

## Sujet de thèse :

### **Mélanges ternaire liquide-gaz : une description multi-échelle, expérimentale et numérique**

Le travail de thèse proposé ici concerne l'étude des mélanges ternaires liquide-gaz — en particulier l'eau, l'éthanol et le  $\text{CO}_2$  — dans un cadre de recherche de solvants durables. L'objectif est de fournir une description physique unifiée des solvants expansés et des solutions de nanobulles, qui sont encore mal compris malgré leur potentiel industriel.

Les solvants expansés, formés par la dissolution de  $\text{CO}_2$  dense dans des liquides, présentent des changements de propriétés impressionnants : expansion volumique pouvant atteindre 900 %, modification du pH ou de la polarité, modification de la viscosité et diffusion accrue des solutés. Ces systèmes, à l'équilibre thermodynamique, offrent des propriétés ajustables, par exemple pour la séparation ou l'extraction en phase liquide. Leur pendant hors équilibre est constitué par les solutions de nanobulles, qui contiennent des bulles stables à l'échelle nanométrique (rayon de 50 nm, durée de vie de plusieurs semaines) à des concentrations pouvant atteindre  $10^{16}$  bulles/L ou une fraction volumique de 60 %, où la stabilité des bulles est jusqu'à présent supposée être régie par les ions tensioactifs, l'électrostatique et les effets de Marangoni.

Nous visons à fournir une comparaison directe entre (i) l'organisation structurale et les propriétés de transport d'un liquide expansé par un gaz et d'une solution de nanobulles dans un mélange ternaire, de l'échelle microscopique à la vision macroscopique ; (ii) une modélisation des effets régissant la diffusion des bulles, de la description microscopique de la double couche électrique à la viscosité macroscopique et au mélange induit par les bulles.

Ce projet se situe à la pointe de la recherche sur les solvants durables, en combinant des techniques expérimentales bien établies avec des simulations avancées afin de faire le lien entre ces deux systèmes, dans le but de comparer leur organisation structurale (de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique) et leurs propriétés de transport (diffusion, grossissement des bulles, mouvement collectif des bulles).

Les travaux expérimentaux seront menés au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) avec M. Plazenet. La préparation des échantillons et la caractérisation thermodynamique seront réalisées au LIPhy. L'utilisation de grandes d'infrastructures de recherche pour la diffusion neutronique ou la diffusion des rayons X, telles que l'ILL ou l'ESRF respectivement, fournira des informations sur l'organisation structurale et l'auto-assemblage grâce à la diffusion à petit angle (SAXS/SANS), tandis que la diffusion neutronique quasi-élastique (QENS) permettra d'étudier les propriétés de diffusion et de transport. La diffusion neutronique bénéficiera de la possibilité de substitution H/D pour faire varier les contrastes.

Les travaux numériques seront menés au SIMaP, en collaboration avec R. Vallon. Ils seront réalisés à l'aide du logiciel Basilisk, dont le raffinement adaptatif du maillage permet d'effectuer des simulations efficaces à l'échelle mésoscopique, en tenant compte des écoulements multiphasiques, de l'électrohydrodynamique et des effets de Marangoni. À l'aide de ce code open source, des simulations numériques directes (DNS- direct numerical simulations) seront calculées sur des supercalculateurs (HPC -High Performance Computing) pour simuler (i) des nanobulles individuelles, validées par rapport à des simulations de dynamique moléculaire (MD), et (ii) des essaims de nanobulles (agrandissement, stabilité, mélange). La faisabilité de la simulation de solvants expansés et l'adaptation

des solvants aux propriétés dépendantes du CO<sub>2</sub> seront également explorées.

### **Objectifs**

- Établir une comparaison directe entre un liquide expansé et d'une solution de nanobulles dans un mélange ternaire, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique ;
- Modéliser les effets qui régissent la diffusion des bulles, depuis la description microscopique de la double couche électrique jusqu'à la viscosité macroscopique et au mélange induit par les bulles.

### **Méthode**

Travail expérimental basé sur des caractérisations de laboratoire (instrumentation commerciale), des mesures de diffusion de la lumière (dispositif développé au laboratoire) et des techniques de grands instruments. Travail numérique basé sur le code Basilisk, permettant une utilisation plus ou moins routinière selon les détails recherchés.

Le projet sera réalisé en laboratoire, sur le campus de Saint Martin d'Hères. Le doctorant partagera son temps entre le LIPhy et le SIMaP.

### **Profil et compétences recherchées**

Le candidat devra avoir un background en physique, mécanique ou physico-chimie ; avoir des notions de programmation, pouvoir communiquer en anglais en milieu professionnel. Le sujet étant entre deux laboratoires, il requiert de plus amples capacités d'autonomie et d'organisation.

### **Contacts**

Marie Plazanet, LIPhy  
marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr

Romain Vallon, SIMaP  
romain.vallon@grenoble-inp.fr

### **References**

- Philip G. Jessop and Bala Subramaniam, Gas-Expanded Liquids, 107(6) :2666–2694, 2007, Chemical Reviews.
- Natascia Grimaldi, Paula Elena Rojas, Simon Stehle, Alba Cordoba, Ralf Schweins, Santi Sala, Stefan Luelsdorf, David Piña, Jaume Veciana, Jordi Faraudo, Alessandro Triolo, Andreas Siegfried Braeuer, and Nora Ventosa. Pressure-responsive, surfactant-free co<sub>2</sub>-based nanostructured fluids. ACS Nano, 11(11) :10774–10784, 2017. PMID : 28846386.
- Muidh Alheshibri, Jing Qian, Marie Jehannin, and Vincent S. J. Craig. A history of nanobubbles. Langmuir, 32(43) :11086–11100, 2016. PMID : 27594543.
- N. Nirmalkar, A. W. Pacek and M. Barigou, On the Existence and Stability of Bulk Nanobubbles, Langmuir 2018, 34, 37, 10964–10973.
- K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, and T. Nakagawa. Physicochemical approach to nanobubble solutions. Chemical Engineering Science, 65(3) :1296–1300, 2010.
- S. Popinet. Numerical Models of Surface Tension. Annual Review of Fluid Mechanics, 50:49 – 75, 2018.
- J. M. Lopez-Herrera, S. Popinet, M. A. Herrada, A charge approach for simulating electrohydrodynamics two-phase flows using volume-of-fluid. Journal of Computational Physics, 230 :1939-1955, 2011.
- P. K. Farsoiyya, Q. Magdelaine, A. Antkowiak, S. Popinet and L. Deike. Direct numerical simulations of bubble-mediated gas transfer and dissolution in quiescent and turbulent flows. Journal of Fluid Mechanics, 954:A29, 2023.
- P. K. Farsoiyya, S. Popinet, H. A. Stone and L. Deike. A coupled Volume of Fluid -Phase Field method for direct numerical simulation of insoluble surfactant-laden interfacial flows and application to rising bubbles. Physical Review Fluids, 9:094004, 2024.
- Y. Lu, L. Yang, Y. Kuang, Y. Song, J. Zhao and A. K. Sum, Molecular simulations on the stability and dynamics of bulk nanobubbles in aqueous environments. Physical chemistry Chemical Physics, 23:27533, 2021.
- J. Li, H. Zhang, Z. Guo, J. Jiang, X. Zhang, D. Cao and X. Zeng, Simulation Evidence of Nanobubble Clusters of Gas in Water: A Nanoscale Solvation Mechanism. Journal of the American Chemical Society, 147 :28748-28757, 2025.

## Thesis project:

### **Ternary liquid-gas mixture: a coupled experimental and numerical multiscale description**

This thesis project focuses on ternary liquid-gas mixtures—specifically water-ethanol-CO<sub>2</sub>—to advance sustainable solvent technologies. The goal is to provide a unified physical description of gas-expanded solvents and nanobubble solutions, which are poorly understood despite their industrial potential.

Gas-expanded solvents, formed by dissolving dense CO<sub>2</sub> into liquids, exhibit impressive property changes: volume expansion up to 900%, altered pH or polarity, modified viscosity, and enhanced solute diffusivity. These systems, at thermodynamic equilibrium, offer tunable properties for applications like liquid-liquid extraction. Their out-of-equilibrium pending are nanobubble solutions with stable nanoscale bubbles (50 nm radius, lifetimes of weeks) at concentrations up to 10<sup>16</sup> bubbles/L or 60% volume fraction, where bubble stability is so far assumed to be driven by surfactant ions, electrostatics, and Marangoni effects.

We aim at providing a direct comparison between (i) structural organization and transport properties of a gas expanded liquid and a solution of nanobubbles in a ternary mixture, from the microscopic scale to the macroscopic view ; (ii) a modelling of the effects driving the bubbles diffusion, from the microscopic description of the electrical double layer to the macroscopic viscosity and the bubble induced mixing.

The project is positioned at the forefront of sustainable solvent research, combining well-established experimental techniques with advanced simulations to bridge these two systems, for comparing their structural organization (molecular to macroscopic scales) and transport properties (diffusion, bubble coarsening, bubble collective motion).

The experimental work will be conducted in the laboratory for Interdisciplinary Physics (LIPhy) with M. Plazanet. Sample preparation and thermodynamical characterization will be performed at LIPhy. The use of large scale facilities for neutron or X-ray scattering, such as ILL or ESRF respectively, will provide information on the structural organization and self-assembling thanks to small angle scattering (SAXS/SANS) and quasi-elastic neutron scattering will probe diffusion and transport properties. Neutron scattering will benefit of the powerful H/D substitution to vary the contrasts.

The numerical work will be performed in SIMaP with R. Vallon. It will be performed with the software Basilisk, which adaptive mesh refinement enables efficient mesoscale simulations, capturing multiphase flows, electrohydrodynamics, and Marangoni effects. Using this open source code, Direct Numerical Simulations (DNS) will be computed on High Performance Computers (HPC) to simulate (i) single nanobubbles, validated against Molecular Dynamics (MD) simulations, and (ii) nanobubble swarms (coarsening, stability, mixing). The feasibility of simulating gas-expanded solvents and the adaptation of solvers for CO<sub>2</sub>-dependent properties will also be explored.

### **Objectives**

- Providing a direct comparison between structural organization and transport properties of a gas expanded liquid and a solution of nanobubbles in a ternary mixture, from the microscopic scale to the macroscopic view ;
- Modelling of the effects driving the bubbles diffusion, from the microscopic description of the electrical double layer to the macroscopic viscosity and the bubble induced mixing.

### **Method**

The experimental work will be based on laboratory characterizations (using commercial instruments), light scattering measurements (using a device developed in-house) and techniques involving large-scale

facilities. The numerical work will be performed using the Basilisk code, allowing for more or less routine use depending on the level of detail required.

The project will be carried out in the laboratory on the Saint Martin d'Hères campus. The PhD student will divide their time between LIPhy and SIMaP.

### **Profile and expected skills**

The candidate must have a background in physics, mechanics or physical chemistry; have a basic understanding of programming; and be able to communicate in English in a professional setting. As the role involves working between two laboratories, it requires a high degree of independence and organizational skills.

### **Contacts**

Marie Plazanet, LIPhy  
marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr

Romain Vallon, SIMaP  
romain.vallon@grenoble-inp.fr

### **References**

- Philip G. Jessop and Bala Subramaniam, Gas-Expanded Liquids, 107(6) :2666–2694, 2007, Chemical Reviews.
- Nataschia Grimaldi, Paula Elena Rojas, Simon Stehle, Alba Cordoba, Ralf Schweins, Santi Sala, Stefan Luelsdorf, David Piña, Jaume Veciana, Jordi Faraudo, Alessandro Triolo, Andreas Siegfried Braeuer, and Nora Ventosa. Pressure-responsive, surfactant-free co2-based nanostructured fluids. ACS Nano, 11(11) :10774–10784, 2017. PMID : 28846386.
- Muidh Alheshibri, Jing Qian, Marie Jehannin, and Vincent S. J. Craig. A history of nanobubbles. Langmuir, 32(43) :11086–11100, 2016. PMID : 27594543.
- N. Nirmalkar, A. W. Pacek and M. Barigou, On the Existence and Stability of Bulk Nanobubbles, Langmuir 2018, 34, 37, 10964–10973.
- K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, and T. Nakagawa. Physicochemical approach to nanobubble solutions. Chemical Engineering Science, 65(3) :1296–1300, 2010.
- S. Popinet. Numerical Models of Surface Tension. Annual Review of Fluid Mechanics, 50:49 – 75, 2018.
- J. M. Lopez-Herrera, S. Popinet, M. A. Herrada, A charge approach for simulating electrohydrodynamics two-phase flows using volume-of-fluid. Journal of Computational Physics, 230 :1939-1955, 2011.
- P. K. Farsoiya, Q. Magdelaine, A. Antkowiak, S. Popinet and L. Deike. Direct numerical simulations of bubble-mediated gas transfer and dissolution in quiescent and turbulent flows. Journal of Fluid Mechanics, 954:A29, 2023.
- P. K. Farsoiya, S. Popinet, H. A. Stone and L. Deike. A coupled Volume of Fluid -Phase Field method for direct numerical simulation of insoluble surfactant-laden interfacial flows and application to rising bubbles. Physical Review Fluids, 9:094004, 2024.
- Y. Lu, L. Yang, Y. Kuang, Y. Song, J. Zhao and A. K. Sum, Molecular simulations on the stability and dynamics of bulk nanobubbles in aqueous environments. Physical chemistry Chemical Physics, 23:27533, 2021.
- J. Li, H. Zhang, Z. Guo, J. Jiang, X. Zhang, D. Cao and X. Zeng, Simulation Evidence of Nanobubble Clusters of Gas in Water: A Nanoscale Solvation Mechanism. Journal of the American Chemical Society, 147 :28748-28757, 2025.