajustement obtenus à l'aide de la théorie de couplage des modes (*MCT*) (cf. eq. 1.11).

Modélisation de $\tau_\alpha(q_m)$ suivant une loi *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)*

Pour caractériser la divergence à hautes fractions volumiques de la dynamique du système, nous avons essayé d'ajuster les données expérimentales à $\varphi \gtrsim 0.5$ à l'aide d'une loi de type *VFT* classique $\tau_\alpha/\tau_0 = \exp[B/(\varphi_c - \varphi)]$ (cf. eq. 1.12 avec $\delta = 1$). Nous utilisons la même gamme de données utilisée dans la section précédente pour l'ajustement à l'aide d'une loi de puissance (*MCT*). Les données ainsi que les ajustements sont représentés sur la figure 5.12. Pour ajuster au mieux les données à l'aide de ce modèle, nous n'avons pas utilisé la routine standard d'ajustements non-linéaires proposée par le logiciel que nous utilisons pour les ajustements, *Origin-Lab*.[®] Nous avons préféré représenter le logarithme naturel du temps de relaxation normalisé $\ln(\tau_\alpha/\tau_0)$ vis-à-vis de l'inverse de la distance à la fraction volumique critique $(\varphi_c - \varphi)^{-1}$. Dans un tel repère, une divergence exponentielle prédite par *VFT* est représentée par une droite passant par l'origine. On procède alors de la manière suivante : on impose une valeur de φ_c , on ajuste les données à l'aide d'une droite forcée à passer par l'origine, on a alors un seul paramètre d'ajustement qui est le coefficient directeur de la droite (B dans l'équation 1.12). Pour ce type d'ajustement linéaire, à un paramètre, il existe un test statistique appelé test de *Fischer* souvent utilisé pour juger de la qualité d'un modèle linéaire. On cherche alors, par itérations successives, en variant φ_c à maximiser la valeur du paramètre statistique *F-test*. Cette procédure, bien que fastidieuse, garantit de trouver les meilleurs paramètres d'ajustement dans l'absolu, ce qui n'est pas en général garanti pour un ajustement non-linéaire. À l'aide de cette méthode, on obtient la valeur optimale de $\varphi_c = \varphi_{VFT} = 0.735 \pm 0.001$ et $B = 0.702 \pm 0.005$. L'erreur sur B est donnée par la régression sur les données. L'erreur sur φ_c est quant à elle quantifiée en réitérant la même procédure mais par exemple, en faisant varier l'intervalle d'ajustement. Notamment, si on exclut les données à faibles φ ($\varphi \sim 0.6$) on remarque alors que les valeurs de l'ajustement changent très peu, on joue typiquement sur le troisième chiffre après la virgule.

Sur la figure 5.12 sont représentés les résultats de l'ajustement *VFT* (en noir) et *MCT* (en bleu) décrit dans la section précédente. On remarque qu'une divergence de type exponentielle prédite par une loi *VFT* permet d'ajuster les données à hautes fractions volumiques, là où une divergence en loi de puissance prédite par *MCT* échoue. En effet pour des fractions volumiques $\varphi < \varphi_{MCT}$, les deux ajustements caractérisent bien l'accroissement du temps de relaxation, mais à mesure que φ augmente la divergence des données n'est pas si abrupte que la divergence algébrique prédite par *MCT*. On remarque alors que les données sont mieux ajustées par une divergence exponentielle à hautes fractions volumiques.

Ce résultat, jusqu'alors jamais observé pour des suspensions de microgels est tout à fait similaire à ce qui a été observé par *Brambilla et al.* [19] dans les systèmes de sphères dures. Ce comportement rejoint aussi celui observé pour les systèmes moléculaires formateurs de verres [29, 30].

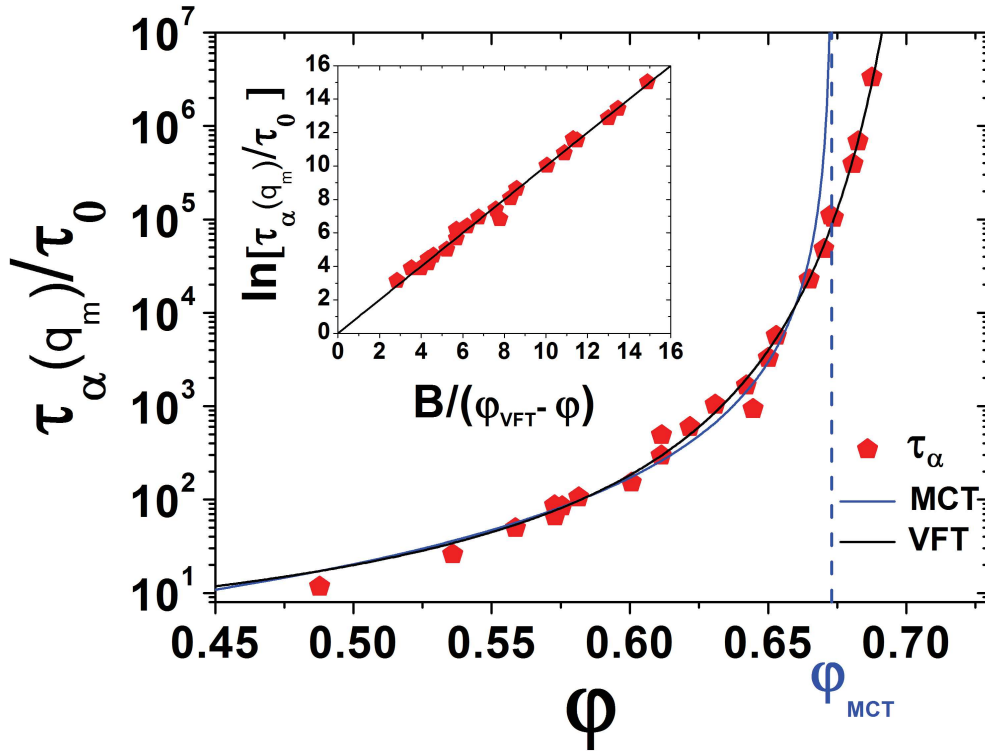


Figure 5.12 – Ajustements de la croissance des temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ à l'aide d'une loi Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) classique (courbe noire), cf. eq. 1.12. En bleu la divergence prédite par la théorie de couplage des modes (MCT), cf. eq. 1.11. Les paramètres d'ajustements sont récapitulés dans les tableaux 5.2 et 5.3. La ligne verticale pointillée représente la fraction volumique critique ϕ_{MCT} prédite par un ajustement MCT avec un exposant γ compatible avec la théorie. Dans l'encadré sont représentées les mêmes données que la figure principale, dans un système de coordonnées choisi de telle sorte que la loi VFT est modélisée par une droite. Clairement, la divergence exponentielle prédite par la loi VFT ajuste les données sur une gamme de fractions volumiques plus large que la divergence en loi de puissance prédite par MCT.

ϕ_{VFT}	$\Delta\phi_{VFT}$	B	ΔB
0.735	0.001	0.702	0.005

Table 5.3 – Valeurs des paramètres de l'ajustement obtenus pour une divergence type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (cf. eq. 1.12).

Pour résumer cette partie sur l'étude de la forme fonctionnelle de la croissance de $\tau_\alpha(q_m)(\phi)$, nous avons montré que la dynamique était bien modélisée par une approche de type MCT jusqu'à des fractions volumiques autour de la fraction volumique critique $\phi_{MCT} = 0.673$. Au-delà, dans un régime concentré on retrouve une dynamique activée, caractérisée par une évolution exponentielle de $\tau_\alpha(q_m)$ en fonction de la distance à $\phi_{VFT} = 0.735$. Ce comportement aussi bien observé par [19] pour un système de sphères dures et ici pour un système de particules légèrement déformables, suggère que la phénoménologie observée pour les systèmes moléculaires peut être étendue à différents types de suspensions colloïdales.

5.1.4 Dynamique *self* : $S(q) \approx 1$

Nous avons vu dans la partie 2.2.1 que, de part sa définition le facteur de structure dynamique mesuré en diffusion de la lumière sonde les mouvements collectifs de particules (cf. eq. 2.22). Cependant sous certaines conditions, on montre qu'il est possible de sonder le mouvement des particules seules (*self*). En reprenant l'argument détaillé dans la section 2.2.1, ces conditions sont réalisées quand on sonde la dynamique microscopique pour des valeurs de $q = q_s$ telles que $S(q) \approx 1$. L'évolution de la dynamique *self*, caractérisée par le coefficient de diffusion à temps long D_L^s , vis-à-vis de φ est un problème qui fait essentiellement intervenir les interactions hydrodynamiques entre particules. Il a été beaucoup étudié pour des systèmes de sphères dures d'un point de vue théorique [112, 140], mais aussi d'un point de vue expérimental [49, 133]. Néanmoins, il semble qu'aucune étude n'ait été faite pour des suspensions de microgels. Au cours de cette étude, nous avons mesuré le temps de relaxation *self*

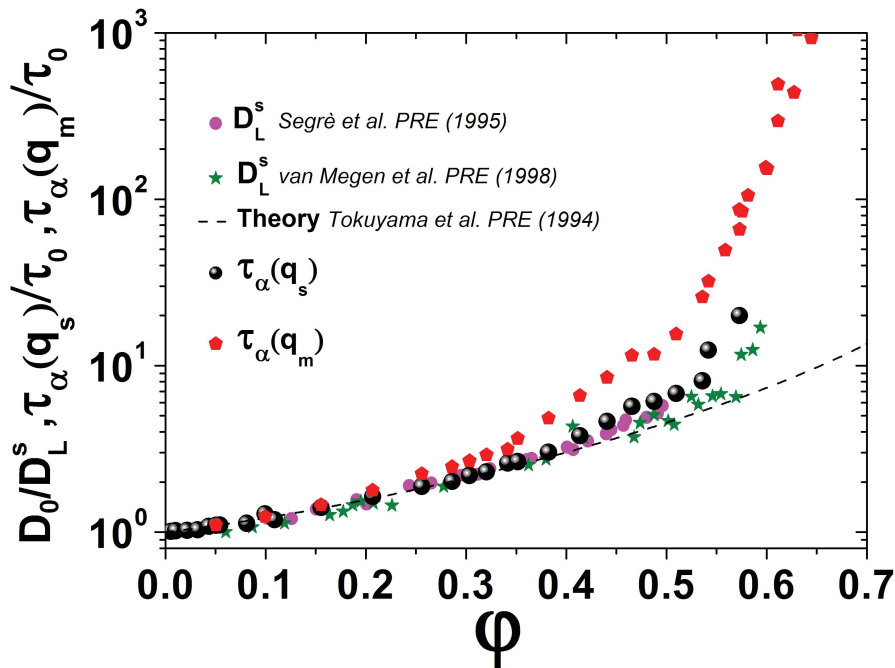


Figure 5.13 – Temps de relaxation $\tau_\alpha(q_s)/\tau_0$ (en noir) pour des suspension de microgels, q_s correspond au vecteur de diffusion où $S(q) \approx 1$. Dans ces conditions nous mesurons un fonction de diffusion intermédiaire incohérente, cette dernière donne des informations sur la dynamique *self* des particules, pour les détails sur la mesure de $\tau_\alpha(q_s)$ voir la section 4.3.2. Les données magenta et vertes sont tirées des références [133] et [49], elles correspondent à des mesures de coefficients de diffusion *self* à temps longs pour des suspensions de sphères dures. La ligne noire correspond au modèle théorique de Tokuyama et al. [112].

$\tau_\alpha(q_s)$ pour des fractions volumiques allant jusqu'à $\varphi \approx 0.6$. Ces données sont représentées en noir sur la figure 5.13. Nous avons représenté des mesures de coefficients de diffusion à temps longs obtenues pour des suspensions de sphères dures d'après les références [49, 133]. La ligne noire représente le modèle théorique prévu par Tokuyama et al. pour des sphères dures [112]. Nous pouvons constater que les données obtenues pour les suspensions de microgels étudiées ici correspondent à celles attendues pour un système de sphères dures.

Nous remarquons que les différences notables entre les données et la théorie de *Tokuyama et al.* d'une part, et la dynamique collective et la dynamique *self* d'autre part apparaissent à partir de $\varphi \sim 0.5$. Il serait donc intéressant de compléter l'étude de la dynamique *self* dans le régime $\varphi \gtrsim 0.5$.

5.2 Viscosité : vitesses de sédimentation

Dans cette partie, nous détaillerons les mesures de vitesses de sédimentation des particules-sondes au sein de la suspension de microgels. Ensuite, nous utiliserons la même approche utilisée précédemment pour étudier la forme fonctionnelle de la croissance des données de viscosité à hautes fractions volumiques. Pour finir, nous discuterons des différents ajustements obtenus pour la viscosité et pour la dynamique microscopique.

5.2.1 Mesures des vitesses de sédimentation

Pour mesurer la viscosité de la suspension de microgels, nous avons ajouté en petite proportion (cf. tab. 5.5) des particules-sondes de silice. Puis, nous avons mesuré la vitesse de sédimentation des particules-sondes à l'aide de l'expérience spécialement mise en place au cours de ce travail et détaillée dans la section 3.1.2. Rappelons que le but de cette expérience est de mesurer simultanément la dynamique microscopique de la suspension de microgels et la vitesse de sédimentation des sondes, donnant accès à la viscosité de la suspension. Ceci nous permet de nous affranchir des problèmes liés à la comparaison des mesures de dynamique et de viscosité à hauts φ discutés dans l'introduction (cf. sec. 1.2.3). Cependant, rappelons que cette expérience ne nous permet pas de mesurer les dynamiques trop rapides, typiquement les temps de relaxation tel que $\tau_\alpha \lesssim 0.1s$ correspondant dans notre cas à des échantillons à des fractions volumiques $\varphi \lesssim 0.6$.

Ainsi, pour tous les échantillons à $\varphi \lesssim 0.6$ nous avons mesuré la viscosité en mesurant la vitesse des particules-sondes. Ensuite, pour déterminer le temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ de ces derniers, nous les avons transvasés dans une cellule adaptée. Nous permettant ainsi d'étudier leur dynamique à l'aide de l'appareil standard de *DLS* décrit dans la section 3.1.5. Il est important de souligner que dans la gamme de fractions volumiques équivalente $\varphi \lesssim 0.6$, la viscosité et le temps de relaxation ne dépendent pas fortement de φ . Ceci nous permettra de comparer la viscosité et la dynamique du système et ce sans avoir à se soucier d'une éventuelle différence des fractions volumiques absolues, discutée dans l'introduction. En revanche, cette considération n'est plus vraie pour des échantillons $\varphi \gtrsim 0.6$ où le temps de relaxation et la viscosité du système dépendent fortement de φ . Ainsi, toutes les mesures de viscosité effectuées à $\varphi \gtrsim 0.6$ ont été faites simultanément avec les mesures de dynamique à l'aide de l'expérience décrite dans la section 3.1.

Dans la suite nous détaillerons dans un régime faiblement concentré et fortement concentré respectivement, quelques mesures représentatives des vitesses de sédimentation qui nous ont permis de mesurer la viscosité de la suspension de microgels.

Sur la page ci-contre (cf. fig. 5.14) sont représentés les résultats de l'analyse de trois expériences où l'on a mesuré les vitesses de sédimentation de particules-sondes dans une suspension modérément concentrée en particules de microgel. De haut en bas, les fractions volumiques en microgels sont : $\varphi = 0.36$, $\varphi = 0.45$, $\varphi = 0.49$. La colonne de gauche représente les mesures de vitesses suivant les directions verticale (en noir) et horizontale (en rouge) extraites à l'aide de la méthode d'analyse d'images détaillée dans la section 4.4. La colonne de droite représente les déplacements cumulés suivant les directions verticale et horizontale, $d = \int v(t) dt$, obtenus à partir de l'intégration des vitesses au cours du temps $v(t)$.

En observant les vitesses $v(t)$ au cours du temps, on remarque une allure similaire pour les trois expériences. Au début on constate un régime où les fluctuations de vitesses sont importantes. En pratique on vient de mélanger l'échantillon à une température de l'ordre de 25°C pour homogénéiser la suspension de silice au sein de la suspension de microgels. Puis on introduit ce dernier dans l'appareil de mesure et on lance l'acquisition d'images. Il y a alors un temps d'équilibration du système pendant lequel les fluctuations de vitesses sont typiquement importantes. Une fois ce régime transitoire terminé, on remarque qu'on atteint un régime stationnaire où la vitesse de sédimentation (en noir) fluctue autour d'une valeur stable. Finalement, on remarque une dernière phase où la vitesse verticale décroît lentement jusqu'à zéro. Cette phase est causée par l'approche puis par le passage du front de sédimentation. Le front de sédimentation est la région spatiale de l'échantillon délimitant le surnageant de la suspension qui sédimente².

Sur la colonne de droite sont représentés les déplacements cumulés obtenus en intégrant la vitesse (cf. eq. 4.26). Dans cette représentation, les fluctuations de vitesses sont lissées et on voit clairement que le déplacement est proportionnel au temps. Pour extraire la vitesse de sédimentation, on effectue une régression linéaire sur les déplacements cumulés, sur un intervalle choisi où le déplacement est le plus linéaire possible. Cet intervalle, correspondant typiquement à la phase où la vitesse $v(t)$ est stationnaire. Une fois la vitesse de sédimentation v_s mesurée, la viscosité relative de la suspension est alors donnée par $\eta/\eta_0 = v_0/v_s$ (cf. eq. 1.24), où v_0 est la vitesse de sédimentation des particules dans l'eau à la température équivalente³ (cf. eq. 4.28). L'incertitude sur la vitesse de sédimentation (et donc sur la viscosité) peut être estimée en prenant l'incertitude sur l'ajustement de $d(t)$. Cette erreur est toutefois très faible et ne représente qu'une borne inférieure de l'incertitude. Une estimation plus réaliste de l'incertitude peut être obtenue en considérant l'écart des valeurs de viscosité en fonction de φ par rapport à un ajustement de $\eta(\varphi)$ par une fonction "lisse", par exemple une loi de type *VFT* qu'on précisera par la suite. Par cette méthode, on estime alors que l'erreur relative typique sur la mesure de la vitesse de sédimentation est telle que $\Delta v_s/v_s \sim 10 - 20\%$. Cette incertitude peut sembler importante à première vue, mais elle est négligeable dans un régime concentré où la viscosité de la suspension augmente de plusieurs ordres de grandeurs.

2. Les mesures des vitesses de sédimentation sont effectuées à mi-hauteur de la cellule.

3. Pour rappel $v_0 \approx 8 \mu\text{m/s}$ à 20°C .

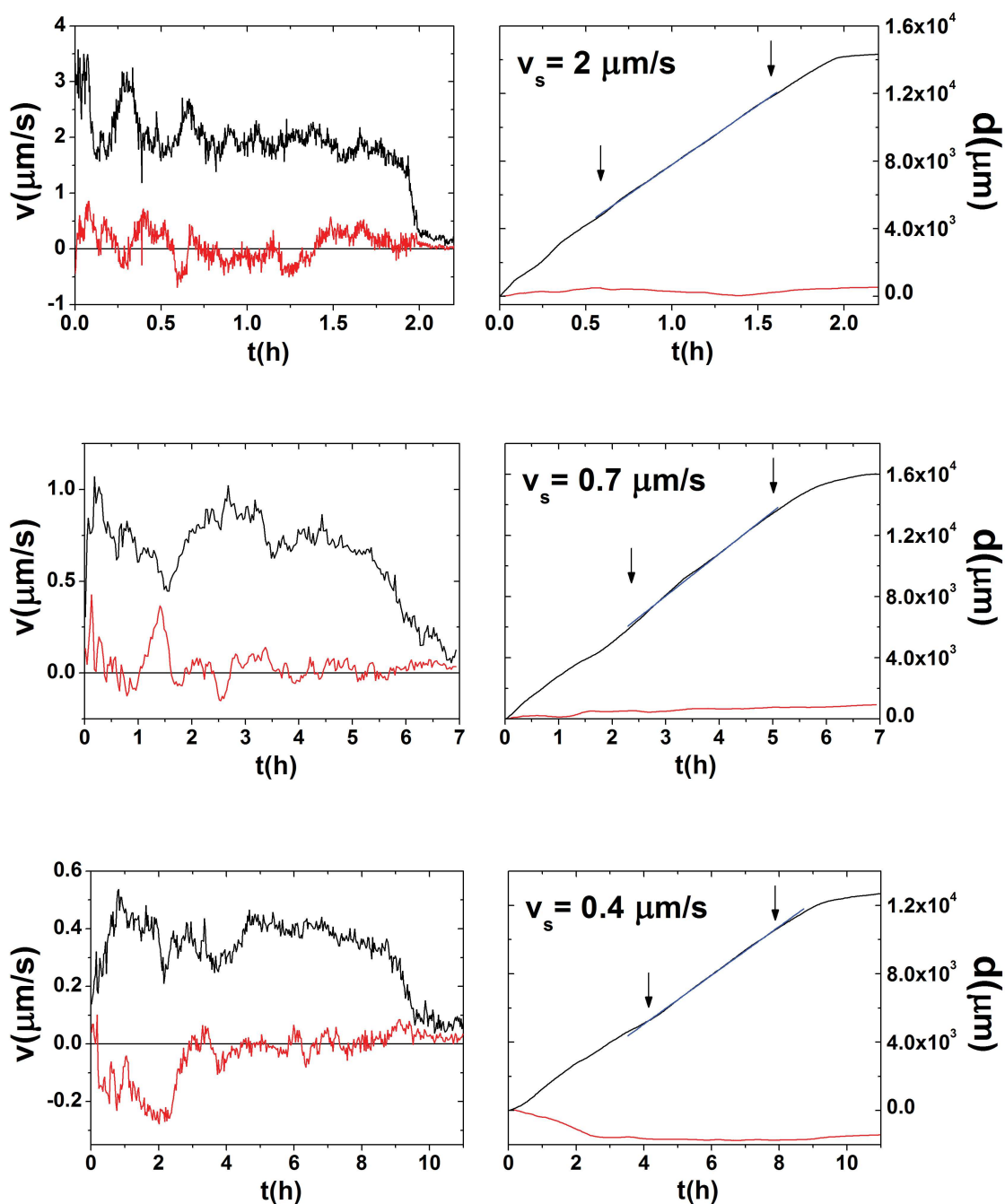


Figure 5.14 – Mesures typiques de vitesses de sédimentation des particules-sondes de silice au sein de la suspension de microgels, mesurées à l’aide de l’expérience 3.1.2 et analysées à partir de la méthode décrite dans la section 4.4. Les fractions volumiques en microgels sont (de haut en bas) : $\varphi = 0.36$, $\varphi = 0.45$, $\varphi = 0.49$. La colonne de gauche représente les vitesses suivant les directions verticale (en noir), et horizontale (en rouge). La vitesse est moyennée sur des petits intervalles de temps (typiquement de la dizaine de secondes pour l’échantillon le plus dilué, à la dizaine de minutes pour échantillon le plus concentré) et elle est représentée en fonction du temps sur la durée totale de l’expérience. À droite sont représentés les déplacements cumulés obtenus à partir de l’intégration de la vitesse au cours du temps. Les flèches indiquent l’intervalle choisi pour effectuer la régression linéaire sur les déplacements (lignes bleues).

À première vue, on pourrait penser que les fluctuations de vitesses dans le système sont importantes et qu'il doit y avoir un souci d'équilibration de l'échantillon ; par exemple des mouvements de convections causés par un mauvais contrôle de température. On a toutefois montré que la température est très stable, les variations de température sont de l'ordre de 0.02°C sur plusieurs heures (cf. fig. 3.6). Des fluctuations de vitesses sont généralement présentes même pour des particules sédimentant dans un fluide simple. L'origine de ces fluctuations a été beaucoup discutée ces dernières années [141, 142, 143, 144], elles sont causées par un changement continu de la microstructure de la suspension constituée par les particules qui sédimentent.

Ce phénomène complexe est principalement lié aux interactions hydrodynamiques entre les particules. Ces interactions étant à longues portées ($\propto 1/r$), les fluctuations relatives de la vitesse de sédimentation sont observables même à faibles fractions volumiques. On montre que les fluctuations relatives de la vitesse de sédimentation varient comme $k\varphi_s^{1/3}$, où $k \sim 2 - 3$ [143]. Ainsi même pour une faible fraction volumique en particules-sondes ($\varphi_s \sim 10^{-4}$), des variations relatives de la vitesse de sédimentation de l'ordre de $10 - 20\%$ sont envisageables. Bien que ces études concernent la sédimentation de particules dans des solvants simples, dans le cas présenté ici où le milieu effectif est une suspension colloïdale, l'ordre de grandeur des fluctuations observées semble cohérent avec ce qui est observé dans un fluide simple. Dans cette étude, nous ne nous sommes pas intéressés de près à ces fluctuations. Nous nous sommes seulement intéressés à la vitesse moyenne pour en déduire la viscosité de la suspension. Cependant, on notera que pour limiter les interactions hydrodynamiques entre les particules sondes et donc les fluctuations de vitesses, il est important de travailler à faibles fractions volumiques en particules-sondes, cette condition est toujours vérifiée pour les expériences menées dans ce travail, où typiquement $\varphi_s \sim 10^{-4}$.

Sur la figure 5.15 représentée sur la page ci-contre nous avons représenté, de manière analogue à la page précédente, des mesures de vitesses de sédimentation, mais cette fois dans un régime très concentré en particules. De haut en bas : $\varphi = 0.65$, $\varphi = 0.665$, $\varphi = 0.67$. Expérimentalement, l'équilibration des échantillons concentrés pour la mesure de la vitesse de sédimentation (et donc de η) est plus délicate que pour la mesure de τ_α . Typiquement, chaque échantillon est placé à une température autour de 25°C pendant plusieurs heures, pour fluidifier l'échantillon et faciliter une première équilibration. Puis, une rampe de températures décroissantes très lente est appliquée sur parfois plusieurs jours de manière à atteindre la température désirée, jusqu'à une fraction volumique plus grande que celle de départ. On remarquera sur la figure 5.15 la durée typique des expériences effectuées. Par exemple, pour l'échantillon le plus concentré, l'expérience dure plus de quatre jours. L'échantillon à $\varphi = 0.67$ est l'échantillon le plus concentré pour lequel nous avons fait une mesure de vitesse de sédimentation. On remarque que la mesure de vitesse verticale est relativement constante sur plusieurs jours. Elle est très petite, autour de $0.2\ \mu\text{m}/\text{h}$. Pour mieux appréhender la lenteur du processus, ceci correspond à un déplacement de la particule sur une distance comparable à son diamètre ($d = 4.6\ \mu\text{m}$) en $24\ \text{h}$! Cependant, nous avons constaté des fluctuations de vitesses horizontales anormalement importantes et de grandes périodes temporelles (typiquement une vingtaine d'heures).

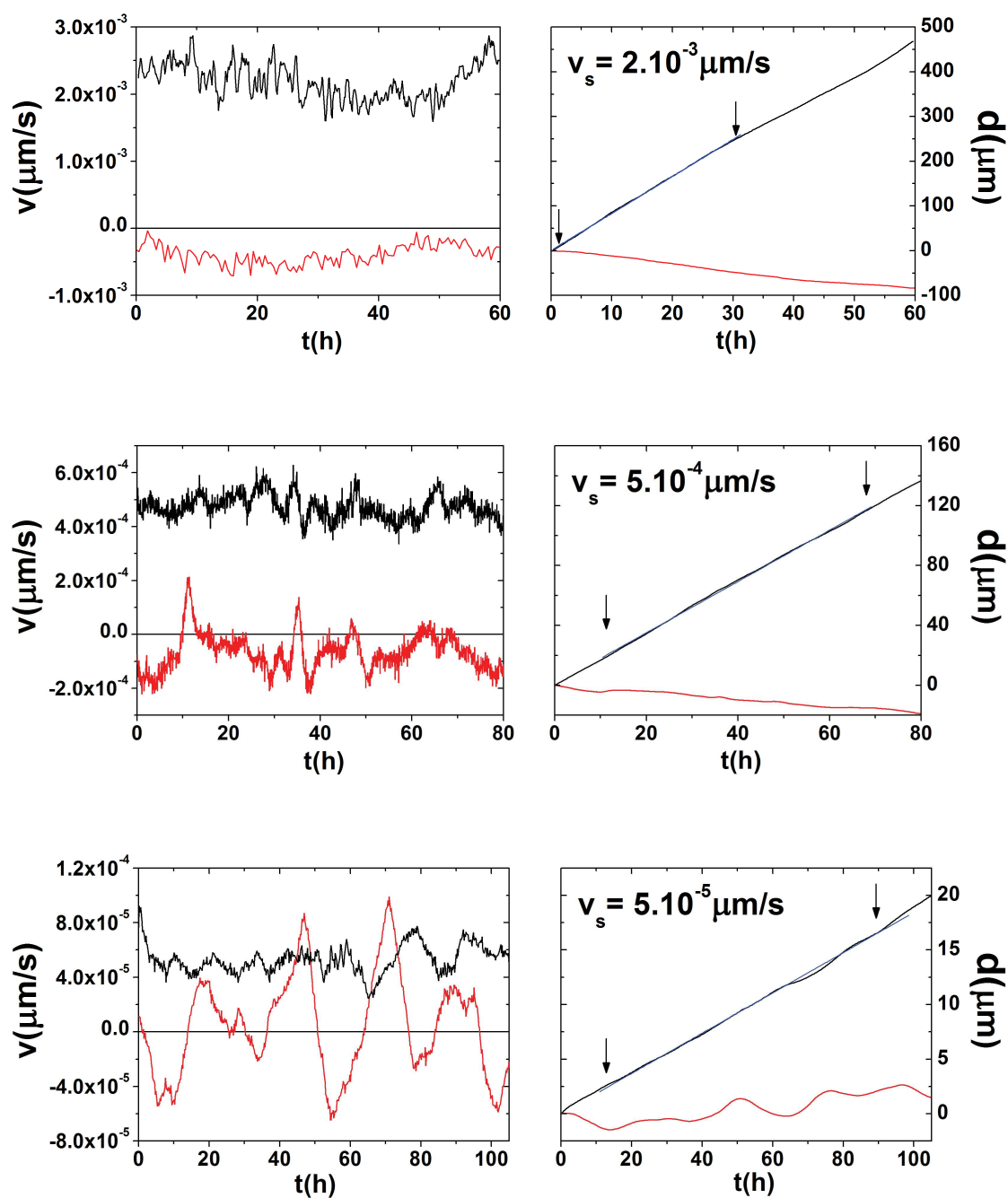


Figure 5.15 – Vitesses de sédimentation des particules-sondes au sein de la suspension de microgels dans un régime fortement concentré en particules, mesurées à l’aide de l’expérience 3.1.2 et analysées à partir de la méthode décrite dans la section 4.4. Les fractions volumiques en microgels sont de haut en bas : $\varphi = 0.65$, $\varphi = 0.665$, $\varphi = 0.67$. La colonne de gauche représente les vitesses suivant les directions verticale (en noir), et horizontale (en rouge). La colonne de droite représente les déplacements cumulés, suivant les directions verticale (en noir) et horizontale (en rouge). La mesure en bas, correspond à l’échantillon le plus concentré pour lequel nous avons pu mesurer une vitesse de sédimentation. Dans ce cas, la particule-sonde se déplace très lentement, typiquement d’une distance équivalente à sa taille en 24 h.

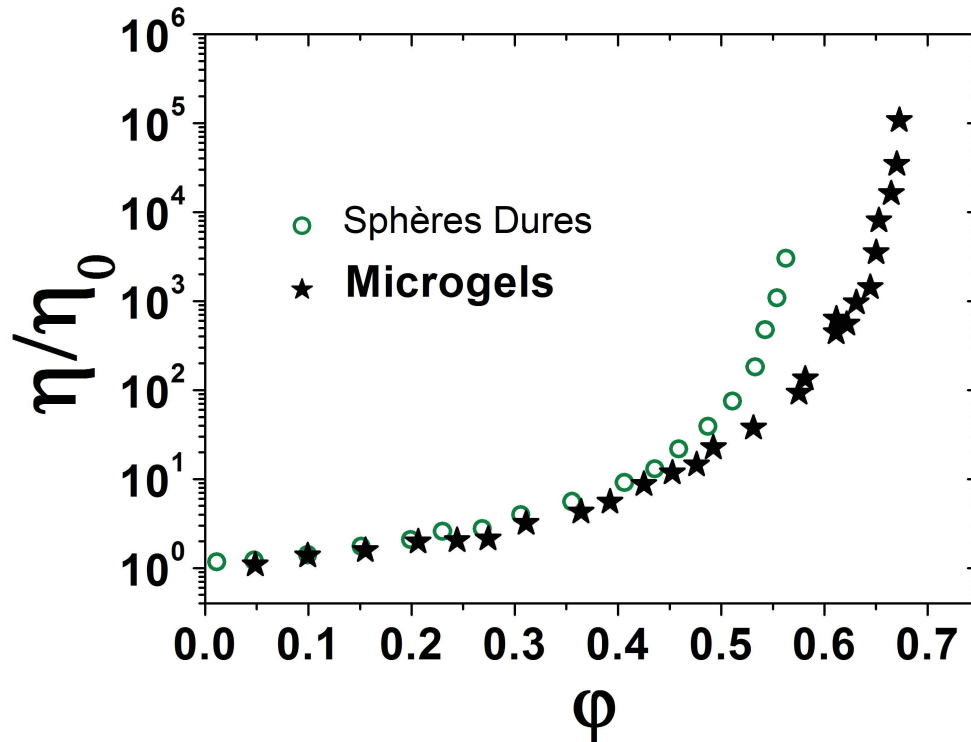


Figure 5.16 – Viscosité des suspensions de microgels (étoiles noires) et viscosité pour suspension de sphères dures (en vert), d’après [56]. Les données de viscosité mesurées dans ce travail permettent d’étendre de presque deux décades les données obtenues précédemment par [56].

Nous ne savons pas si ces fluctuations sont propres à l’échantillon, ou si elles viennent plutôt d’un problème technique lié au montage expérimental. Pour les autres mesures, nous n’avons pas observé de tels comportements. Néanmoins nous avons pu constater parfois une vitesse horizontale de moyenne strictement non nulle. Cependant, en analysant les déplacements cumulés on remarque que le déplacement horizontal cumulé est toujours beaucoup plus faible que le déplacement vertical. Nous avons pensé aussi à un problème de verticalité du porte-échantillon, qui a été récemment amélioré, mais qui reste encore à être étudié plus en détails.

Sur la figure 5.16 sont représentées les mesures de viscosité (étoiles noires) extraites des mesures de vitesses de sédimentation. Nous y avons ajouté les mesures de viscosité pour un système de sphères dures (en vert) tirées de [56], discutées dans l’introduction. Ces mesures couvrent à ce jour, la plus grande gamme de viscosité à taux de cisaillements nuls valable pour une suspension de sphères dures. Nous remarquons que les mesures effectuées dans ce travail s’étendent quasiment sur deux décades de plus en viscosité. Par ailleurs, nous noterons que de manière similaire aux mesures de dynamique, la fraction volumique critique de divergence est décalée à plus grands ϕ que celle d’un système de particules indéformables. Dans la suite, nous caractériserons la forme fonctionnelle de la croissance de la viscosité du système en fonction de la fraction volumique et nous la comparerons aux ajustements obtenus pour $\tau_\alpha(q_m)$.

5.2.2 Forme fonctionnelle de la croissance de $\eta(\varphi)$

Pour caractériser la croissance de la viscosité avec la fraction volumique nous utilisons seulement les données pour lesquelles nous avons mesuré simultanément le temps de relaxation et la viscosité. De cette manière nous sommes sûrs de pouvoir nous affranchir d'un quelconque problème lié à la détermination de la fraction volumique absolue du système. Nous utilisons les mêmes approches théoriques (*MCT*, *VFT*) que celles utilisées précédemment pour l'ajustement des données de dynamique microscopique. Pour rappel, la théorie *MCT* prévoit une divergence en loi de puissance de la viscosité $\eta/\eta_0 = A(\varphi_c - \varphi)^{-\gamma}$, alors que la théorie *VFT* prédit une croissance exponentielle de la viscosité $\eta/\eta_0 = \exp[B/(\varphi_c - \varphi)]$ (cf. eq. 1.13). Les ajustements obtenus sont représentés sur la figure 5.17.

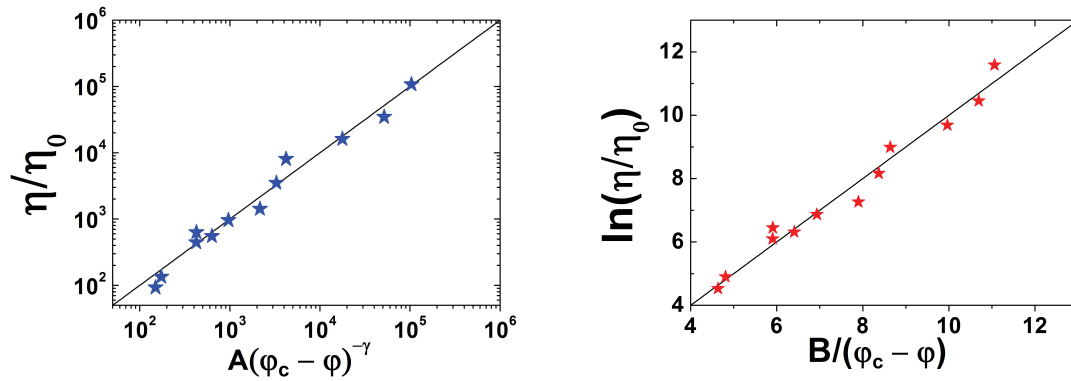


Figure 5.17 – Ajustements des données de viscosité suivant une approche *MCT* à gauche et *VFT* à droite. Dans la gamme de fractions volumiques explorée pour la viscosité, les deux approches ajustent bien les données, même si *VFT* donne un ajustement de qualité légèrement supérieure.

Sur la figure de gauche est représenté le résultat de l'ajustement *MCT*. À droite, le résultat pour une approche de type *VFT*. Les valeurs des paramètres d'ajustements sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

φ_{MCT}	$\Delta\varphi_{MCT}$	A	ΔA	γ	φ_{VFT}	$\Delta\varphi_{VFT}$	B	ΔB
0.680	0.002	0.57	0.1	2.47	0.743	0.002	0.78	0.01

Table 5.4 – Valeurs des paramètres des ajustements de la viscosité obtenus pour une modélisation de type *MCT* (à gauche) et *VFT* (à droite).

Pour ajuster les données, nous avons utilisé la méthode d'ajustement détaillée précédemment. Cette dernière nous permet de trouver la fraction volumique critique qui ajuste le mieux les données (celle pour laquelle le paramètre *F-test* est maximal). Notons que, pour l'ajustement *MCT* nous avons imposé une valeur $\gamma = 2.47$ compatible avec la théorie et identique à celle utilisée pour les ajustements de $\tau_\alpha(q_m)$. On notera que le coefficient de détermination R^2 est sensiblement meilleur pour l'ajustement *VFT* : $R^2 = 0.998$ que celui de l'ajustement *MCT* : $R^2 = 0.977$. Cependant les deux approches modélisent bien les données, et cela ne permet pas de trancher franchement en faveur d'un modèle plutôt qu'un autre.

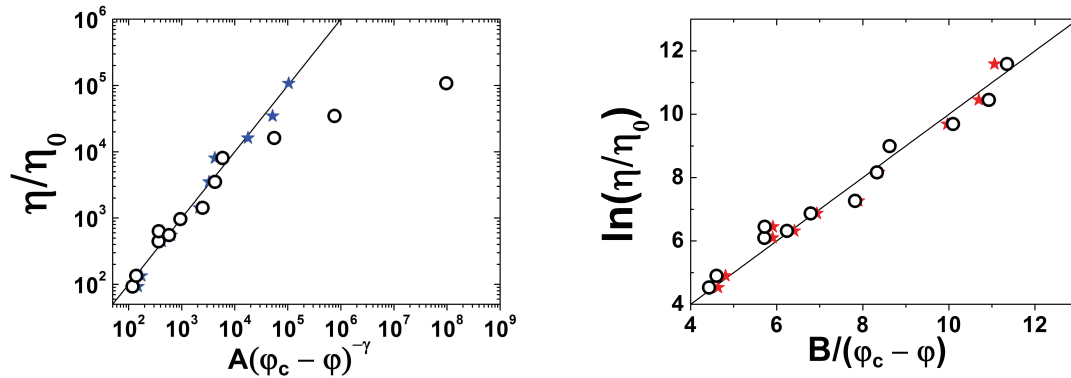


Figure 5.18 – Ajustements des données de viscosité suivant une approche *MCT* à gauche et *VFT* à droite. Les cercles noirs représentent les données pour lesquelles on a imposé la fraction volumique critique de divergence obtenue à partir des ajustements sur le temps de relaxation (cf. tab. 5.2 et 5.3). Les étoiles correspondent aux données de la figure 5.17.

Cependant, nous pouvons pousser l'analyse un peu plus loin en tenant compte des résultats obtenus pour les mesures de la dynamique microscopique détaillés précédemment. La théorie de couplage de modes prévoit une divergence de la viscosité et du temps de relaxation du système à une même fraction volumique critique φ_c [139]. Étant donné que nous avons plus de mesures, et à plus hautes fractions volumiques pour la dynamique microscopique, on peut raisonnablement imposer la fraction volumique critique obtenue pour l'ajustement *MCT* de la dynamique microscopique $\varphi_c = 0.673$ (cf. tab. 5.2) aux ajustements des mesures de viscosité. Le résultat est représenté sur la figure 5.18 à gauche (cercle noirs), où sont aussi représentées les données de la figure 5.17 (étoiles). On voit clairement le désaccord avec une approche de type *MCT*. Typiquement les données les plus concentrées s'écartent d'un comportement en loi de puissance attendu pour une croissance en accord avec *MCT*. Ceci montre un incohérence d'une approche *MCT*, qui ne permet pas d'ajuster les données de viscosité à une fraction critique de divergence égale à celle de la dynamique microscopique.

On peut effectuer un raisonnement similaire, avec l'approche de type *VFT*, en imposant un fraction critique de divergence pour les données de viscosité égale à celle obtenue pour la dynamique microscopique $\varphi_c = 0.735$ (cf. tab. 5.3). Ces données sont représentées en cercle noirs sur la figure 5.18 à droite. On remarque que les données restent toujours bien ajustées par une croissance exponentielle. Ceci suggère donc que, aux incertitudes expérimentales près, une loi de type *VFT* ajuste bien à la fois $\tau_\alpha(\varphi)$ et $\eta(\varphi)$ avec une seule même valeur de la fraction volumique critique φ_c .

Pour conclure, on constate que pour ajuster au mieux les données de viscosité à l'aide de la théorie *MCT*, nous sommes obligés d'imposer une fraction volumique critique de divergence différente de celle obtenue pour l'ajustement du temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$. Un résultat qui n'est pas cohérent avec la théorie de couplage de modes. En revanche, une loi *VFT* reproduit très bien à la fois la croissance du temps caractéristique de la dynamique microscopique et de la viscosité, avec une seule fraction volumique critique.

5.3 Relation entre la dynamique microscopique et la viscosité

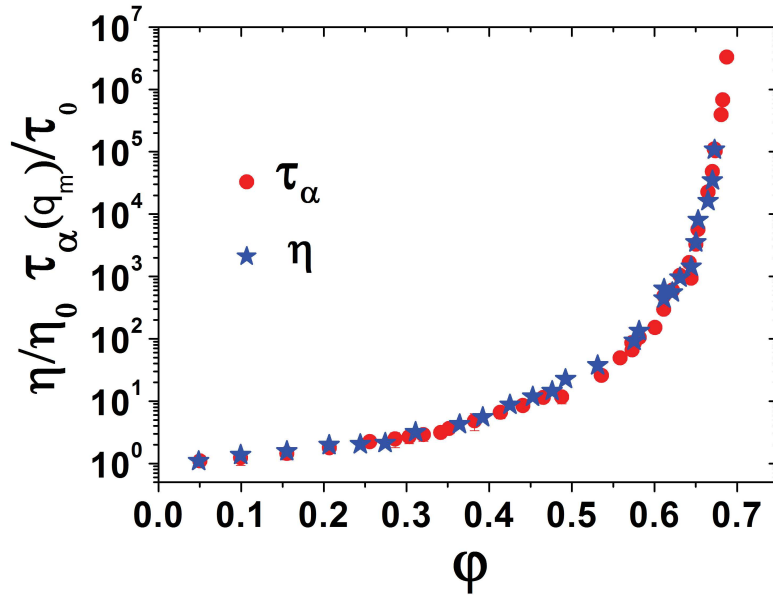


Figure 5.19 – Comparaison entre les données de dynamique $\tau_\alpha(q_m)$ mesurées au pic de $S(q)$ et les données de viscosité pour les suspensions de microgels étudiées. On constate que $\tau_\alpha(q_m)$ et η sont bien couplés jusque dans un régime très concentré.

Sur la figure 5.19 sont reportées toutes les mesures de dynamiques au pic de $S(q)$ et de viscosité obtenues lors de cette étude. La question portant sur la relation entre la viscosité η et le temps de relaxation $\tau_\alpha(q_m)$ mesuré au pic de $S(q)$ pour une suspension colloïdale concentrée, était une des premières motivations de ce travail. On constate sur la figure 5.19 que l'accroissement du temps de relaxation normalisé $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ est égal à l'accroissement de la viscosité relative η/η_0 de la suspension. La viscosité est donc couplée avec le temps de relaxation structurale $\tau_\alpha(q_m)$ mesuré au maximum de $S(q)$. Ce résultat préalablement établi par *Segrè et al.* [52] pour un système de sphères dures dans une gamme restreinte de ϕ , avant le début du régime surfondu, s'étend donc sur plusieurs ordres de grandeurs, jusqu'au régime profondément surfondu.

Pour mieux représenter ce couplage, on peut représenter $\tau_\alpha(q_m)/\tau_0$ en fonction de η/η_0 . Ceci est possible car nous avons mesuré les données de viscosité et de dynamique dans un régime concentré rigoureusement à la même fraction volumique. Cependant pour les mesures à $\phi \lesssim 0.6$, nous ne disposons pas de mesures simultanées car la dynamique est trop rapide pour être mesurée à l'aide du dispositif *multispeckles*. Dans ce régime, pour chaque mesure de $\eta(\phi)$ nous avons obtenu la valeur respective de $\tau_\alpha(q_m)$ par interpolation linéaire des mesures de dynamique disponibles aux fractions volumiques proches de ϕ . Nous soulignons que cette procédure n'introduit pas d'incertitude significative car dans ce régime τ_α et η varient lentement avec ϕ . Ces données sont représentées en cercles noirs sur la figure 5.20. La partie hachurée correspond à la limite de viscosité et de dynamique sondée dans l'expérience de *Segrè et al.* [52].

Nous pouvons constater que nous avons étendu leurs résultats sur plus de trois décades supplémentaires. Dans l'encadré de la figure 5.20 est représenté le facteur β discuté dans l'introduction. Il est défini comme le rapport du temps de relaxation normalisé sur la viscosité relative du système : $\beta = [\tau_\alpha(q_m)/\tau_0] \times [\eta/\eta_0]^{-1}$. Nous remarquons que $\beta \sim 1$, et qu'il fluctue autour de l'unité, l'amplitude des fluctuations est en accord avec les incertitudes de mesures expérimentales.

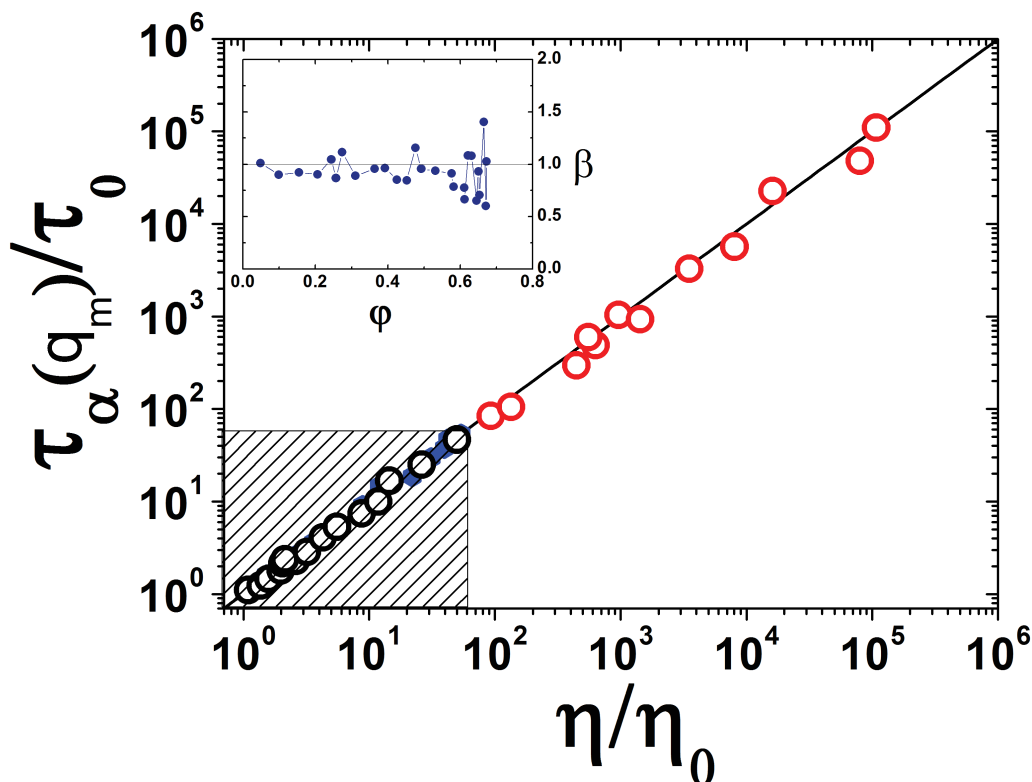


Figure 5.20 – Figure principale : temps de relaxation structurale normalisés mesurés au pic du facteur de structure statique en fonction de la viscosité relative. Les cercles noirs représentent les données à $\phi \lesssim 0.6$ pour lesquelles les mesures de τ_α et η ne sont pas simultanées (voir texte). Les cercles rouges sont les données à $\phi \gtrsim 0.6$ pour lesquelles les mesures de dynamique et de viscosité sont simultanées. La zone hachurée, représente l'étendue des données préalablement obtenues par Segrè *et al.* [52] (en bleu). On constate clairement avec cette représentation le couplage entre τ_α et η sur plusieurs ordres de grandeurs. **Encadré :** coefficient β (voir texte) en fonction de la fraction volumique. La valeur de β fluctue autour de 1, l'amplitude des fluctuations est comparable aux incertitudes expérimentales.



Annexes

	●	●	●	●	●
m_0 (g)	0.55540	0.65524	0.88881	1.10180	0.99168
w_0	0.02326	0.02146	0.02193	0.01534	0.01157
m_{Si} (g)	0.01206	0.02218	0.02968	0.02154	0.02682
w	0.02277	0.02076	0.02122	0.01504	0.01126
φ_0	0.62738	0.57187	0.58474	0.41427	0.31001
φ_0^k	0.62606	0.57077	0.58359	0.41369	0.30969
$\varphi_s (\times 10^{-4})$	1	1.5	1.5	1	1

Table 5.5 – Récapitulatif des quantités de produits utilisés pour chaque échantillon. m_0 est la masse de solution de microgels à une fraction massique w_0 . m_{Si} représente la masse ajoutée d'une solution de particules-sondes de silice dispersées dans de l'eau à une fraction volumique $\varphi_s^0 = 5.10^{-3}$. w est la fraction massique finale en microgels de l'échantillon. φ_0 est la fraction volumique vraie (cf. eq. 3.8). φ_0^k est la fraction volumique calculée à l'aide de l'approximation $\varphi = wk$ (cf. eq. 3.11). φ_s est la fraction volumique en particules de silice

Conclusions et Perspectives

Comprendre le comportement de la dynamique microscopique et de la viscosité des liquides surfondus représente un enjeu important pour appréhender la physique des systèmes vitreux. Ce travail a été principalement consacré à l'étude de la relation entre la dynamique microscopique et la viscosité d'une suspension colloïdale de microgels dans un régime concentré.

Pour y parvenir nous avons dû relever deux défis expérimentaux majeurs. Un premier lié à la difficulté de mesurer la viscosité dans la limite des taux de cisaillements nuls d'une suspension concentrée de colloïdes. Un deuxième lié à l'incertitude inévitable sur les mesures de fractions volumiques absolues. Pour pallier ces deux problèmes, nous avons proposé une expérience consistant à mesurer simultanément la dynamique et la viscosité d'une suspension colloïdale. La viscosité est obtenue en mesurant la vitesse de sédimentation de particules-sondes micrométriques dans un régime à faible nombre de *Péclet*. Pour mesurer la vitesse de sédimentation, nous avons utilisé une technique s'apparentant aux techniques de vélocimétrie *speckles*, couplée à un montage optique original. Nous avons montré qu'avec ces techniques nous étions capables de mesurer de petites vitesses de sédimentation, nous permettant ainsi d'accéder à des gammes de viscosité jusqu'alors inaccessibles à l'aide des techniques classiques de rhéologie. De plus, le caractère simultané des mesures nous a permis de comparer directement les mesures de viscosité et de dynamique obtenues à hautes fractions volumiques.

Nous avons mesuré le temps de relaxation au pic du facteur de structure statique et montré que celui-ci restait couplé à la viscosité, et cela pour des régimes fortement surfondus, étendant de plus de trois décades les résultats établis précédemment. Par ailleurs, nous avons montré que la croissance des données de viscosité et de dynamique avec la fraction volumique n'étaient pas modélisables à l'aide d'une divergence algébrique prévue par la théorie de couplage de modes. Nous avons remarqué que les données étaient mieux modélisées par une croissance exponentielle, donnée par une loi de type *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)*. Ce résultat préalablement observé dans les systèmes de particules indéformables, et uniquement pour la dynamique microscopique, n'avait jamais été observé pour des mesures de dynamique et de viscosité concernant des suspensions de particules légèrement déformables. L'observation d'un comportement similaire pour deux suspensions aux propriétés différentes, suggère donc un possible caractère universel d'une divergence de type *VFT* pour les suspensions colloïdales concentrées. Il est intéressant de noter que ce comportement s'apparente au comportement généralement observé pour les systèmes vitreux moléculaires.

Au cours de cette thèse, d'autres travaux stimulés par le fil principal de recherche discuté précédemment ont été effectués. Nous avons développé une méthode permettant de mesurer la fraction volumique absolue d'une suspension colloïdale avec une bonne précision. Cette méthode est basée sur des mesures conjointes, dans un régime dilué de viscosité, et de coefficients de diffusion *self*. Un autre point sur lequel nous avons travaillé concerne l'élaboration d'une technique d'acquisition d'images originale et particulièrement adaptée à l'étude des systèmes ayant une dynamique lente. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir étudier les relaxations du système sur plusieurs ordres de grandeurs et cela tout en travaillant à un taux d'acquisition moyen faible. Cela permet de réduire le nombre de données à acquérir et facilite l'étude, par exemple, de systèmes de la matière molle à l'aide de plusieurs caméras (différents vecteurs de diffusion).

Enfin, une étude a été consacrée à l'élaboration et à la validation d'une nouvelle méthode d'analyse de polydispersité, basée sur l'étude de fonctions de corrélation obtenues par diffusion dynamique de la lumière. Nous avons proposé un nouvel indicateur de polydispersité qui s'est avéré être plus robuste que celui proposé par la méthode d'analyse standard, dite des *cumulants*. La robustesse a été validée à l'aide de données simulées et aussi de données expérimentales. De plus, cette méthode a l'avantage de permettre de caractériser des échantillons fortement polydisperses voire bidisperses. Ce qui était jusqu'alors impossible à l'aide de la méthode classique des *cumulants*.

Le travail principal effectué dans cette thèse ouvre la voie vers des expériences qui doivent être effectuées pour finaliser cette étude. Par exemple, on a vu, qu'il fallait confirmer que la présence des particules-sondes n'avait pas d'effet sur la dynamique des particules de la suspension-hôte. Il serait intéressant aussi d'essayer d'étendre encore la gamme de viscosité à de plus hautes fractions volumiques. Ceci nous permettrait de nous éloigner encore un peu plus d'un régime *MCT*, et de vérifier si le couplage entre la viscosité et la dynamique est toujours observé dans un régime essentiellement *VFT*. Il serait aussi important d'étudier l'influence de la taille des particules-sondes sur la viscosité mesurée. Par exemple en variant les caractéristiques des sondes (taille, masse volumique), on peut jouer sur le nombre de *Péclet*. Ensuite, on pourrait comparer les viscosités mesurées et vérifier si le régime sondé par les particules-sondes est linéaire ou pas. Enfin, concernant les mesures de dynamique, il serait intéressant d'effectuer des mesures de dynamique *self* dans un régime plus concentré en particules et de les comparer aux mesures faites au pic du facteur de structure statique.

Concernant des perspectives à plus longs termes, des sujets multiples d'investigation se dessinent. Par exemple, l'étude du comportement d'un tel système dans la limite des grands nombres de *Péclet*. Quand les particules-sondes qui sédimentent, cisailent fortement la suspension. On pourrait se demander comment évoluent les vitesses de sédimentation au regard de l'accroissement de la fraction volumique dans un tel régime. On pourrait aussi étudier comment est affectée, par ce fort cisaillement, la dynamique microscopique des particules de la suspension-hôte. Nous avons vu aussi que les vitesses de sédimentation présentaient des fluctuations. Étudier par exemple comment évoluent ces fluctuations de vitesses en fonction de la fraction volumique en particules-hôtes, et comparer ces dernières avec celles observées dans le cas de la sédimentation de particules dans un liquide simple, serait un sujet d'étude stimulant.

Bibliographie

- [1] D. Weitz, P Harrowell, and J. Garrahan, “The nature of glass remains anything but clear,” *The New York Times*, 2008. [Online]. Available : [Link](#)
- [2] A. Cavagna, “Supercooled liquids for pedestrians,” *Physics Reports*, vol. 476, no. 4-6, pp. 51–124, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [3] L. Berthier and G. Biroli, “Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 587–645, 2011. [Online]. Available : [Link](#)
- [4] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, “Supercooled Liquids and Glasses,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. V, no. 95, p. 29, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [5] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. March, pp. 259–267, 2001. [Online]. Available : [Link](#)
- [6] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L’Hôte, and G. Tarjus, “Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence,” *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 76, no. 4, pp. 1–15, 2007. [Online]. Available : [Link](#)
- [7] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan, “Viscosity of glass-forming liquids.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 47, pp. 19 780–19 784, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [8] W. Kauzmann, “The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures,” *Chem Rev*, vol. 43, no. 2, pp. 219–256, 1948. [Online]. Available : [Link](#)
- [9] F. H. Stillinger and P. G. Debenedetti, “Glass Transition : Thermodynamics and Kinetics,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 4, no. 1, pp. 263–285, 2013. [Online]. Available : [Link](#)
- [10] W. Kob, “Survey of Theories of Glassy Behavior,” in *School on glass formers and Glass, Bengaulu*, 2010, pp. 1–24. [Online]. Available : [Link](#)

- [11] D. Turnbull and M. Cohen, "Free-Volume Model of the Amorphous Phase : Glass Transition," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, no. 1, pp. 120–125, 1961. [Online]. Available : [Link](#)
- [12] —, "On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, no. 6, p. 3038, 1970. [Online]. Available : [Link](#)
- [13] M. Cohen and D. Turnbull, "Molecular Transport in Liquids and Glasses," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 1959, p. 1164, 1959. [Online]. Available : [Link](#)
- [14] A. K. Doolittle, "Studies in newtonian flow. II. the dependence of the viscosity of liquids on free-space," *Journal of Applied Physics*, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475, 1951. [Online]. Available : [Link](#)
- [15] H. Vogel, "The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature," *Phys. Z.*, vol. 22, no. 645, 1921.
- [16] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses-II," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, pp. 789–794, 1925. [Online]. Available : [Link](#)
- [17] J. Rault, "Origin of the Vogel-Fulcher-Tamman law in glass-forming materials : the a-b bifurcation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 271, pp. 177–217, 2000. [Online]. Available : [Link](#)
- [18] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernández-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. Weitz, "Soft colloids make strong glasses." *Nature*, vol. 462, no. 7269, pp. 83–86, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [19] G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. Schofield, "Probing the equilibrium dynamics of colloidal hard spheres above the mode-coupling glass transition," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 8, pp. 1–4, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [20] A. S. Keys, A. R. Abate, S. C. Glotzer, and D. J. Durian, "Measurement of Growing Dynamical Lengthscales and Prediction of the Jamming Transition in a Granular Material," vol. 3, no. April, p. 5, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [21] J. S. Vrentas and J. L. Duda, "Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory," *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 15, no. 3, pp. 403–416, 1977. [Online]. Available : [Link](#)
- [22] S. M. Oversteegen and R. Roth, "General methods for free-volume theory," *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 21, pp. 1–12, 2005. [Online]. Available : [Link](#)
- [23] J. H. Gibbs, "Nature of the Glass Transition in Polymers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 25, no. 1, p. 185, 1956. [Online]. Available : [Link](#)

- [24] G. Adam and J. H. Gibbs, "On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 1, pp. 139–146, 1965. [Online]. Available : [Link](#)
- [25] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, "The glass transition and the nature of the glassy state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 3, p. 1297, 1958. [Online]. Available : [Link](#)
- [26] C. A. Angell, "Entropy and fragility in supercooling liquids," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 102, no. 2, p. 171, 1997. [Online]. Available : [Link](#)
- [27] J. Horbach and W. Kob, "Relaxation dynamics of a viscous silica melt : the intermediate scattering functions." *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 64, no. 4 Pt 1, p. 041503, 2001. [Online]. Available : [Link](#)
- [28] H. C. Andersen and W. Kob, "Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture : The van Hove correlation function," *Physical Review E*, vol. 51, no. 5, 1995. [Online]. Available : [Link](#)
- [29] C. A. Angell, "Perspectives on the Glass Transition," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 8, pp. 863–871, 1988. [Online]. Available : [Link](#)
- [30] L. Berthier and G. Tarjus, "Critical test of the mode-coupling theory of the glass transition," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 1–7, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [31] R. Brown, "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies," *Philosophical Magazine Series 4*, vol. 4, no. 21, pp. 161–173, 1828. [Online]. Available : [Link](#)
- [32] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen," *Annalen der Physik*, 1905. [Online]. Available : [Link](#)
- [33] W. Sutherland, "A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin," *Philosophical Magazine*, vol. 9, no. 54, 1905. [Online]. Available : [Link](#)
- [34] J. Perrin, "Mouvement brownien et réalité moléculaire," *Annales de Chimie et de Physique*, 1909. [Online]. Available : [Link](#)
- [35] W. C. K. Poon, "Colloidal Suspensions," in *The Oxford Handbook of Soft Condensed Matter*, D. a. Weitz and E. Terentjev, Eds. OUP Oxford, 2015, pp. 793–942. [Online]. Available : [Link](#)

- [36] R. Piazza, S. Buzzaccaro, and E. Secchi, “The unbearable heaviness of colloids : facts, surprises, and puzzles in sedimentation,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 28, p. 284109, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [37] W. C. K. Poon, “Physics. Colloids as big atoms.” *Science*, vol. 304, no. 5672, pp. 830–831, 2004. [Online]. Available : [Link](#)
- [38] P. N. Pusey and W. van Megen, “Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres,” *Nature*, vol. 320, no. 6060, pp. 340–342, 1985. [Online]. Available : [Link](#)
- [39] G. Uhlenbeck, “Round table discussion at the Symposium on the many-body problem,” *Stevens institue of Technology*, 1957.
- [40] B. Alder and T. Wainwright, “Phase Transition for a Hard Sphere System,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 1957, pp. 1208–1211, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [41] G. L. Hunter and E. R. Weeks, “The Physics of the Colloidal Glass Transition,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 066501, p. 52, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [42] P. N. Pusey, *Colloidal suspensions (Les Houches)*. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [43] D. Frenkel, “Order through disorder : entropy strikes back,” *Physics World*, no. February, pp. 24–25, 1993. [Online]. Available : [Link](#)
- [44] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, and M. E. Cates, “Hard spheres : crystallization and glass formation.” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, no. 1909, pp. 4993–5011, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [45] H. J. Schöpe, G. Bryant, and W. Van Megen, “Effect of polydispersity on the crystallization kinetics of suspensions of colloidal hard spheres when approaching the glass transition,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 8, 2007. [Online]. Available : [Link](#)
- [46] S. Auer and D. Frenkel, “Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy.” *Nature*, vol. 413, no. 6857, pp. 711–713, 2001. [Online]. Available : [Link](#)
- [47] J. D. Bernal and J. Mason, “Packing of Spheres : Co-ordination of Randomly Packed Spheres,” *Nature*, vol. 188, no. 4754, pp. 910–911, 1960. [Online]. Available : [Link](#)
- [48] E. R. Weeks, J. C. Crocker, L. A.C., A. Schofield, and D. Weitz, “Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition,” *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 627–631, 2000. [Online]. Available : [Link](#)

- [49] W. van Meegen, T. Mortensen, S. Williams, and J. Müller, “Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition,” *Physical Review E*, vol. 58, no. 5, pp. 6073–6085, 1998. [Online]. Available : [Link](#)
- [50] L. Berthier and T. Witten, “Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres,” *Physical Review E*, vol. 80, no. 2, p. 021502, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [51] —, “Compressing nearly hard sphere fluids increases fragility,” *europhysics journal*, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [52] P. N. Segrè, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon, “Viscosity and structural relaxation in suspensions of hard-sphere colloids,” *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 5, pp. 958–961, 1995. [Online]. Available : [Link](#)
- [53] C. G. de Kruif, E. M. F. van Iersel, A. Vrij, and W. B. Russel, “Hard sphere colloidal dispersions : Viscosity as a function of shear rate and volume fraction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 9, p. 4717, 1985. [Online]. Available : [Link](#)
- [54] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey, “Concentration dependence of the low-shear viscosity of suspensions of hard-sphere colloids,” *Physical Review E*, vol. 55, no. 5, pp. 5718–5722, 1997. [Online]. Available : [Link](#)
- [55] J. Mewis, W. J. Frith, T. a. Strivens, and W. B. Russel, “The rheology of suspensions containing polymerically stabilized particles,” *AIChE Journal*, vol. 35, no. 3, pp. 415–422, 1989. [Online]. Available : [Link](#)
- [56] Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, S. E. Phan, and W. B. Russel, “Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions,” *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 65, no. 4, pp. 1–8, 2002. [Online]. Available : [Link](#)
- [57] S. E. Phan, W. B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, J. Dunsmuir, and R. Ottewill, “Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions,” *Physical Review E*, vol. 54, no. 6, pp. 6633–6645, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [58] W. B. Russel, N. J. Wagner, and J. Mewis, “Divergence in the low shear viscosity for Brownian hard-sphere dispersions : At random close packing or the glass transition ?” *Journal of Rheology*, vol. 57, no. 6, p. 1555, 2013. [Online]. Available : [Link](#)
- [59] A. Banchio, J. Bergenholtz, and G. Nägele, “Rheology and Dynamics of Colloidal Suspensions,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 8, pp. 1792–1795, 1999. [Online]. Available : [Link](#)
- [60] P. N. Pusey, P. N. Segrè, O. P. Behrend, S. P. Meeker, and W. C. K. Poon, “Hard-sphere colloidal suspensions studied by two-colour dynamic light

- scattering,” *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 104, no. 1, 1997. [Online]. Available : [Link](#)
- [61] P. N. Segrè and P. N. Pusey, “Scaling of the Dynamic Scattering Function of Concentrated Colloidal Suspensions,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 4, pp. 771–774, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [62] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, “Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 88, no. 2, pp. 195–204, 1992. [Online]. Available : [Link](#)
- [63] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, and H. Sillescu, “Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 172-174, pp. 248–255, 1994. [Online]. Available : [Link](#)
- [64] M. T. Cicerone and M. D. Ediger, “Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl : Signature of spatially heterogeneous dynamics ?” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 18, pp. 7210–7218, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [65] R. Ernst, “Indications of change of diffusion mechanism in supercooled liquids,” *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 21, pp. 3291–3294, 1993. [Online]. Available : [Link](#)
- [66] L. Cipelletti and E. R. Weeks, “Glassy dynamics and dynamical heterogeneity in colloids,” in *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*, Oxford Scholarship Online, Ed., 2011, ch. 4. [Online]. Available : [Link](#)
- [67] O. Dauchot, G. Marty, and G. Biroli, “Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 26, pp. 1–4, 2005. [Online]. Available : [Link](#)
- [68] L. Berthier, “Dynamic heterogeneity in amorphous materials,” *Physics*, vol. 42, p. 7, 2011. [Online]. Available : [Link](#)
- [69] L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L’Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno, “Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition.” *Science*, vol. 310, no. 5755, pp. 1797–1800, 2005. [Online]. Available : [Link](#)
- [70] B. Doliwa and A. Heuer, “Cooperativity and spatial correlations near the glass transition : for hard spheres and disks,” *Physical review. E*, vol. 61, no. 6, pp. 6898–6908, 2000. [Online]. Available : [Link](#)
- [71] H. M. Laun, “Rheological properties of aqueous polymer dispersions,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 123, no. 1, pp. 335–359, 1984. [Online]. Available : [Link](#)

- [72] J. Mewis and N. J. Wagner, *Colloidal suspension rheology*, cambridge ed., 2013. [Online]. Available : [Link](#)
- [73] W. C. K. Poon, E. R. Weeks, and C. P. Royall, “On measuring colloidal volume fractions,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 21, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [74] R. Piazza, S. Buzzaccaro, E. Secchi, and A. Parola, “What buoyancy really is. A generalized Archimedes’ principle for sedimentation and ultracentrifugation,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 27, p. 7112, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [75] C. Bohren and D. R. Huffman, *Adsorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series. [Online]. Available : [Link](#)
- [76] P. N. Pusey, “Using General Principles,” in *Neutrons, X-Rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, N. H. D. Series, Ed., 2002, ch. 1. [Online]. Available : [Link](#)
- [77] —, “Dynamic Light Scattering,” in *Neutrons, X-Rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, N. H. D. Series, Ed., 2002, no. May, ch. 9. [Online]. Available : [Link](#)
- [78] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering (With application to Chemistry, Biology, and Physics)*, J. W. and Sons., Ed., 1976. [Online]. Available : [Link](#)
- [79] J. K. Percus and G. J. Yevick, “Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates,” *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 1, pp. 1–13, 1958. [Online]. Available : [Link](#)
- [80] G. Nägele, *The Physics of colloidal Soft Matter*, polish aca ed., 2004. [Online]. Available : [Link](#)
- [81] E. Matteoli and G. A. Mansoori, “A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 103, no. September, pp. 4672–4677, 1995. [Online]. Available : [Link](#)
- [82] D. J. Pine, “Light Scattering and Rheology of Complex Fluids Driven far from Equilibrium,” in *Soft anf Fragile Matter*, M. Evans and M. Gates, Eds. Taylor and Francis, 2000, ch. 2. [Online]. Available : [Link](#)
- [83] J. W. Goodman, *Statistical Properties of Laser Speckle Patterns*, S.-V. Berlin, Ed. [Online]. Available : [Link](#)
- [84] M. Kac, “Random Walk and the Theory of Brownian Motion,” pp. 369–391, 1947. [Online]. Available : [Link](#)
- [85] P. N. Pusey, “Intensity fluctuation spectroscopy of charged brownian particles : the coherent scattering function,” *Journal of physics A Mathematical General*, vol. 119, 1978. [Online]. Available : [Link](#)

- [86] P. N. Pusey and W. Van Meegen, "Dynamic light scattering by non-ergodic media," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 157, no. 2, pp. 705–741, 1989. [Online]. Available : [Link](#)
- [87] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine, "Multispeckle diffusing-wave spectroscopy : A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics," *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 6, p. 2336, 2002. [Online]. Available : [Link](#)
- [88] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schaetl, E. Bartsch, and H. Sillescu, "Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 4, pp. 1758–1761, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [89] L. Cipelletti and D. Weitz, "Ultra-low-angle dynamic light scattering with a CCD-camera based multi-speckle , multi-tau correlator," *Rev. Sci. Instrum.*, 1998. [Online]. Available : [Link](#)
- [90] A. Duri, "Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse," Ph.D. dissertation, 2006. [Online]. Available : [Link](#)
- [91] A. Duri, B. Pierre, L. Cipelletti, B. H., and V. Trappe, "Fluctuations and noise in time-resolved light scattering experiments : measuring temporally heterogeneous dynamics," *Fluctuation and noise Letters*. [Online]. Available : [Link](#)
- [92] L. Cipelletti, G. Brambilla, S. Maccarrone, and S. Caroff, "Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging," *Optics Express*, vol. 21, no. 19, p. 22353, 2013. [Online]. Available : [Link](#)
- [93] H. Senff and W. Richtering, "Temperature sensitive microgel suspensions : Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 4, pp. 1705–1711, 1999. [Online]. Available : [Link](#)
- [94] —, "Influence of cross-link density on rheological properties of temperature-sensitive microgel suspensions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 278, no. 9, pp. 830–840, 2000. [Online]. Available : [Link](#)
- [95] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner, and W. Richtering, "Are thermoresponsive microgels model systems for concentrated colloidal suspensions ? A rheology and small-angle neutron scattering study," *Langmuir*, vol. 20, no. 17, pp. 7283–7292, 2004. [Online]. Available : [Link](#)
- [96] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, and M. E. Cates, "Hard spheres : crystallization and glass formation." *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, no. 1909, pp. 4993–5011, 2009. [Online]. Available : [Link](#)

- [97] M. Shibayama, M. Morimoto, and S. Nomura, “Phase Separation Induced Mechanical Transition of Poly(N-isopropylacrylamide)/Water Isochore Gels,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 18, pp. 5060–5066, 1994. [Online]. Available : [Link](#)
- [98] M. Shibayama, M. Shibayama, S.-y. Mizutani, S.-y. Mizutani, S. Nomura, and S. Nomura, “Thermal Properties of Copolymer Gels Containing,” *Macromolecules*, vol. 29, pp. 2019–2024, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [99] A. Fernández-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson, and D. a. Weitz, *Microgel Suspensions : Fundamentals and Applications*, 2011. [Online]. Available : [Link](#)
- [100] D. A. Sessoms, I. Bischofberger, L. Cipelletti, and V. Trappe, “Multiple dynamic regimes in concentrated microgel systems.” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, no. 1909, pp. 5013–5032, 2009. [Online]. Available : [Link](#)
- [101] D. Truzzolillo, V. Roger, C. Dupas, S. Mora, and L. Cipelletti, “Bulk and interfacial stresses in suspensions of soft and hard colloids,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 19, p. 194103, 2015. [Online]. Available : [Link](#)
- [102] G. Romeo, L. Imperiali, J. W. Kim, A. Fernández-Nieves, and D. Weitz, “Origin of de-swelling and dynamics of dense ionic microgel suspensions,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 12, pp. 1–9, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [103] C. P. Royall, W. C. K. Poon, and E. R. Weeks, “In search of colloidal hard spheres,” *Soft Matter*, pp. 1–11, 2012. [Online]. Available : [Link](#)
- [104] A. Einstein, “Eine neue Bestimmung der Molekul-dimensionen,” *Annalen der Physik*, vol. 19, pp. 289–306, 1906. [Online]. Available : [Link](#)
- [105] I. R. Rutgers, “Relative viscosity and concentration,” *Rheologica Acta*, vol. 2, no. 4, pp. 305–348, 1962. [Online]. Available : [Link](#)
- [106] D. Thomas, “Transport characteristics of suspension : VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles,” *Journal of Colloid Science*, vol. 20, no. 3, pp. 267–277, 1965. [Online]. Available : [Link](#)
- [107] J. Hinch, “A perspective of Batchelor’s research in micro-hydrodynamics,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 663, pp. 8–17, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [108] G. K. Batchelor, “The effect of Brownian Motion On Bulk Stress in a suspension of spherical particles,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 83, 1977. [Online]. Available : [Link](#)
- [109] —, *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2000. [Online]. Available : [Link](#)
- [110] J. Sesák and F. Ambros, “On the use of rolling ball viscometer for the measurement of rheological parameters of power law fluids,” *Rheologica acta*, vol. 76, pp. 70–76, 1973. [Online]. Available : [Link](#)

- [111] R. M. Hubbard and G. G. Brown, "The Rolling Ball Viscometer," *Ind. Eng. Chem Anal. Ed.*, vol. 15, no. 3, pp. 212–218, 1943. [Online]. Available : [Link](#)
- [112] M. Tokuyama and I. Oppenheim, "Dynamics of hard-sphere suspensions," *Physical Review E*, vol. 50, no. 1, pp. 6–9, 1994. [Online]. Available : [Link](#)
- [113] P. N. Pusey and R. J. a. Tough, "Hydrodynamic interactions and diffusion in concentrated particle suspensions," *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 76, p. 123, 1983. [Online]. Available : [Link](#)
- [114] H. Senff, W. Richtering, A. Weiss, and M. Ballauff, "Rheology of temperature sensitive core-shell latex," *Langmuir*, no. 15, pp. 102–106, 1999. [Online]. Available : [Link](#)
- [115] J. H. Van't Hoff, "The role of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases," *Journal of Membrane Science*, vol. 100, no. 1, pp. 39–44, 1995. [Online]. Available : [Link](#)
- [116] N. F. Carnahan and K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 2, pp. 635–636, 1969. [Online]. Available : [Link](#)
- [117] B. Sierra-Martin, J. a. Frederick, Y. Laporte, G. Markou, J. J. Lieter-Santos, and A. Fernández-Nieves, "Determination of the bulk modulus of microgel particles," *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, no. 5-6, pp. 721–728, 2011. [Online]. Available : [Link](#)
- [118] D. E. Koppel, "Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy : The Method of Cumulants," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 11, p. 4814, 1972. [Online]. Available : [Link](#)
- [119] B. J. Frisken, "Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data," *Applied optics*, vol. 40, no. 24, pp. 4087–4091, 2001. [Online]. Available : [Link](#)
- [120] A. Limpert, Werner A. Stahel, and A. Markus, "Log-normal across the Sciences : Keys and Clues," *American institute of biological science*, vol. 51, no. 5, pp. 341–352, 2001. [Online]. Available : [Link](#)
- [121] M. J. Garcia-Salinas and A. M. Donald, "Use of Environmental Scanning Electron Microscopy to image poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 342, no. 2, pp. 629–635, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [122] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti, "Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 72, no. 5, pp. 1–17, 2005. [Online]. Available : [Link](#)

- [123] G. Williams and D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 66, no. 1, p. 80, 1970. [Online]. Available : [Link](#)
- [124] R. Kohlrausch, "Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche," *Annalen der Physik*, vol. 91, pp. 179–214, 1854. [Online]. Available : [Link](#)
- [125] R. Richert, "Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 23, pp. R703–R738, 2002. [Online]. Available : [Link](#)
- [126] M. D. Ediger, "Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 51, pp. 99–128, 2000. [Online]. Available : [Link](#)
- [127] R. Böhmer, R. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H. Spiess, U. Tracht, and M. Wilhelm, "Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 235-237, pp. 1–9, 1998. [Online]. Available : [Link](#)
- [128] J. Klafter and M. F. Shlesinger, "On the relationship among three theories of relaxation in disordered systems." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 83, no. 4, pp. 848–851, 1986. [Online]. Available : [Link](#)
- [129] T. Eckert and W. Richtering, "Thermodynamic and hydrodynamic interaction in concentrated microgel suspensions : Hard or soft sphere behavior?" *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 12, 2008. [Online]. Available : [Link](#)
- [130] R. Pecora, *Dynamic Light scattering : applications of photon correlation spectroscopy*, plenum pre ed., 1985. [Online]. Available : [Link](#)
- [131] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, 1996. [Online]. Available : [Link](#)
- [132] W. van Meegen, R. Ottewill, S. Owens, and P. N. Pusey, "Measurement of the wave-vector dependent diffusion coefficient in concentrated particle dispersions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, p. 508, 1985. [Online]. Available : [Link](#)
- [133] P. N. Segrè, O. P. Behrend, and P. N. Pusey, "Short-time brownian motion in colloidal suspensions : experiment and simulation," vol. 52, no. 5, pp. 5070–5083, 1995. [Online]. Available : [Link](#)
- [134] S. S. Gleason, M. a. Hunt, and W. B. Jatko, "Subpixel measurement of image features based on paraboloid surface fit," *The International Society for Optical Engineering*, 1991. [Online]. Available : [Link](#)
- [135] N.-s. Cheng, "Formula for the viscosity of a glycerol-water mixture," *Ind. Eng. Chem Anal. Ed.*, no. 7, pp. 3285–3288, 2008. [Online]. Available : [Link](#)

- [136] D. Frenkel, R. J. Vos, C. G. de Kruif, and A. Vrij, “Structure factors of polydisperse systems of hard spheres : A comparison of Monte Carlo simulations and Percus–Yevick theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 8, p. 4625, 1986. [Online]. Available : [Link](#)
- [137] P. N. Pusey and W. van Megen, “Observation of a Glass transition in suspension of spherical colloidal particles,” *Physical review letters*, vol. 59, no. 18, pp. 2083–2086, 1987. [Online]. Available : [Link](#)
- [138] L. Berthier, E. Flenner, H. Jacquin, and G. Szamel, “Scaling of the glassy dynamics of soft repulsive particles : A mode-coupling approach,” *Physical Review E*, vol. 81, no. 3, p. 031505, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [139] W. Götze, *Liquids, freezing and the glass transition (Les houches)*. North Holland, 1991.
- [140] C. W. J. Beenaker and P. Mazur, “Diffusion of spheres in a concentrated suspension II,” *Physica*, 1984. [Online]. Available : [Link](#)
- [141] P. N. Segrè, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin, “Long-Range Correlations in Sedimentation,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 13, pp. 2574–2577, 1997. [Online]. Available : [Link](#)
- [142] P. J. Mucha, S. Y. Tee, D. Weitz, B. I. Shraiman, and M. P. Brenner, “A model for velocity fluctuations in sedimentation,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 501, pp. 71–104, 2004. [Online]. Available : [Link](#)
- [143] E. Guazzelli and J. Hinch, “Fluctuations and instability in sedimentation,” *The annual review of fluid mechanics*, pp. 97–116, 2010. [Online]. Available : [Link](#)
- [144] H. Nicolai, B. Herzhaft, J. Hinch, L. Oger, and E. Guazzelli, “Particle velocity fluctuations and hydrodynamic of sedimenting non-Brownian spheres,” *Physics of Fluids*, vol. 7, no. January, 1995. [Online]. Available : [Link](#)

Viscosité et dynamique microscopique dans les suspensions colloïdales concentrées

Résumé : Au cours de ce travail nous avons étudié la relation entre la viscosité η et la dynamique microscopique (caractérisée par le temps de relaxation structurale τ_α) d'une suspension colloïdale en fonction de la fraction volumique φ . Nous avons mis au point une expérience originale nous permettant de mesurer η et τ_α simultanément sur un même échantillon. La dynamique microscopique est mesurée à l'aide de techniques conventionnelles de diffusion dynamique de la lumière *multispeckles*, la viscosité est quant à elle obtenue en mesurant la vitesse de sédimentation de particules-sondes micrométriques. Ces mesures nous ont permis d'étendre la gamme de viscosités à taux de cisaillements nuls préalablement explorée d'environ deux décades. Nous montrons que la viscosité et le temps de relaxation structurale mesuré au pic du facteur de structure statique, sont couplés jusqu'à des fractions volumiques situées bien au-delà de la transition vers un régime surfondu. Par ailleurs, nous avons constaté que le fort accroissement de $\tau_\alpha(\varphi)$ à l'approche de la transition vitreuse était bien décrit par une divergence exponentielle, plutôt que par une loi de puissance critique prévue par la Théorie de Couplage des Modes (MCT).

Mots clés : Verres colloïdaux, Diffusion de la lumière, Dynamique microscopique, Viscosité, Sédimentation, Microgels.



Microscopic dynamics and viscosity in dense colloidal suspensions

Abstract : In this work we have investigated the relation between the viscosity η and the microscopic dynamics (structural relaxation time τ_α) of colloidal suspensions, as a function of volume fraction φ . We have designed and implemented an original setup which allows us to measure η and τ_α simultaneously on the very same sample. The dynamics are measured by conventional multispeckle dynamic light scattering, while the viscosity is obtained by measuring the sedimentation velocity of micron-sized tracer particles. Our measurements extend the range of previous measurements of the zero-shear viscosity about two decades. We find that the viscosity and the relaxation time measured at the peak of the static structure factor are coupled up to deep in the supercooled regime, thereby extending previous observations that were limited to the onset of supercooling. Furthermore, we show that the steep growth of $\tau_\alpha(\varphi)$ on approaching the glass transition is well described by an exponential divergence, rather than by a critical power law as predicted by Mode Coupling Theory (MCT).

Keywords : Colloidal glasses, Light scattering, Microscopic dynamics, Viscosity, Sedimentation, Microgels.

Laboratoire Charles Coulomb
UMR 5221 CNRS-UM2
Université de Montpellier
Place Eugène Bataillon - CC026
F-34095 Montpellier Cedex 5 - France

