



Interactions effectives de courte portée dans les dispersions colloïdales : rôle des spécificités du potentiel sur le ralentissement de la dynamique

Enguerran Ndong Mints

► To cite this version:

Enguerran Ndong Mints. Interactions effectives de courte portée dans les dispersions colloïdales : rôle des spécificités du potentiel sur le ralentissement de la dynamique. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066051 . tel-01146970

HAL Id: tel-01146970

<https://theses.hal.science/tel-01146970>

Submitted on 29 Apr 2015

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.

Université Pierre et Marie Curie - Paris 6
UFR de Sciences et de Technologie

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI
(PIERRE ET MARIE CURIE)

Spécialité: Physique

Par

Enguerran NDONG MINTSA

**Interactions effectives de courte portée dans les dispersions colloïdales:
rôle des spécificités du potentiel sur le ralentissement de la dynamique**

Soutenue le 27 février 2015 devant le jury composé de:

Hong Xu	Rapporteur	Professeur	Université de Lorraine
Arnaud Videcoq	Rapporteur	Maître de conférences	Université de Limoges
Pascal Viot	Examineur	Professeur	Université Pierre et Marie Curie
Philippe Germain	Encadrant	Maître de conférences	Université Paris-Est Créteil
Saïd Amokrane	Directeur de thèse	Professeur	Université Paris-Est Créteil

Interactions effectives de courte portée dans les dispersions colloïdales:
rôle des spécificités du potentiel sur le ralentissement de la dynamique.

Short-range effective interactions in colloidal dispersions:
role of specificities in the potentials on the slowing down of the dynamics.

A toute ma famille,
A mon Père, à ma Mère,
A tous ceux qui me sont chers.

Résumé

Des simulations de dynamique moléculaire sont utilisées pour étudier le rôle sur le ralentissement de la dynamique dans certaines dispersions colloïdales des caractéristiques des potentiels d'interaction à courte portée entre solutés. La variation avec les paramètres physiques du coefficient de diffusion utilisé comme indicateur du ralentissement de la dynamique est comparée avec celle du temps de vie des paires afin de tester l'interprétation généralement avancée de la gélification par la formation de liaisons à longue durée de vie entre les colloïdes. Deux modèles simples ont d'abord été considérés : un potentiel standard constitué d'une répulsion et d'une attraction à courte portée et un potentiel avec une barrière répulsive après le premier puits.

Pour les modèles standard, sans barrière, un comportement universel de la dynamique, déterminé par le second coefficient du viriel a été montré. Ceci est observé aussi bien sur la diffusivité que sur la durée de vie des paires de particules, à condition qu'une définition commune de la distance de liaison soit prise lors de la comparaison des différents potentiels. En présence de barrière, la diffusivité dépend également d'autres caractéristiques de l'interaction comme le rapport des amplitudes du puits et de la barrière. L'effet de celle-ci renforce à la fois le piégeage dans le puits et l'effet stérique à une distance supérieure au diamètre du coeur. En doublant sa hauteur, la durée de vie augmente presque par un ordre de grandeur. Dans tous les cas, la durée de vie des liaisons dépend peu de la densité, contrairement au coefficient de diffusion.

Ce comportement différent du temps de vie des liaisons et de la diffusivité montre les limites d'une interprétation littérale du ralentissement de la dynamique à faible ou moyenne densité, en terme de liaison de paires à longue durée de vie entre les particules. Les prédictions tirées de ces potentiels génériques ont ensuite été testées sur des potentiels effectifs calculés à partir des équations intégrales pour des mélanges binaires dissymétriques. La complexité du comportement dynamique résultant du caractère oscillatoire du potentiel est alors illustrée notamment par le comportement du nombre de paires en fonction de l'intervalle de "liaison" considéré.

Le rôle au niveau de la dynamique d'interactions résiduelles a ensuite été étudié à partir du potentiel de Yukawa attractif, souvent utilisé pour modéliser une force attractive de courte portée résultant des recouvrements des couches superficielles des solutés, et du potentiel de Yukawa répulsif, pouvant correspondre à des interactions coulombiennes à très courte longueur d'écran. Nous avons alors montré l'impact important de ces interactions sur les lignes de transitions de non-ergodicité.

L'analyse des situations où le ralentissement de la dynamique concerne les deux composants du mélange, avec les développements méthodologiques requis, est finalement soulignée comme une voie possible de poursuite de ce travail.

Mots clés: Colloïdes, Gel, Interactions de courte portée, Diffusion, Durée de vie de liaison, Dynamique moléculaire

Abstract

Molecular dynamics simulations are used to investigate the role on the slowing down of the dynamics in certain colloidal dispersions of some characteristics of the short-range interaction potentials between the solutes. The variation with the physical parameters of the diffusion coefficient used as an indicator of the slowing down of the dynamics is compared with that of the bond lifetime of particle pairs in order to test the usual interpretation of gelation by par the formation of long-lived bonds between the colloidal particles.

Two simple models were first considered: a standard potential with a repulsive part and a short-range attraction, and a model with a repulsive barrier after the well. For standard models, without barrier, a universal behaviour of the dynamics, governed by the second virial coefficient has been shown. This has been observed both for the diffusivity and the bond lifetime of particle pairs, provided that a common definition of the bonding length is used when comparing different potentials. In the presence of barriers, the diffusivity depends also on other characteristics of the interaction, such as the ratio of the well and barrier amplitudes. The effect of the barrier reinforces both the bonding in the well and the steric effect at a separation larger than the core diameter. Doubling its height increases the lifetime almost by an order of magnitude. In all cases the bond lifetime depends weakly on density in contrast with the diffusion coefficient. This different behaviours of diffusivity and bond lifetime shows the limits of a literal interpretation of the slowing down of the dynamics by the formation of long-lived bonds between particle pairs.

The predictions relative to these generic potentials were next tested on the effective potentials computed from the integral equations for asymmetric binary mixtures. The complexity of the dynamics arising from the oscillatory nature of the potential is then illustrated by the behaviour of the number of pairs, depending on the bonding range being considered. The influence on the dynamics of residual interactions was next investigated from the attractive Yukawa potential, often used to model an attractive interaction arising from the overlap of the surface layers of the solutes potential and the repulsive Yukawa one, possibly modelling Coulomb interactions with very short screening length. We so showed the importance of such residual interactions on the non-ergodicity transition lines. The analysis of the situations in which the slowing down of the dynamics involves both components of the mixture, with the required methodological developments, is finally pointed out as a possible continuation of this work.

Keywords: Colloids, gelation, short range interactions, diffusion, bond lifetime, molecular dynamics

Remerciements

J'exprime mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Saïd Amokrane, directeur de laboratoire de Physique des Liquides et Milieux Complexes pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour la confiance et son temps conséquent qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de ce travail, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. Qu'il trouve ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, M. Philippe Germain, Maître de conférences au laboratoire de Physique des Liquides et Milieux Complexes (PLMC) à l'université Paris-Est Créteil, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Sa manière de simplifier ses explications et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. Il est prié d'accepter ici, l'expression de ma profonde reconnaissance.

Un grand remerciement à M. Pascal Viot, Professeur à l'université Pierre et Marie-Curie, pour l'enseignement qu'il m'a donné en Master 2 et pour l'intérêt qu'il porte à ce travail de thèse qu'il a bien accepté de juger. Qu'il soit assuré de ma plus profonde reconnaissance.

Je remercie infiniment Madame Hong Xu, Professeur à l'université de Metz, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Qu'elle trouve ici, l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens à remercier M. Arnaud Videcoq, Maître de conférence à l'université de Limoges d'avoir bien voulu être rapporteur pour juger ce travail. Qu'il trouve aussi l'expression de toute ma gratitude.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à mes collègues et amis doctorants du laboratoire PLMC, et plus particulièrement à messieurs: Dr. Abderrahim Ayadim, Dr. Jean Guillaume Malherbe, Dr. Lucas Levrel, Dr. Charles Brunet qui m'ont aidé de nombreuses fois dans la pratique de l'informatique et surtout dans le langage de programmation. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié sincère et profonde.

Au Pr. Christian Regnaut, et au Dr. Tchangnwa Nya Fridolin sans oublier le Doctorant Salomon CHUNG, pour tous leurs échanges fructueux.

A Monsieur Denis Gueguano, Madame Henriette Peyrat et à Madame Sandrine David, il m'est agréable de leur témoigner toute ma gratitude pour leur gentillesse et leur sympathie.

J'associe à tous ces remerciements, mes parents, mon père et ma mère, sans qui je n'aurais pu entreprendre d'aussi longues études.

Table des Matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	iv
1 Introduction	1
2 Méthodes et aspects théoriques	8
2.1 Les fonctions de corrélation statiques	9
2.1.1 Fonction de distribution de paires	9
2.1.2 Facteur de structure statique	12
2.2 Equation d'Ornstein-Zernike (EOZ)	13
2.2.1 Equation d'OZ relative au fluide à un composant	13
2.2.2 Equation d'OZ relative au fluide à plusieurs composants	14
2.3 Relations de fermeture	15
2.3.1 L'approximation HNC	16
2.3.2 Les approximations de Percus Yevick (PY) et MSA	16
2.3.3 L'approximation RHNC	17
2.3.4 Résolution numérique des équations d'OZ	17
2.4 Correlations temporelles	18
2.4.1 Généralités	18
2.4.2 Théorie de couplage de mode (MCT)	19
2.5 Dynamique moléculaire	22
2.5.1 Généralités, simulations moléculaires et colloïdes	22
2.5.2 Principes de la dynamique moléculaire	23
2.5.3 Détail de la procédure de simulation	24
2.5.4 Les algorithmes de base	26
2.6 Validation du code de simulation	28
2.6.1 Propriétés statiques du fluide de Lennard-Jones	29

2.6.2	Fonction de distribution radiale	30
2.6.3	Coefficient de diffusion	31
2.6.4	Durée de vie des liaisons	36
3	Aspects génériques liés aux potentiels effectifs à courte portée	38
3.1	Introduction	38
3.2	Modèles de potentiels	40
3.2.1	Potentiels sans barrière répulsive	40
	- Modèle	40
	- Propriétés statiques	41
3.2.2	Potentiels avec barrière répulsive	44
3.3	Protocole des simulations	45
3.4	Résultats et discussion	46
3.4.1	Détermination du coefficient de diffusion	46
3.4.2	Variation du coefficient de diffusion avec les paramètres physiques pour les potentiels sans barrière	48
3.4.3	Variation du coefficient de diffusion avec les paramètres physiques pour les potentiels avec barrière	52
3.4.4	Durée de vie des liaisons	54
	- durée de vie moyenne des liaisons dans le fluide	54
	- Potentiels sans barrière	55
3.4.5	Analyse du rôle de la barrière	59
3.5	Conclusions	61
4	Mélange binaire et fluide effectif	63
4.1	Approche du fluide effectif du mélange binaire	65
4.1.1	Données pour le calcul du potentiel effectif	65
4.1.2	Détermination du potentiel induit par le solvant par les équations d'Ornstein-Zernike	67
4.2	Potentiels V_{11} et V_{12} de sphères dures	68
4.2.1	Introduction	68
4.2.2	Effet de la densité en solvant sur le potentiel effectif	68
4.3	Rôle des interactions résiduelles solvant-soluté sur le potentiel effectif	69
4.3.1	Effet d'interactions résiduelles dans le modèle de Yukawa	70
4.3.2	Effet sur le potentiel effectif de l'intensité et de la portée de V_{12}	73
4.4	Etude du fluide effectif en dynamique moléculaire	75

4.4.1	Effet sur le coefficient de diffusion	75
4.4.2	Effet sur la durée de vie des liaisons	76
4.4.3	Lignes de transition de non-ergodicité	79
5	Conclusion générale	82
A	Equations d’Ornstein Zernike pour les mélanges	85
A.1	EOZ dans l’espace réciproque	85
A.2	Algorithme de Résolution des EOZ	86
B	Calcul du coefficient de diffusion	87
	Introduction (English)	103
	Conclusion (English)	109

Chapitre 1

Introduction

Pour situer ce travail, nous reprendrons d'abord in extenso le début de la communication faite par P. Bothorel dans le bulletin de l'union des physiciens intitulé *la particule colloïdale, modèle moléculaire pour étudier les états de la matière* : "Une des plus grandes périodes qu'a connues le monde de la physique fut la marche vers l'infiniment petit. Les notions d'atome et de molécule se sont vulgarisées mais elles s'affinent régulièrement grâce à l'intervention de nouveaux instruments ou de nouvelles théories. Ces quarante dernières années, les chimistes physiciens font le chemin inverse. Ils tentent de comprendre comment ces briques élémentaires s'organisent pour donner naissance aux différents états de la matière, tels que nous les observons à notre échelle".

En nous en inspirant, on peut rappeler ensuite que depuis les premiers travaux sur les forces coulombiennes entre particules chargées ou polaires, au cours du 19^{ème} siècle et l'apparition de la mécanique quantique, la panoplie des forces d'interaction qui peuvent exister entre atomes ou molécules s'est complétée progressivement au début du 20^{ème} siècle. On peut associer à cette étape des noms tels que London, Van der Waals, etc. [2] Parallèlement à l'étude des milieux dont les constituants sont à l'échelle atomique, la communauté de la physico-chimie des milieux denses s'est aussi intéressée à la compréhension des milieux formés d'objets supramoléculaires comme les dispersions colloïdales.

Pour ces assemblages pouvant comprendre plusieurs millions d'atomes, la description des interactions effectives fait appel à des considérations plus phénoménologiques. On y introduit alors des modèles d'interactions dont les caractéristiques principales de portée et d'intensité sont estimées à partir de ce que l'on connaît de leur structure. Ce domaine est associé à des approches dont le prototype est la théorie DLVO [3], dont on trouvera des exposés dans les ouvrages classiques sur les colloïdes [2]-[4, 5].

La définition de la loi d'interaction entre les constituants de la matière est une première étape, qu'il faut ensuite incorporer dans les lois du mouvement afin d'en déduire les conséquences sur les propriétés macroscopiques. Pour les systèmes généralement considérés en thermodynamique, il faut alors considérer un nombre de constituants de l'ordre du nombre d'Avogadro. Les grandeurs macroscopiques, dont les valeurs sont fixées par les variables d'état, en petit nombre, reflètent alors la moyenne sur des états microscopiques, en nombre au moins aussi gigantesque. On peut faire remonter aux travaux de Boltzmann la naissance de la thermodynamique statistique qui s'attaque à cette question du lien entre l'organisation des constituants à l'échelle microscopique et les propriétés observables à l'échelle macroscopique. Les premiers travaux basés sur cette mécanique statistique ont tout d'abord utilisé des méthodes de calculs analytiques. Pour des modèles réalistes, cependant, celles-ci ne conduisent à des prédictions quantitatives qu'au prix d'approximations importantes, qui en limitent généralement la précision. L'état de l'art dans ce domaine est résumé dans des ouvrages tels que celui de Hansen et Mac Donald [6].

L'arrivée d'ordinateurs puissants vers le milieu des années 60 a permis une seconde approche qui consiste à simuler le système de particules en interaction à l'aide d'un échantillon petit mais représentatif, grâce à des conditions aux limites adéquates. Ces méthodes de simulation permettent, grâce aux outils de la mécanique statistique, de déduire les propriétés de structure, de phase, de transport, etc. pour un modèle donné des interactions, donc à partir d'informations purement microscopiques. Quand elles sont correctement menées, ces méthodes, appelées "expériences numériques", fournissent le résultat exact pour le modèle microscopique considéré. La comparaison aux expériences réelles permet alors d'améliorer celui-ci. Ces simulations numériques sont donc devenues très utiles, puisqu'elles peuvent suppléer l'expérimentation lorsque celle-ci est trop coûteuse, par exemple pour explorer rapidement un grand domaine de l'espace des paramètres, voire lorsqu'elles sont impossibles à réaliser comme, par exemple, dans le cas de conditions thermodynamiques extrêmes. Dans la pratique, ces méthodes requièrent des ressources en calcul suffisantes. Réservées initialement à un petit nombre de grandes structures de recherche académique, dotées de supercalculateurs, elles se sont répandues progressivement. Des simulations "réalistes" deviennent maintenant possibles, sur des stations de travail dont le coût diminue sans cesse.

Dans la grande famille des méthodes de simulations moléculaires, la méthode Monte Carlo, est apparue la première en 1953 avec les travaux de Metropolis [7]. Si l'on s'intéresse essentiellement aux propriétés d'équilibre, la méthode de Monte Carlo, permet d'évaluer directement les moyennes statistiques par tirage de configurations selon une loi respectant les

probabilités des états microscopiques. Cette méthode purement statistique est bien adaptée à l'étude des propriétés thermodynamiques à l'équilibre [8], par exemple, les équilibres de phase, dans ses développements récents [9].

La méthode de Monte Carlo ne permet cependant pas d'étudier les aspects dynamiques. Pour cela, Alder et Wainwright (1957) proposèrent [10] une alternative: la simulation numérique de la dynamique. Cette technique permet, en intégrant les équations du mouvement par différences finies, entre un instant t , et un instant $t + \delta t$ où δt est le pas temporel d'intégration, de suivre la dynamique au cours du temps et d'évaluer les moyennes temporelles. A partir de positions et vitesses initiales données, cette méthode est déterministe et théoriquement réversible dans le temps. Mais outre les problèmes liés à la très grande sensibilité aux conditions initiales, les algorithmes de DM sont généralement irréversibles du fait de l'imprécision numérique des ordinateurs et de la finitude du pas de temps. Sa mise en oeuvre devient aussi problématique dans les systèmes où existent des échelles de temps très différentes, comme les milieux colloïdaux.

D'autres méthodes, plus adaptées aux échelles mésoscopiques, ont donc été développées. Ces méthodes, telles que les *dissipative particle, brownian, stokesian* dynamics ou le *smart Monte Carlo*, etc.[11], sont particulièrement adaptées à l'étude des polymères, des solutions colloïdales chargées, ou encore au transport particulaire - pour une discussion récente des différentes approches utilisées pour les colloïdes, en fonction de l'objectif visé, voir la revue de Dickinson [12]. Ces méthodes très utiles sont cependant moins adaptées à notre objectif qui est d'inclure simplement les spécificités des interactions entre les particules colloïdales. Lorsque l'on ne s'intéresse pas aux détails de la dynamique aux temps courts, la dynamique moléculaire (DM) à l'aide des potentiels effectifs est suffisante et plus simple à mettre en oeuvre, les équations du mouvement étant intégrées généralement en utilisant l'algorithme de Verlet [13].

La DM permet alors d'étudier le rôle des spécificités des interactions sur la dynamique, en particulier lorsqu'elle se ralentit au voisinage de la transition vitreuse [14], ou la gélification dans les milieux colloïdaux [15], à laquelle est consacré le présent travail: à l'aide d'un code réalisé à cet effet, nous allons tenter d'extraire dans une approche de fluide effectif des informations sur l'influence des caractéristiques des constituants (géométrie, interactions,...), sur les coefficients de diffusion et sur une quantité moins souvent étudiée, le temps de vie des liaisons de paires.

Nous nous intéresserons donc aux dispersions colloïdales, où phase homogène constituée de particules de taille comprise entre le nanomètre et le micromètre, dans un milieu porteur [2]-[4]-[5]. Ces macroparticules restent cependant suffisamment petites pour continuer à subir le mouvement Brownien, en raison des chocs avec le solvant. Nous nous intéresserons plus précisément aux mélanges de colloïdes. Outre le solvant moléculaire, ces mélanges sont formés de particules qui diffèrent considérablement en taille, masse ou interactions. Ils donnent alors lieu à plusieurs échelles de longueur et de temps et, en conséquence, à une grande variété de transitions de phase à l'équilibre et de propriétés dynamiques, parmi lesquelles différents types d'états "bloqués" qui ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années (voir par exemple [15, 16, 17, 18, 19]). Nous nous intéresserons plus précisément à ces états, dans le cas de colloïdes pour lesquels les interactions effectives sont à très courte portée par rapport au diamètres des colloïdes. Il peut s'agir de colloïdes stabilisés stériquement, ou bien, pour les colloïdes chargés, de la situation où les longueurs d'écrantage sont tellement courtes qu'ils sont pratiquement assimilables à des sphères (presque) dures.

L'étude de systèmes relevant du vaste domaine colloïdal [20], a fait l'objet de très nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Nous nous intéresserons en particuliers aux "gels" dont l'importance pratique est manifeste jusque dans notre vie quotidienne. Précisons ici que nos discussions concerneront uniquement les gels physiques (ou réversibles), et nous n'étudierons pas le cas de potentiels intenses correspondant à la formation de liaisons chimiques entre les particules [18]. Le processus de gélification des colloïdes par exemple, a été étudié théoriquement depuis la fin des années quatre vingt dix dans le cadre de la théorie du couplage de modes (MCT) [14]-[21] à partir d'un modèle de particules de sphère dures avec attractions résiduelles de courte-portée [22]. Elle a été suivie par de nombreuses études sur la base de l'extension aux particules browniennes du cadre théorique développé à l'origine pour les verres moléculaires [14]-[23, 24].

Suite à ces travaux, l'interprétation physique du phénomène de gélification à faible densité, généralement avancée, est le ralentissement de la dynamique par formation de "liaisons" à long temps de vie, dues à des attractions à courtes portée [16]-[18]. Des questions fondamentales demeurent cependant sur cette interprétation. L'idée de la formation de liaisons à longue durée de vie entre les particules a de fait plus le statut d'un paradigme que celui d'un concept ayant un contenu microscopique précis. Cette interprétation est en effet tirée de modèles très simples des interactions effectives, comme, par exemple, le puits carré et de corrélations observées dans des cas particuliers entre le ralentissement de la dynamique et l'intensité des interactions, mesurée par le second coefficient du viriel. De nombreux travaux,

menés au laboratoire [25, 26, 27, 28] et dans d'autres groupes (voir par exemple les références dans [29, 30]) ont de fait souligné les limites de ces représentations rudimentaires, loin de la complexité véritable des interactions effectives, résultant notamment de la dissymétrie de taille et d'interactions entre les constituants de la suspension.

Cette grande dissymétrie rend difficile le traitement de l'ensemble des particules formant la suspension colloïdale, par des théories de mélange, tout autant que par simulation. C'est pour cette raison que les dispersions ont d'abord été étudiées sous l'angle du fluide effectif. Dans cette approche, on considère les particules du soluté comme formant un fluide monocomposant et interagissant via un potentiel effectif qui représente le milieu porteur (solvant). Ainsi, le solvant n'est pris en compte que par l'intermédiaire de l'interaction indirecte, ou de force moyenne qu'il induit entre les particules du soluté. Cette notion de solvant doit être interprétée, dans le cas du mélange de deux type de particules colloïdales, par exemple un mélange colloïdes-polymères, comme correspondant aux particules de plus petites tailles, le solvant moléculaire ne jouant aucun rôle explicite. Ce modèle [31, 32] a mis en évidence l'importance du potentiel de déplétion, abondamment étudié par la suite dans le contexte du mélange binaire de sphères dures dissymétriques (voir par exemple [33, 34] et pour des références plus récentes [35]). La suspension est alors entièrement caractérisée par le rapport de taille et les fractions d'empilement des petites et des grosses sphères dures. Ce modèle très simple, dans lequel on peut moduler les caractéristiques fondamentales les plus simples, à savoir le rapport des diamètres de coeurs durs, suffit généralement à reproduire les données structurales, notamment de diffusion aux petits angles. Cependant, de petits écarts aux interactions de sphères dures peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés d'équilibre comme les transitions de phase [27]. On s'attend alors qu'il en soit de même pour les propriétés dynamiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au rôle des interactions spécifiques existant dans les suspensions colloïdales, sur des propriétés telles que le coefficient de diffusion, ou la durée de vie des liaisons sur lesquels repose l'interprétation actuelle du phénomène de gélification.

Nous débutons ce mémoire en rappelant brièvement dans le deuxième chapitre quelques éléments de la physique statistique [6] nécessaires au calcul de la structure et des grandeurs thermodynamiques, dans le cas du fluide monocomposant et des mélanges [36] : équations d'Ornstein Zernike (EOZ) [37] ainsi que les relations de fermetures usuelles : approximation de Percus-Yevick [38], Approximation sphérique moyenne [39] (Mean Spherical Approximation, MSA), Chaîne hypertressée (Hypernetted Chain, HNC) [40] et sa variante "reference"

(RHNC) [41], avec les fonctions bridges de sphères dures de Labik [42] ou celles déduites de la fonctionnelle de Rosenfeld [43].

Un code de simulation numérique de dynamique moléculaire a été développé pour étudier les propriétés particulières auxquelles nous nous sommes intéressés, dont les temps de vie des liaisons dont la détermination n'est pas incluse dans les codes disponibles. Afin de valider notre code de simulation, nous nous comparons aux données de la littérature pour le potentiel de Lennard-Jones. Quelques propriétés thermodynamiques et structurales calculées par les théories des équations intégrales sont aussi confrontées aux résultats issus de la DM. Enfin, nous présenterons en détail, les grandeurs principales (le coefficient de diffusion et la durée de vie des liaisons) qui nous permettront de discuter dans la suite du travail l'interprétation du phénomène de gélification.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les aspects dynamiques liés aux potentiels à courte portée, sur la base de potentiels modélisés ayant les caractéristiques attendues dans l'approche du fluide effectif. Afin d'étudier quelques aspects génériques des interactions pouvant affecter la dynamique de la suspension, nous présentons principalement deux modèles. D'abord un potentiel à courte portée purement attractif au delà du minimum. La partie répulsive est fixée, tandis que la partie attractive peut être modulée en amplitude et en largeur. Ensuite, nous considérons un modèle présentant aussi une barrière répulsive d'amplitude variable, après le premier minimum. Le coefficient de diffusion D et la durée de vie des liaisons τ sont utilisées comme indicateurs de l'effet de cette structure à courte portée sur la dynamique. Ces quantités seront étudiées pour ces deux modèles de potentiels, les résultats obtenus confrontés et discutés en fonction de la densité réduite ρ^* . Aussi, la question d'un comportement universel déterminé par le second coefficient du viriel $B^{(2)}$ et la combinaison des contributions répulsives et attractives seront discutées. Ces analyses soulèveront des questions sur l'universalité de la dynamique et sur l'interprétation du ralentissement de la dynamique de colloïdes à faible densité et notamment la gélification par la formation des liaisons à longue durée de vie entre les particules.

Au quatrième chapitre, nous présentons une étude par DM des mélanges dissymétriques, dans l'approche du fluide effectif monocomposant, les potentiels effectifs étant calculés à partir des équations intégrales RHNC, dans lesquelles l'équipe a accumulé une expérience de plusieurs années. Les simulations directes de ces mélanges, sont en effet limitées à certains domaines de concentrations et de rapports de taille. Nous étudierons en particulier le rôle de la densité du "solvant" sur le coefficient de diffusion et le temps de vie des paires, ainsi

que celui de la portée et de l'intensité des interactions solvant-soluté, dont l'importance a été mise en évidence de façon claire sur les lignes de transition de phase à l'équilibre. Une comparaison avec les prédictions de la théorie MCT sera aussi présentée.

L'ensemble des principaux résultats sera résumé dans le chapitre final de conclusion soulignant les potentialités de la dynamique moléculaire dans l'étude de l'influence sur le ralentissement de la dynamique des caractéristiques du potentiel effectif d'interaction dans les suspensions colloïdales. Cette analyse ouvrira quelques perspectives de recherche à court et moyen terme.

Chapitre 2

Méthodes et aspects théoriques

Les comportements similaires des liquides moléculaires et des dispersions colloïdales de particules browniennes permettent de s'appuyer sur les méthodes de la théorie des liquides, basées sur le traitement par la mécanique statistique d'un hamiltonien "microscopique". Cette approche initialement dirigée vers l'étude des fluides atomiques "inertes" (dans le cas de l'argon liquide par exemple), a ensuite été étendue aux fluides moléculaires et aux fluides complexes, tant que les "particules" qui les constituent restent soumises à l'agitation thermique [6]. La différence essentielle est que pour ces derniers, les interactions effectives entre les particules peuvent dépendre des variables thermodynamiques, notamment la densité ou la température (voir par exemple [26]). Avec les précautions alors requises, on peut utiliser les méthodes standard de la théorie des liquides pour étudier les propriétés d'équilibre ou les propriétés dynamiques des dispersions colloïdales qui nous intéressent ici.

Nous allons donc rappeler dans ce chapitre les méthodes de la théorie des liquides les plus utilisées pour déterminer la structure et les transitions de phase à l'équilibre, en particulier les équations d'Ornstein-Zernike pour la structure de paire. Nous présenterons aussi brièvement quelques éléments de la théorie du couplage de modes (MCT) pour les propriétés dynamiques. Afin de valider le code de simulation développé pour étudier certains aspects de la gélification, nous illustrons finalement quelques propriétés obtenues par simulation de dynamique moléculaire dans le cas du fluide de Lennard-Jones.

2.1 Les fonctions de corrélation statiques

Nous rappelons ici brièvement quelques notions de bases relatives aux grandeurs structurales utilisées dans le cas d'un fluide classique de particules en interaction.

2.1.1 Fonction de distribution de paires

Les fonctions de distribution à n corps sont définies en physique statistique à partir de la densité de probabilité dans l'espace des phases [6]. En particulier, la fonction de distribution de paires joue un rôle central dans la description de la structure des liquides. Nous rappelons brièvement ci-dessous les notions élémentaires sur ces fonctions de distribution. Nous restreignons tout de suite la présentation aux potentiels d'interaction à symétrie sphérique $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \phi(r)$, ne dépendant que de la distance interatomique $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Une présentation plus générale de la théorie des fonctions de distribution classique peut être trouvée, par exemple, dans l'article de Mc Millan-Mayer [44], et dans l'ouvrage de Hill [45].

Dans l'ensemble grand canonique dans lequel le volume V , la température T et le potentiel chimique μ sont les variables de contrôle (et le nombre de particules N une variable interne) la densité de probabilité de l'espace des phases, pour N particules, est donnée par

$$P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{\Xi} \exp\{-\beta[H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - \mu N]\} \quad (2.1)$$

où

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) \quad (2.2)$$

est l'hamiltonien pour N particules de masse m , de positions $\mathbf{r}^N$ et de moments $\mathbf{p}^N$, $U(\mathbf{r}^N)$ étant l'énergie potentielle d'interaction et $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

La densité de probabilité normalisée

$$\sum_{N=0}^{\infty} \iint P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1. \quad (2.3)$$

permet d'obtenir la grande fonction de partition

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta N \mu) \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta H) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.4)$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ tient compte de l'indiscernabilité des particules et $\frac{1}{h^{3N}}$, où h est la constante de Planck, est la correction quantique de la limite classique de l'élément de volume

$$d\tau^N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i}{h^3}. \quad (2.5)$$

Connaissant la densité de probabilité, $P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, nous pouvons calculer la probabilité $P(N)$ de trouver un système avec exactement N particules, sans tenir compte de leurs positions ou encore de leurs impulsions

$$P(N) = \iint P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.6)$$

La densité de probabilité $P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ permet également de définir une nouvelle fonction de distribution, appelée fonction de distribution générique, utile dans la suite

$$\rho_N^n(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (2.7)$$

C'est une mesure de la probabilité de trouver n particules dans un élément d'espace de phases de volume $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$. Par intégration sur les impulsions, on obtient la fonction de distribution générique spatiale

$$\rho^n(\mathbf{r}^n) = \sum_{N \geq n} \frac{\Gamma^N}{\Xi(N-n)!} \int \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (2.8)$$

où $\Gamma = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda}$ est l'activité et $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$ la longueur d'onde thermique.

Après avoir défini la fonction de distribution spatiale, on introduit une nouvelle fonction réduite, ou fonction de corrélation spatiale, qui est définie de la façon suivante pour un système homogène de densité moyenne $\rho = \frac{N}{V}$

$$g_N^n(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^n(\mathbf{r}^n)}{\rho^n} \quad (2.9)$$

Pour l'étude de la structure des liquides, la fonction la plus importante est la fonction de corrélation de paire, (encore appelée fonction de distribution radiale) car elle est susceptible d'être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon X ou de neutrons.

$$g_N^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_N^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^2}. \quad (2.10)$$

Pour des fluides homogènes et isotropes, on écrit simplement cette fonction comme

$$g_N^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r). \quad (2.11)$$

où $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. Il est plus commode de la déterminer dans l'ensemble canonique où son expression explicite est :

$$g(\mathbf{r}) = \frac{N!}{\rho^2(N-2)!} \frac{1}{p_N} \int \cdots \int \exp[-U/k_B T] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.12)$$

où p_N désigne la fonction de partition dans l'ensemble canonique. La fonction de distribution radiale $g(r)$ est liée à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre atome pris comme origine. En effet, le nombre moyen $dN(r)$ d'atomes présents dans une coquille sphérique d'épaisseur dr à la distance r d'un atome pris comme référence est:

$$dN(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) dr, \quad (2.13)$$

Cette relation permet de mesurer $g(r)$ par simulation comme

$$g(r_i) = \frac{\delta n(r_i)}{4\pi r_i^2 \rho \delta r}. \quad (2.14)$$

à partir d'histogrammes des nombres de paires dont les distances tombent dans l'intervalle $[r_i, r_i + \delta r]$ de largeur δr autour des distances échantillonnées r_i . δr doit être suffisamment

petit pour que la variation de $g(r)$ soient bien rendue et suffisamment grand pour que la statistique soit significative. On peut alors estimer des quantités telles que le nombre de coordination :

$$n_c(r) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (2.15)$$

où r_1 et r_2 sont deux distances d'intérêt particulier, par exemple celles correspondant au premier et second pics de $g(r)$.

2.1.2 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique $S(q)$ est obtenu à partir de la fonction de distribution de paire $g(r)$ par la transformée de Fourier:

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] e^{(-i\mathbf{q}\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Dans l'intégrale, le terme $\rho[g(r) - 1]$ correspond à l'écart à la densité moyenne, auquel est associée la fonction de corrélation (totale) $h(r) = g(r) - 1$. Pour un système homogène et isotrope, l'intégration sur les angles est immédiate, d'où l'expression finale :

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} 2\pi r^2 dr. \quad (2.17)$$

Dans une simulation, on peut donc soit calculer $g(r)$ et obtenir $S(q)$ par transformée de Fourier, soit à partir de $S(q)$, retrouver la fonction de distribution $g(r)$ par une transformée de Fourier inverse:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{4\pi^2 r \rho} \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (2.18)$$

L'importance de $S(q)$ vient au fait que c'est une quantité microscopique mesurable par des expériences de diffusion (de neutron ou des rayons X). Ainsi, le facteur de structure est un lien direct entre la théorie et l'expérience et fournit des informations sur la structure du

fluide, dans l'espace des vecteurs d'onde. Il faut noter que l'intégrale utilisée dans l'équation précédente est définie sur tout l'espace (de 0 à ∞). En pratique, les mesures de diffraction sont faites dans un domaine restreint en q limité par une valeur maximum q_{max} , de même que sa détermination par simulation. La détermination expérimentale de $S(q)$ lorsque $q \rightarrow 0$, dont la limite est proportionnelle au coefficient de compressibilité isotherme χ_T [6],

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T \quad (2.19)$$

pose aussi des problèmes de précision. L'équation (2.19) connue sous le nom de l'équation de la compressibilité, permet de déterminer la limite des états thermodynamiques stables. Sur la limite, la compressibilité diverge. La divergence des fluctuations de densité qui y est associée via $S(q)$ indique que le système ne peut pas rester homogène au-delà.

2.2 Equation d'Ornstein-Zernike (EOZ)

Les fonctions de corrélation statiques jouent un rôle principal dans la description des liquides classiques à l'équilibre. Leur définition formelle à partir des probabilités à n corps (equation 2.7) se prête cependant peu à une exploitation pratique directe. Le point de départ des méthodes pratiques de la théorie des liquides en termes de fonctions de corrélation est l'équation exacte d'Ornstein et Zernike (O.Z) [37], basée sur l'introduction de la fonction de corrélation directe. Celle-ci étant de plus courte portée que la fonction de corrélation totale, elle se prête a priori plus aisément à des approximations.

2.2.1 Equation d'OZ relative au fluide à un composant

L'équation d'Ornstein et Zernike

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}'. \quad (2.20)$$

stipule que la fonction de corrélation totale $h(r) = g(r) - 1$, est la somme de deux contributions. La première, ou fonction de corrélation directe, $c(r)$, provient de l'interaction entre une paire de particules à la distance r l'une de l'autre. La seconde contribution est la fonction de corrélation indirecte notée $\gamma(r)$ qui représente la corrélation entre ces deux particules par

l'intermédiaire des autres particules du système. Notons que la fonction de corrélation indirecte reste régulière même pour des potentiels discontinus. Une autre propriété importante de $c(r)$ est que sa portée est comparable à celle du potentiel d'interaction des particules, alors que la fonction de corrélation totale $h(r)$ est de plus longue portée.

Les transformées de Fourier, respectivement $h(q)$, $c(q)$ et $\gamma(q)$ de $h(r)$, $c(r)$ et $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ sont liées entre elles par la relation OZ dans l'espace réciproque

$$\gamma(q) = \rho h(q)c(q) \quad (2.21)$$

soit

$$h(q) = \frac{c(q)}{1 - \rho c(q)}, \quad (2.22)$$

et

$$S(q) = 1 + \rho h(q). \quad (2.23)$$

Cette relation montre que dans l'espace q , les deux fonctions de corrélation h et c véhiculent la même information, au sens où la connaissance de l'une entraîne celle de l'autre. Il n'y a bien qu'une seule fonction de corrélation inconnue.

2.2.2 Equation d'OZ relative au fluide à plusieurs composants

L'extension de l'EOZ aux systèmes à N composants s'écrit :

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{k=\alpha\dots\beta} \rho_k \int c_{\alpha k}(|\vec{r} - \vec{r}'|) h_{k\beta}(r') dr'. \quad (2.24)$$

où ρ_k est la densité en nombre de l'espèce k . $h_{\alpha\beta}(r)$ et $c_{\alpha\beta}(r)$ désignent respectivement la fonction de corrélation totale et la fonction de corrélation directe entre les particules appartenant aux espèces α et β du mélange (les détails sont donnés en Annexe A).

On introduit la transformée de Fourier sans dimension en définissant:

$$F_{\alpha\beta}(q) = \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} f_{\alpha\beta}(q) = \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} \int f_{\alpha\beta}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.25)$$

Les EOZ dans l'espace réciproque s'écrivent alors:

$$H_{\alpha\beta}(q) = C_{\alpha\beta}(q) + \sum_{k=1}^N C_{\alpha k}(q) H_{k\beta}(q) \quad (2.26)$$

où $H_{\alpha\beta}(q) = \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} h_{\alpha\beta}(q)$ et $C_{\alpha\beta}(q) = \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} c_{\alpha\beta}(q)$. Cet ensemble d'équations peut être rassemblé en une seule matricielle:

$$(\mathbf{I} + \mathbf{H})(\mathbf{I} - \mathbf{C}) = \mathbf{I} \quad (2.27)$$

où $\mathbf{I}$ représente la matrice identité.

La matrice $\mathbf{S}$ des facteurs de structure partiels s'écrit alors:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + \mathbf{H}) = (\mathbf{I} - \mathbf{C})^{-1}. \quad (2.28)$$

2.3 Relations de fermeture

Les équations OZ pour un système à n composants comportent $n(n+1)/2$ fonctions de corrélations inconnues. Afin d'avoir un système d'équations clos pour des interactions $\phi_{\alpha\beta}(r)$ données, elles doivent nécessairement être complétées par $n(n+1)/2$ relations supplémentaires reliant corrélations et interactions. Pour des interactions de paires, la définition des distributions à 2 particules permet d'exprimer formellement de telles relations comme

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r) + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) - b_{\alpha\beta}(r)] \quad (2.29)$$

où la nouvelle inconnue ou fonction "bridge" $b(r)$ peut s'écrire comme une somme infinie de "diagrammes élémentaires" [6] faisant intervenir les fonctions $h(r)$ et $c(r)$. Les équations (2.20) et (2.29) forment le système d'équations fondamentales de la théorie des liquides. Cependant, elle ne sont utilisables dans la pratique que si une "recette" est fournie pour évaluer les fonctions bridge. Le but des théories d'équations intégrales est de proposer des formes approchées de cette fonction bridge, compte tenu des caractéristiques générales des potentiels d'interaction. Il est en effet généralement admis que les fonctions bridges sont de plus courte portée que ces derniers [6]. L'approximation correspondante de l'équation (2.29), ou relation de fermeture des équations d'OZ (2.24) permet alors la détermination

approximative des fonctions $h(r)$ et $c(r)$, généralement par des méthodes numériques. Nous rappellerons brièvement aux paragraphes suivants les approximations les plus connues et soulignons certaines de leurs particularités.

2.3.1 L'approximation HNC

Une approximation donnée de $b(r)$ doit tenir compte de la nature des interactions. Conceptuellement la plus simple, l'approximation HNC (Hypernetted Chain) consiste à négliger complètement les fonctions bridge [40]. Dans le cas d'un fluide monocomposant, elle s'écrit :

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r) + h(r) - c(r)] \quad (2.30)$$

Cette approximation est largement utilisée pour les potentiels à longue portée comme l'interaction coulombienne, pour lesquels il semble raisonnable de la négliger. $b(r)$ est alors de plus courte portée, relativement. Les équations OZ/HNC n'admettant pas de solution analytique, elles sont résolues et numériquement par des algorithmes du type de celui développé par Gillan [46] et amélioré par Labik et al. [47], largement utilisé et dont une version mélange a été implémentée au laboratoire. Notons qu'un des problèmes généralement rencontré avec les équations intégrales (dont les théories du type HNC) est la présence d'une région de diagramme de phase dans laquelle le système d'équations ne converge pas.

2.3.2 Les approximations de Percus Yevick (PY) et MSA

Parmi les relations de fermeture simples, la plus connue est probablement l'approximation PY, du nom de ses auteurs, Percus et Yevick [38] (1958):

$$c(r) = g(r)(1 - \exp \beta\phi(r)) \quad (2.31)$$

Un de ses principaux intérêts est de permettre une résolution analytique pour le modèle des sphères dures ($\phi(r) = \infty$ si $r < D$, $\phi(r) = 0$ sinon) ou de sphères dures adhésives [48].

Ces résultats sont en assez bon accord avec les simulations pour le fluide de sphères dures, ou plus généralement pour les interactions fortement répulsives et de courte portée. Cependant, ses défauts connus dans le cas des fortes dissymétries de taille ont des conséquences sur la description des états vitreux [49].

Une autre approximation très couramment utilisée est la "Mean Spherical Approximation" (MSA) [39], proposée en 1966 par Lebowitz et Percus. Cette approximation est adaptée aux potentiels répulsifs aux courtes distances et ayant une partie peu intense au delà d'une certaine distance caractéristique r_m , souvent égale au diamètre σ des particules. La MSA revient alors à résoudre l'équation d'OZ avec la fermeture

$$c(r) = -\beta\phi(r) \quad r > \sigma. \quad (2.32)$$

Le succès de cette fermeture est de conduire à une solution analytique des équations d'OZ pour certains potentiels dont celui de Yukawa. En effet, depuis le travail original de Waisman[39], de nombreuses variantes et extensions aux mélanges de fluides de Yukawa ont été développées. Elles s'avèrent utiles aussi pour des calculs analytiques de l'énergie libre [50].

2.3.3 L'approximation RHNC

Une autre version, considérée comme une amélioration de la HNC est désignée de manière générique comme l'approximation HNC modifiée (MNHC) puisque $b(r)$ y est non nulle. Sa variante RHNC [41]-[43] remplace la fonction bridge par celle, supposée connue, d'un système de référence. Suivant l'hypothèse d'universalité de la fonction bridge émise par Rosenfeld et Ashcroft, puis généralisée par le premier à celle de la *fonctionnelle bridge*, le système de référence est la plupart du temps celui des sphères dures $b(r) = b_{HS}(r, \sigma_{HS})$. Le diamètre de sphère dure σ_{HS} peut être optimisé par différentes méthodes en imposant par exemple la consistance thermodynamique entre l'équation du viriel et l'équation d'état "compressibilité" [36]-[41]. Convenablement optimisée (voir le travail récent effectué au laboratoire [51] sur l'énergie libre RHNC), cette fermeture donne souvent d'excellents résultats pour l'étude de fluides monocomposants avec des potentiels d'interactions très divers. L'expression explicite de l'énergie libre RHNC à partir des fonctions de distribution et de leur transformée de Fourier facilite aussi l'obtention du diagramme de phase. Dans le cas des mélanges fortement dissymétriques, l'équation intégrale RHNC présente cependant une zone de non convergence très étendue dans le domaine des fractions volumiques. Une variante développée au laboratoire [52] résout cette difficulté, au prix d'une perte de précision tout à fait acceptable.

2.3.4 Résolution numérique des équations d'OZ

La méthode la plus simple pour résoudre le système d'équations formé par l'équation d'OZ et des relations de fermeture qui viennent d'être citées est à travers un processus

itératif, dont la variante la plus simple est la méthode par substitution successives, de Picard: partant d'une solution initiale $\gamma_{\alpha\beta}$ la relation de fermeture, fournit $c_{\alpha\beta}$. Cette fonction de corrélation directe est ensuite injectée (via un TF) dans l'équation d'OZ afin d'obtenir une nouvelle valeur de $\gamma_{\alpha\beta}$, qui (par TF inverse) devient l'entrée au pas d'itération suivant. Ce processus est répété jusqu'à la convergence, c'est à dire jusqu'à ce que la différence entre deux approximations successives soit inférieur à l'erreur imposée. Une méthode plus efficace pour résoudre l'équation d'OZ a été proposée en 1979 par Gillan [46]. Elle combine des itérations de Newton-Raphson (NR) [53], et les itérations directes de Picard. Labik et ses collaborateurs [54] l'ont amélioré en introduisant une base de fonctions sinusoïdales au lieu de la base proposée dans le travail original de Gillan. Dans notre cas, nous utilisons l'algorithme proposé par Labik, Malijevsky et Vonka (LMV). Cet algorithme combiné à la fermeture RHNC a été utilisé dans plusieurs thèses du laboratoire. Après le fluide monocomposant [55], l'algorithme pour les mélanges a été implémenté au laboratoire, en partant des références [56, 57, 58] (voir Annexe A).

2.4 Correlations temporelles

2.4.1 Généralités

Les rappels qui viennent d'être faits concernent les systèmes à l'équilibre, pour lesquels les fonctions de distribution sont indépendantes du temps. Si l'on veut décrire des phénomènes dépendants du temps, le point de départ est la solution formelle de l'équation de Liouville gouvernant l'évolution temporelle d'une fonction dynamique quelconque $A(t)$, et dont la solution formelle est $A(t) = \exp(i\mathcal{L}t)A(0)$, où $\mathcal{L}$ est l'opérateur de Liouville. La description des fonctions de corrélation temporelles nécessite de généraliser les fonctions de distribution statiques définies précédemment. On montre notamment qu'elles obéissent à une chaîne d'équations couplées liant les fonctions de distribution à n et $n+1$ particules, appelées équations BBGKY [6], dont la solution nécessite de nouveau une relation de fermeture incluant cette fois aussi la dépendance temporelle.

Pour ce qui concerne l'étude du ralentissement de la dynamique, on se place dans un cadre théorique consistant à prendre comme fonction dynamique, les fonctions d'autocorrelation des fluctuation de densité. Partant de la densité microscopique à une particule

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.33)$$

et de sa transformée de Fourier

$$\rho_{\mathbf{q}}(t) = \sum_{i=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.34)$$

on introduit la fonction de Van Hove

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, 0) \rangle \quad (2.35)$$

où, pour les composantes de Fourier, la fonction intermédiaire de diffusion :

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\rho} \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.36)$$

où $\langle \rangle$ désigne la moyenne temporelle. La transformée de Fourier temporelle de $F(\mathbf{k}, t)$ définit alors le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{k}, \omega)$ accessible expérimentalement. L'équation d'évolution de $F(\mathbf{k}, t)$ et sa cloture dans le cadre particulier de la théorie MCT est présentée brièvement ci dessous.

2.4.2 Théorie de couplage de mode (MCT)

Historiquement, la théorie du couplage de modes (Mode Coupling Theory, MCT) a été développée dans le cadre de l'étude du ralentissement critique près des transitions de second ordre [21]-[59], sans que cela ne se traduise directement par un changement des propriétés statiques du système. Depuis, elle a fait l'objet d'une très abondante littérature, qui va de ses fondements [14]-[60] à ses applications aussi bien aux états bloqués dans les verres atomiques ou moléculaires que plus récemment aux gels colloïdaux [15]-[23]-[61].

L'objet de ce travail n'étant pas d'ajouter une étude de plus sur cette théorie, nous n'en présentons ici que très succinctement les aspects concernant la caractérisation de la transition vitreuse idéale, sur laquelle nous reviendrons dans le dernier chapitre de ce mémoire. La MCT est le plus aisément [14]-[62] établie dans le cadre du formalisme des opérateurs développés par Mori et Zwanzig [63, 64]. Il s'agit d'une reformulation de l'équation de Liouville en termes d'opérateurs permettant d'établir une équation d'évolution des variables "lentes", les fluctuations de densité pour les colloïdes (notons alors qu'il faut remplacer dans les développements formels l'opérateurs de Liouville par l'opérateur de Smoluchowsky [23],[24]). La quantité centrale est la fonction de corrélation temporelle des fluctuations de

densité, la fonction d'autocorrélation des fluctuations de deux variables A et B étant définie en retranchant leurs valeurs moyennes comme

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B^* - \langle B^* \rangle] \rangle \quad (2.37)$$

où l'astérisque désigne le complexe conjugué. Les variables lentes sont alors les composantes de Fourier des fluctuations de densité $\delta\rho_{\mathbf{q}}(t)$. Les développements correspondant sont détaillés dans les articles de Gotze et Kob. Leur application aux mélanges de sphères dures [65, 66], a été développée dans la récente thèse de Tchangnwa Nya Fridolin [49] soutenue dans notre laboratoire. Nous rappelons juste ici les équations finales, écrites pour le cas d'un mélange binaire:

L'application du formalisme de Mori-Zwanzig conduit aux équations d'évolution des différentes corrélations, ici le corrélateur des fluctuations de densité ou fonction intermédiaire de diffusion

$$S_{\mu\nu}(q, t) = \langle \delta\rho_{\mu}(q, t) \delta\rho_{\nu}^*(q) \rangle / N \quad (2.38)$$

où $\delta\rho_{\mu}(q, t) = \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu i}) - 2\pi^3 \rho_{\mu} \delta(\mathbf{q})$ est la fluctuation de densité pour l'espèce μ , dans l'espace de Fourier, pour un vecteur d'onde $\vec{q}$. En introduisant la matrice

$$\mathbf{S}(q; t) = \begin{pmatrix} S_{\mu\mu}(q, t) & S_{\mu\nu}(q, t) \\ S_{\nu\mu}(q, t) & S_{\nu\nu}(q, t) \end{pmatrix},$$

l'équation d'évolution MCT pour des particules colloïdales se met sous la forme [65]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}(q; t) + q^2 \mathbf{H}(q) \mathbf{S}^{-1}(q) \mathbf{S}(q; t) + \int_0^t dt' \mathbf{M}(q; t - t') \mathbf{H}^{-1}(q) \frac{\partial}{\partial t'} \mathbf{S}(q; t') = 0 \quad (2.39)$$

les éléments de matrice de la fonction mémoire collective irréductible $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$ étant donnés par

$$M_{\mu\nu}(q, t) = \frac{D_{\mu}^0 D_{\nu}^0}{16\pi^3 (\rho_{\mu} \rho_{\nu})^{(1/2)}} \sum_{\gamma\gamma'\delta\delta'} \int d\mathbf{k} V_{\mu;\gamma\delta}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) V_{\nu;\gamma'\delta'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) S_{\gamma\gamma'}(\|\mathbf{q} - \mathbf{k}\|; t) S_{\delta\delta'}(k; t) \quad (2.40)$$

En l'absence d'interaction hydrodynamiques, la matrice des fonctions hydrodynamiques partielles $\mathbf{H}$ devient diagonale [65]: $H_{\mu\nu} = D_\mu^0 \delta_{\mu\nu}$ où D_μ^0 est le coefficient de diffusion de Stoke-Einstein de l'espèce μ . La grandeur principale, la fonction mémoire $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$, joue le rôle d'un coefficient de frottement dépendant du temps, est elle-même fonctionnelle des $S_{ij}(q, t)$ (dans le liquide, sans "mémoire" $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t \rightarrow \infty) = 0$). La structure statique intervient dans la fonction "vertex"

$$V_{\mu;\gamma\delta}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{1}{q} [\mathbf{q} \cdot \mathbf{k} \delta_{\mu\delta} C_{\mu\gamma}(k) + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) \delta_{\mu\gamma} C_{\mu\delta}(\|\mathbf{q} - \mathbf{k}\|) + q^2 x_\mu^{1/2} C_{\mu\gamma\delta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q} - \mathbf{k})] \quad (2.41)$$

La matrice $\mathbf{C}(q)$ est définie à partir de l'équation matricielle d'Ornstein-Zernike [6] rappelée précédemment (equation 2.20). La seule entrée dans la MCT est alors le potentiel d'interaction, qui détermine la structure statique et les corrélations temporelles .

La transition vitreuse idéale

Les équations précédentes se simplifient lorsqu'on a un seul constituant. Nous avons utilisé l'implémentation pour le fluide effectif de grosses sphères dans les mélanges très dissymétriques [67]. Dans le cadre de la MCT, la transition vitreuse idéale est caractérisée par la première apparition de valeurs non nulles du paramètre de non-ergodicité $f_{\mathbf{q}}$ défini par:

$$f_{\mathbf{q}} \equiv \frac{1}{S(\mathbf{q}, 0)} \lim_{t \rightarrow \infty} S(\mathbf{q}, t) \quad (2.42)$$

Sans avoir à résoudre l'équation d'évolution temporelle de $S(\mathbf{q}, t)$, le seuil de la transition peut être déterminé en prenant la limite aux temps longs de cette équation. $f_{\mathbf{q}}$ vérifie l'équation [14, 22]:

$$\frac{f_{\mathbf{q}}}{1 - f_{\mathbf{q}}} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} V(q, k) f_k f_{|\mathbf{q}-\mathbf{k}|} \quad (2.43)$$

Le vertex s'écrit alors

$$V(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{\rho_b}{q^4} [\mathbf{q} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) c_{|\mathbf{q}-\mathbf{k}|} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{k} c_k]^2 S_q S_k S_{|\mathbf{q}-\mathbf{k}|} \quad (2.44)$$

Où c_k est la fonction de corrélation directe, $S_k = 1/(1 - \rho_b c_k)$ le facteur de structure statique, les corrélations à trois corps étant négligées.

Les mérites et limites de la MCT sont bien connus. Dans le dernier chapitre, nous comparerons les seuils de transitions vitreuse MCT à ceux déterminés par dynamique moléculaire dans l'approche du fluide effectif, pour le mélange de sphères dures, avec éventuellement des attractions résiduelles entre espèces différentes.

Après avoir développé et présenté les méthodes et les limites des équations intégrales dans le cas des suspensions colloïdales, nous concluons que leur utilisation fait toujours appel à des relations de fermeture plus ou moins précises. Ceci nous a conduit à utiliser les méthodes de simulation qui permettent, en outre, de déterminer des quantités comme le temps de vie des liaisons, difficiles à déterminer par des méthodes analytiques.

2.5 Dynamique moléculaire

2.5.1 Généralités, simulations moléculaires et colloïdes

Dans cette partie, nous donnons quelques éléments sur les méthodes de simulation par DM que nous avons utilisées. Comme nous l'avons rappelé, l'objectif est d'étudier certains aspects du ralentissement de la dynamique dans les colloïdes. Pour des raisons de faisabilité un choix s'impose donc, sachant que les descriptions vont du niveau électronique, au niveau mésoscopique, en passant par le niveau moléculaire. Il faut aussi distinguer les simulations utilisant les approches quantiques de celles utilisant les lois de la mécanique classique. Les premières sont très coûteuses en temps de calcul et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, elles ne sont pas envisageables dans notre cas. Si l'on exclue la dynamique moléculaire *ab-initio* au niveau Born-Oppenheimer ou BOMD [68, 69], il reste essentiellement pour les colloïdes les simulations de Dynamique Moléculaire (DM) où l'on résout les équations de Newton en partant des forces et les simulations de Dynamique Brownienne (DB) qui comportent un aspect stochastique [11] et des forces de viscosité. Si la DB, est bien adaptée à l'étude de la dynamique de colloïdes dans un solvant réel, dont l'action de thermalisation se traduit par un mouvement brownien des solutés, ce que nous voulons prendre explicitement en compte est le rôle des petits colloïdes sur l'interaction effective entre les grosses particules dans un mélange binaire. Nous avons donc choisi la méthode de dynamique moléculaire, plus commode que les autres dans les situations envisagées. Près de la transition vitreuse, la relaxation structurelle étant peu sensible à la

dynamique aux temps courts, il devient avantageux de passer à la dynamique moléculaire "simple", négligeant aussi le rôle des forces hydrodynamiques [70, 71, 72, 73].

Pour les systèmes qui nous intéressent ici, la description classique associe aux N particules, un hamiltonien dépendant de $6N$ degrés de liberté: $3N$ relatifs aux positions des centres de masse des particules $q_i (i = 1, \dots, 3N)$ et $3N$ relatifs aux moments conjugués p_i . Ces $6N$ variables constituent un point de l'espace des phases ou "micro-état". Une grandeur quelconque peut alors être calculée en réalisant une moyenne de ses valeurs sur l'ensemble des micro-états. Il faut donc explorer l'ensemble de l'espace des phases accessible au système (accessible veut dire ici compte tenu de l'état thermodynamique du système).

L'exploitation de l'espace des phases peut être réalisée suivant deux approches: l'approche stochastique et l'approche déterministe. Les méthodes stochastiques permettent d'explorer la partie configurationnelle de l'espace des phases, en donnant le bon poids statistique à chaque configuration. C'est typiquement le cas des simulations réalisées avec les méthodes Monte Carlo. Ces configurations n'étant pas ordonnées dans le temps, ce type de simulation exclut la dynamique réelle du système.

Les méthodes déterministes, permettent de suivre la dynamique par résolution des équations du mouvement partant d'un point initial de l'espace des phases. Le cadre naturel de la DM est donc l'ensemble micro-canonique puisque l'énergie doit être conservée. Il est néanmoins possible de coupler le système à un thermostat ou à un barostat, afin de faire des simulations à température et/ou pression fixée. Nous présentons donc cette méthode que nous avons utilisée dans ce travail.

2.5.2 Principes de la dynamique moléculaire

- Exploitation de l'espace des phases

Les simulations de dynamique moléculaire reviennent à reconstituer numériquement les trajectoires $\mathbf{r}_i(t)$ des particules et leurs vitesses $\mathbf{v}_i(t)$, donc la trajectoire dans l'espace des phases, partant du point initial, par intégration numérique des équations du mouvement. Dans la formulation Newtonienne celles-ci se déduisent d'équation fondamentale de la dynamique $\mathbf{F}_i(t) = m_i d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ le champ de forces $\mathbf{F}_i(t)$ étant calculé à partir de l'énergie potentielle.

La qualité d'une simulation de dynamique moléculaire sera reliée à l'exhaustivité de l'exploration de l'espace des phases qui aura réellement été obtenue. Le but est de calculer par des moyennes sur des échantillons représentatifs des configurations le long de la trajectoire, des propriétés statiques (énergie, ...) et dynamiques (coefficient de diffusion ...) à l'équilibre,

conformément au principe ergodique. Dans la pratique, les simulations étant de durée finie, les moyennes ainsi calculées comprennent une erreur qu'il s'agit de quantifier, afin de la minimiser.

- Equations du mouvement

Le micro-état évolue au cours du temps selon les équations de Hamilton $\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$ dans lesquelles l'Hamiltonien $\mathcal{H}(q, p) = E_c + E_p$ est une fonction des coordonnées généralisées $q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ et de leurs moments conjugués $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})$.

Si les positions des atomes sont exprimées dans le repère cartésien, ces équations redonnent les équations de Newton $\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}$, $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ où $\mathbf{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$, $\mathbf{p}_i = \{p_i^x, p_i^y, p_i^z\}$ et m_i sont respectivement la position, la quantité de mouvement et la masse de la particule i .

$\mathbf{F}_i = \{F_i^x, F_i^y, F_i^z\} = -\nabla_i E_p$ est la force totale exercée sur cet atome par tous les autres (plus éventuellement des champs extérieurs). E_p correspond alors à l'énergie potentielle d'interaction notée $U(\mathbf{r}^N)$ dans les sections précédentes (équation 2.2).

L'énergie totale du système $E = E_c + E_p$ somme de l'énergie cinétique $E_c = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}$ et de l'énergie potentielle $E_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ doit bien sur être conservée, puisque c'est une constante du mouvement si le hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps. La conservation de l'énergie totale est un critère de la qualité de l'algorithme numérique utilisé pour intégrer les équations du mouvement, ou dans la variante canonique la qualité du thermostat utilisé (l'énergie doit alors fluctuer autour d'une valeur moyenne constante). Ces points seront illustrés par la suite par quelques exemples.

2.5.3 Détail de la procédure de simulation

Nos simulations ayant été effectuées dans les ensembles microcanoniques (N, V, E) ou canonique (N, V, T) , la variable pratique pour un système homogène est la densité ρ . Un système de taille fini comportant N particules, est placé dans une boîte cubique de volume $V = L^3$ (avec conditions aux limites périodiques sur les parois), l'arête de la boîte pour cette densité étant $L = \sqrt[3]{N/\rho}$.

La configuration initiale est généralement obtenue en plaçant les N particules aux noeuds d'un réseau périodique, cubique faces centrées généralement. Une telle configuration cristalline peut permettre d'étudier par exemple le point de fusion pour le modèle de potentiel étudié. Cependant, dans l'état fluide, ces configurations initiales sont éloignées de l'état d'équilibre. On doit alors faire fondre le cristal puis effectuer un nombre de pas suffisant pour équilibrer dans l'état fluide, avant d'accumuler les fonctions dynamiques.

Ensuite se pose le problème de la portée du potentiel. Pour des interactions à courte portée, il n'est pas nécessaire de calculer la totalité des forces exercées par les particules j sur une particule i . En effet, si la distance r_{ij} est de l'ordre de plusieurs diamètres particulaires, on pourra négliger ces contributions. On définit donc un rayon de coupure r_c au-delà duquel deux particules ne sont plus sensées interagir. Pour des potentiels de type Lennard-Jones, nous avons choisi $r_c = 2.5\sigma$. Pour des potentiels de plus courte portée, comme les potentiels effectifs des mélanges binaires, σ est remplacé par la "portée" du potentiel. Nous avons vérifié que le rayon de coupure est suffisant en réalisant une simulation avec un rayon plus grand et constaté que les résultats ne varient pas significativement.

Afin de simuler un système infini, on impose des conditions périodiques aux limites dans les trois directions de l'espace. La situation est représentée schématiquement pour un système en deux dimensions en figure 2.1.

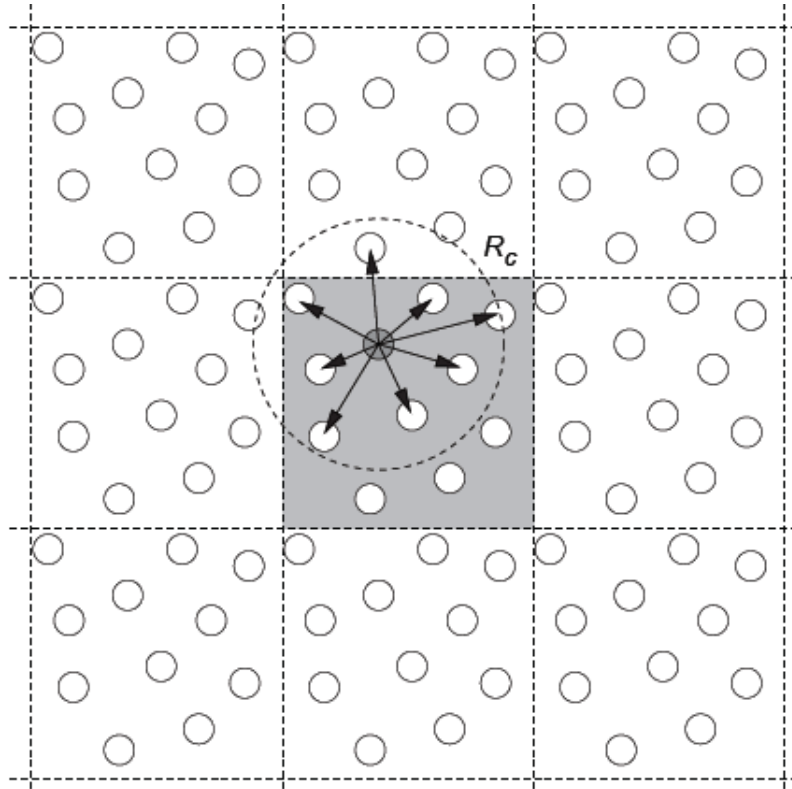


Figure 2.1: Application de conditions périodiques à la boîte de simulation (en gris) et aux particules (cercles) qu'elle contient. Les flèches montrent les interactions de la particule grise avec les autres particules compte tenu de l'utilisation de la convention de l'image la plus proche et le rayon de coupure R_c .

La boîte mère est dupliquée à l'infini, les parois de la boîte n'ayant pas de réalité physique. Pour limiter les conséquences de la périodicité artificielle ainsi introduite, les dimensions de la boîte doivent être suffisamment grandes. Puisqu'on s'intéresse à l'interaction d'une particule i avec une particule j dans la boîte mère, on a utilisé le principe de l'image minimale. Parmi toutes les images possibles obtenues par la périodicité de la particule j , seule l'interaction pour laquelle la distance r_{ij} est minimale a été prise en compte.

Par définition, les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées dans l'ensemble micro-canonique, où l'énergie totale est constante. Pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique, il faut mettre en place un contrôle de la température du milieu via un thermostat. La technique utilisée dans ce travail pour équilibrer le système à température prescrite T_0 est basée sur le thermostat d'Andersen [11].

Dans cette technique, le couplage à un bain de chaleur est représenté par des forces stochastiques qui modifient les vitesses des particules. A chaque pas de la dynamique, on calcule la température instantanée $\mathcal{T}(\vec{v})$,

$$\mathcal{T}(\vec{v}) = \frac{1}{3kN} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \quad (2.45)$$

On tire un nombre aléatoire, s'il est plus petit qu'une certaine valeur ν , on modifie les vitesses des particules afin de centrer la valeur de la température instantanée autour de la valeur cible T_0 . On modifie avec la fréquence ν les vitesses des particules afin de centrer la valeur de la température instantanée sur la valeur T_0 voulue.

Lors de la phase de production qui suit la phase d'équilibrage, on coupe le thermostat et la trajectoire microcanonique du système est sauvegardée à intervalles réguliers et utilisée par la suite pour calculer les moyennes temporelles.

2.5.4 Les algorithmes de base

Le principe général est de résoudre numériquement le système d'équations couplées du mouvement. Par la méthode des différences finies, les positions et les vitesses à l'instant $t + \delta t$ sont déterminées à partir de celles à l'instant t . Pour cela, on discrétise en temps, et on emploie des algorithmes numériques basés sur des développements limités. L'algorithme le plus employé est celui de Verlet [13], dans lequel les équations du mouvement sont discrétisées avec un pas de temps δt et intégrées itérativement. En partant de deux développements de Taylor, l'algorithme de Verlet est représenté par les deux équations suivantes:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2, \quad (2.46)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)] \quad (2.47)$$

où les vecteurs $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$ et $\mathbf{a}$ désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations des particules. L'accélération étant calculée à partir des forces que l'on calcule à partir des positions qui viennent d'être réactualisées. C'est en appliquant cet algorithme à partir d'une configuration initiale que sont générées les configurations successives. D'autres algorithmes écrits à des ordres supérieurs existent. Ils peuvent être plus précis, mais seront toujours plus coûteux en temps de calcul, et il faut garder en mémoire beaucoup plus de données.

Cet algorithme n'est pas forcément meilleur pour conserver les grandeurs qui doivent l'être le long des trajectoires, comme l'énergie totale E mais il est en général le meilleur compromis entre précision, rapidité et conservation des grandeurs. Il est le plus fréquemment utilisé dans les codes de dynamique moléculaire. C'est pourquoi nous l'avons choisi dans ce travail.

Il y a ensuite trois paramètres à choisir avec soin:

- le pas d'intégration δt qui doit être une fraction de la durée caractéristique que mettrait une particule pour parcourir une distance égale à son rayon. Ainsi, un pas d'intégration trop long rendrait les déplacements irréalistes d'une itération à l'autre, surtout à haute densités, et lorsque les potentiels varient sur de courtes distances.

- la durée de l'équilibration: il faut vérifier qu'elle est suffisante pour que les grandeurs conservées ne montrent plus de variation.

- la durée de la phase de production, c'est à dire le nombre d'itération après équilibration, noté N_T , afin d'explorer suffisamment l'espace des phases et avoir une statistique satisfaisante. Pour se placer dans la situation canonique, il faut pouvoir contrôler la température. On part généralement d'une température initiale (donc les vitesses initiales) plus élevée que la température d'équilibre. De la même façon, la densité initiale du système peut être différente de la densité du système réel. On doit donc aussi avoir un moyen de changer la densité du système durant la phases d'équilibration. Les changements de la densité du système se font dans l'ensemble (N, P, T) en changeant la taille de la boîte de simulation. Nous n'avons cependant pas eu à procéder de cette dernière façon pour les modèles étudiés.

2.6 Validation du code de simulation

Nous illustrons la validation de notre code de simulation de dynamique moléculaire sur quelques propriétés du fluide de Lennard-Jones:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.48)$$

Le potentiel de Lennard-Jones comprend un terme de répulsion à courte portée (traduisant l'impénétrabilité des couches électroniques de deux atomes voisins) et un terme d'attraction à plus longue portée communément appelée interaction de van der Waals (résultat de l'interaction dipole instantané-dipole induit).

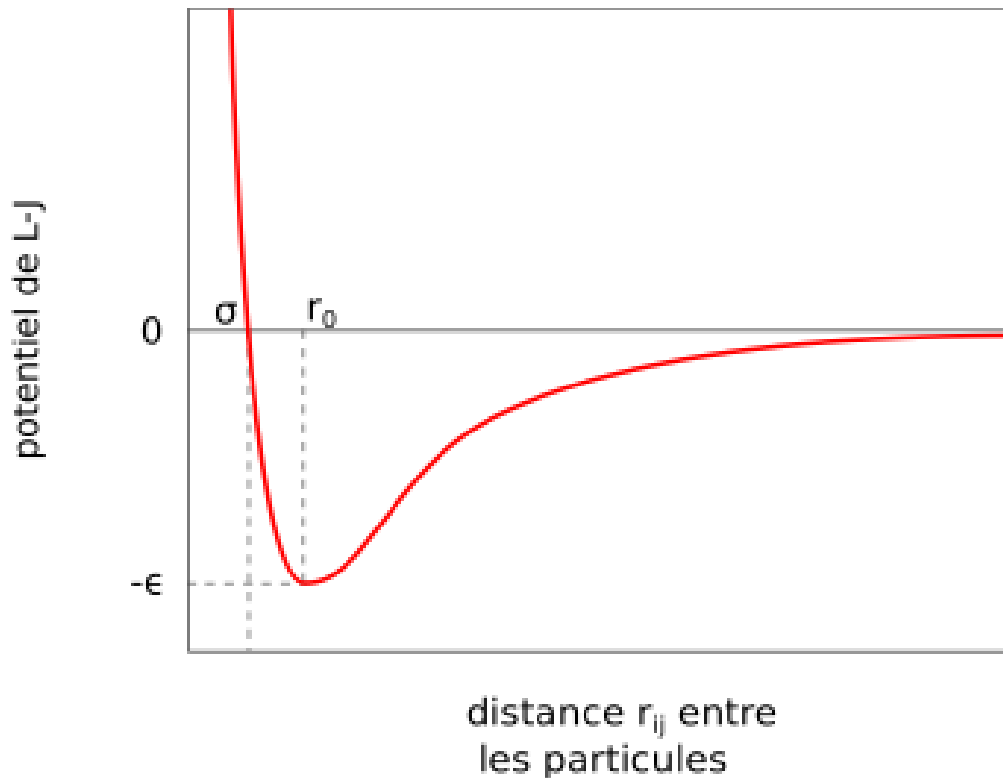


Figure 2.2: Potentiel de Lennard-Jones.

Dans la variante canonique, il est préférable de travailler en *unités réduites* : $r^* = r/\sigma$, $\phi^* = \phi/\epsilon$, $T^* = kT/\epsilon$, $E^* = E/\epsilon$, $P^* = P\sigma^3/\epsilon$. Le potentiel d'interaction prend une forme plus simplifiée:

$$\phi^*(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (2.49)$$

Aussi, dans le passage aux unités réduites le temps devient : $t^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}} \frac{t}{\sigma}$; la vitesse réduite est donc $\vec{v}^* = \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \vec{v}$, et la masse réduite est $m^* = 1$.

Ce modèle comprend deux paramètres : σ la distance à laquelle le potentiel est à 0, et ϵ la valeur minimum du potentiel atteinte quand r_{ij} est égale à la distance d'équilibre r_0 (Figure 2.2). Cette instabilité est accrue a forte densité. Une façon de de faire est alors d'équilibrer en augmentant progressivement l'intensité ϵ du potentiel.

2.6.1 Propriétés statiques du fluide de Lennard-Jones

Nous avons testé le code sur un système à la densité $\rho^* = 0.841$ et une température $T^* = 2.0$ comportant 1024 particules, initialement placées dans un réseau cubique faces centrés, sans vitesse initiale.

La figure 2.3 ci-dessous, illustre l'évolution au cours du temps des énergies totale E_{tot} , potentielle E_{pot} et cinétique E_{cin} . On observe la conservation satisfaisante de l'énergie totale et également les fluctuations associées de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.

Les 100 premiers blocs pas de temps correspondent à la période d'équilibration du système. On voit ainsi les variations des grandeurs au fur et à mesure qu'on applique des contraintes sur les vitesses pour équilibrer la température. Une fois cette période passée, les grandeurs évoluent correctement. En particulier, les fluctuations faibles de l'énergie cinétique montrent bien que la valeur de la température fluctue peu.

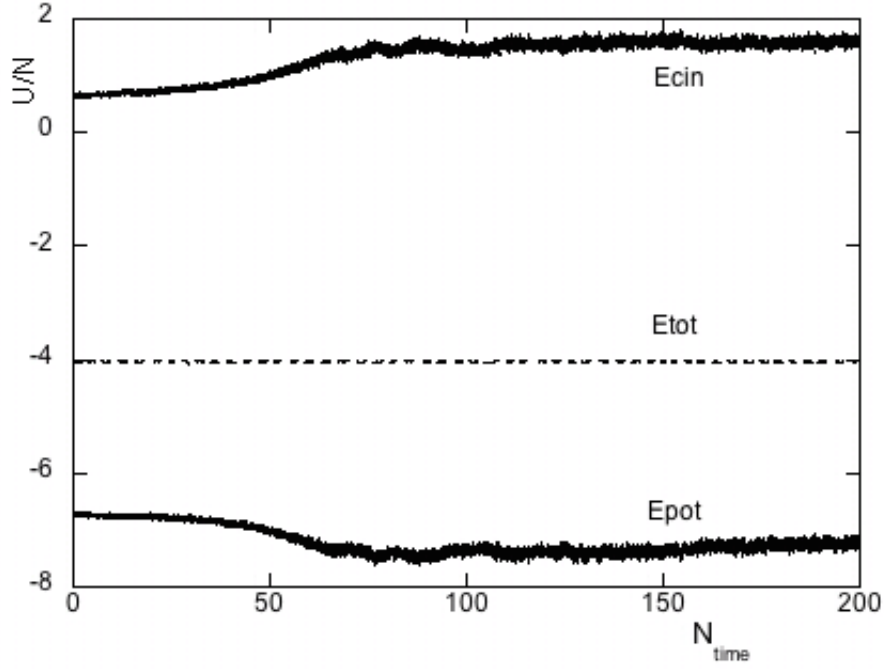


Figure 2.3: Energies cinétique, potentielle et totale, par particule, en fonction du nombre de blocs de pas de temps N_{time} (1 bloc= 1000 pas). Illustrations des deux régimes: équilibration et accumulation. L'épaisseur des traits donne une idée des fluctuations des énergies.

2.6.2 Fonction de distribution radiale

Comme rappelé précédemment, la fonction de distribution radiale est obtenue comme un histogramme normalisé qui décompte le nombre de particule présent à l'intérieur de couches de faible épaisseur autour d'une particule de référence. Le principe du calcul est le suivant:

- Choisir une particule i de référence localisée en $\vec{r}_i$,
- Faire un boucle sur les autres particules. Une particule j appartient à une coquille de rayon r autour de la particule i sphère si la distance $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ est telle que $r - \Delta r \leq r_{ij} < r$.
- si la particule j appartient bien à cette couronne sphérique, on incrémente un compteur d'histogramme noté $n_i(r, \Delta r)$,
- on réalise ce décompte d'histogramme pour toutes les particules en bouclant sur i ;
- on divise $n_i(r, \Delta r)$ par le volume de la couronne sphérique $4\pi r^2 \Delta r$, et on moyenne sur le nombre de pas de temps d'accumulation N_{ac} .

- la fonction de distribution radiale est finalement obtenue en normalisant par la densité du milieu $\rho = \frac{N}{V}$ où V est le volume du milieu, soit

$$g(r) = \frac{V}{N_{ac}N^2} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.50)$$

La figure 2.4 ci-dessous, illustre une fonction de distribution radiale typique d'un fluide de Lennard-Jones.

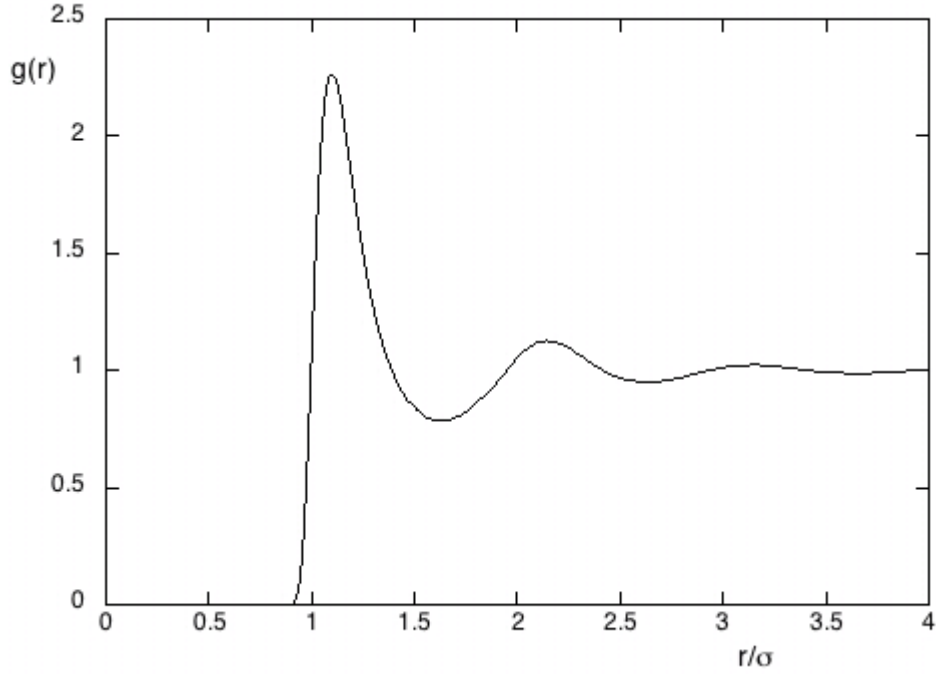


Figure 2.4: Illustration d'une fonction de distribution radiale d'un fluide de Lennard-Jones: $T^*=1.0$ et $\rho^* = 0.6$, pour une simulation de 200000 pas de temps.

2.6.3 Coefficient de diffusion

Nous illustrons ici la validation du code sur une propriété dynamique: le coefficient de diffusion. Il existe plusieurs voies permettant de le calculer (voir détails en Annexe B).

La première est basée sur la formule d'Einstein, résultant du comportement aux temps longs du déplacement quadratique moyen:

$$D = \frac{1}{6t} |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \quad (2.51)$$

Dans cette voie, le déplacement quadratique moyen Δr^2 est échantillonné sur des intervalles de temps finis τ comme

$$\Delta r^2(\tau) = \left\langle \left\langle |\mathbf{r}_i(t_j + \tau) - \mathbf{r}_i(t_j)|^2 \right\rangle_i \right\rangle_j \quad (2.52)$$

Dans cette équation, les moyennes sont faites sur les particules et sur les temps initiaux. Ces derniers sont séparés par 100 pas, ce qui correspond à $\Delta r < 0.01\sigma$, pris suffisamment petit par rapport à l'échelle de longueur de la variation des potentiels considérés.

Le coefficient de diffusion D est ensuite déterminé par la limite aux grands τ

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta r^2(\tau)}{6\tau} \right) \quad (2.53)$$

Par ailleurs, la fonction d'autocorrélation des vitesses aux temps longs conduit à la relation:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (2.54)$$

Dans cette seconde voie, l'autocorrélation des vitesses,

$$\langle \mathbf{v}(t + \tau) \mathbf{v}(t) \rangle = \left\langle \left\langle \mathbf{v}_i(t_j + \tau) \mathbf{v}_i(t_j) \right\rangle_i \right\rangle_j \quad (2.55)$$

comporte aussi une moyenne sur les particules et les temps initiaux. D est alors calculé comme

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{3} \int_0^\tau \langle \mathbf{v}(t + \tau) \mathbf{v}(t) \rangle dt \right) \quad (2.56)$$

la borne supérieure étant remplacée par une valeur finie (voir ci-dessous).

- Application

Nous illustrons ci-dessous les courbes de déplacement quadratique moyen (MSD) et celle d'auto corrélation des vitesses (VACF) des particules.

La figure 2.5 montre qu'aux temps courts, la dépendance du déplacement quadratique moyen (MSD) n'est clairement pas linéaire. Ainsi, le coefficient de diffusion doit être déterminé en utilisant uniquement les données dans la région où le MSD varie linéairement avec le temps.

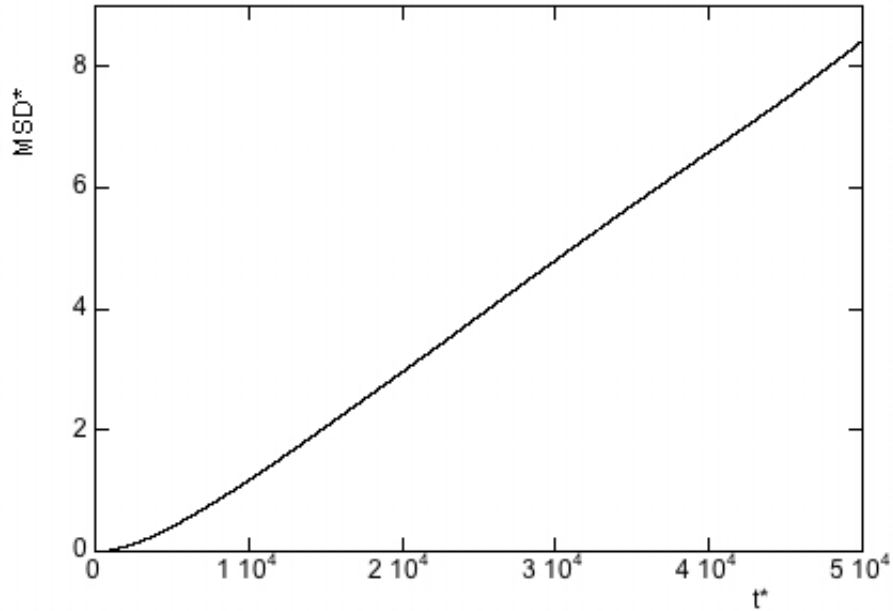


Figure 2.5: Déplacement quadratique moyen en fonction du temps (en unités réduites) pour un fluide de Lennard-Jones.

La fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF) mesure la corrélation entre la vitesse des particules à des moments différents le long d'une trajectoire d'équilibre. La figure 2.6 ci-dessous, montre l'allure caractéristique de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF). La VACF s'annule au bout d'un temps fini, ce qui nous permet de remplacer la borne supérieure de l'intégrale par une valeur finie τ .

Pour une estimation correcte du coefficient d'auto-diffusion, le liquide doit être dans un régime diffusif "réel". Pour caractériser la diffusion dans le liquide on peut écrire le déplacement quadratique moyen comme $\Delta r^2 \propto t^\beta$ où β caractérise le type de mouvement présent dans le système. Il peut être balistique ($\beta = 2$), sous-diffusif ($\beta < 1$) ou diffusif ($\beta = 1$), β pouvant être déterminé graphiquement en coordonnée logarithmique: $\beta(t) = \frac{\log(\Delta r^2)}{\log(t)}$.

Ainsi, en traçant β en fonction du temps, on peut déterminer dans quel régime dynamique le système se trouve.

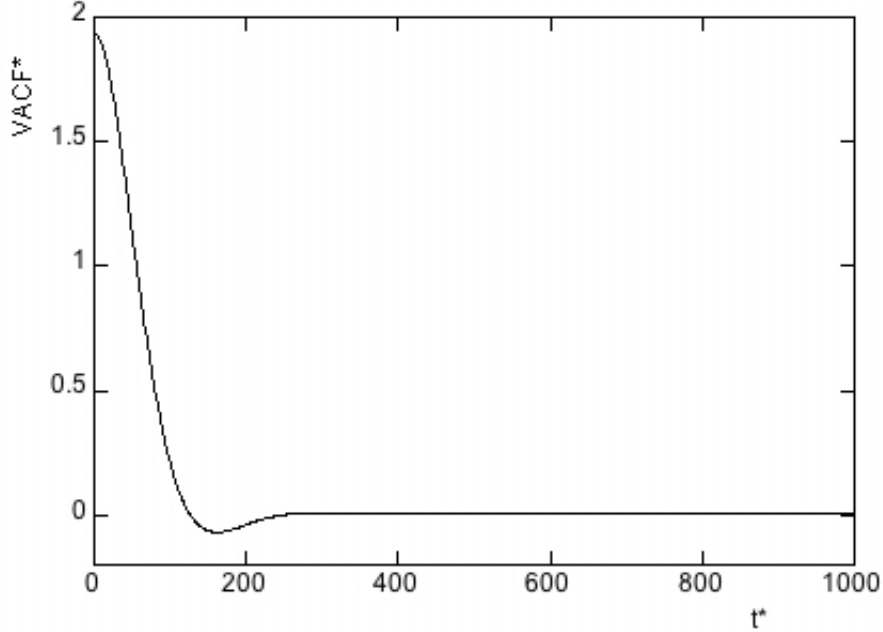


Figure 2.6: Fonction d'auto-corrélation des vitesses en fonction du temps (en unités réduites) pour un fluide de Lennard-Jones.

Ci-dessous, nous montrons les courbes du MSD des simulations de Iacovella [74] (figure 2.7) et celles que nous avons réalisées (figure 2.8).

Ces deux courbes sont très similaires. Aux temps courts, un mouvement balistique domine. Ce régime est caractérisé par un mouvement libre des particules dans le fluide. Si la particule n'interagissait pas avec les autres, son mouvement sera qualifié de balistique et la distance quadratique moyenne augmenterait comme t^2 . Cependant, dans les phases denses, ce comportement quadratique ne vaut que pour quelques pas de temps avant que les particules n'entrent en "collision". Après un certain temps, le mouvement devient diffusif et le MSD n'augmente plus que linéairement avec le temps.

Cette comparaison avec les données de la littérature valide notre code de DM pour des potentiels standards. Le cas des potentiels à courte portée propre à certains systèmes colloïdaux sera rediscuté dans le chapitre suivant. Comme il ne s'agit là que de méthodes très éprouvées, nous finirons ce chapitre en présentant un aspect plus original: la détermination du temps de vie des "paires" de particules, qui jouera un rôle fondamental dans l'analyse du ralentissement de la dynamique.

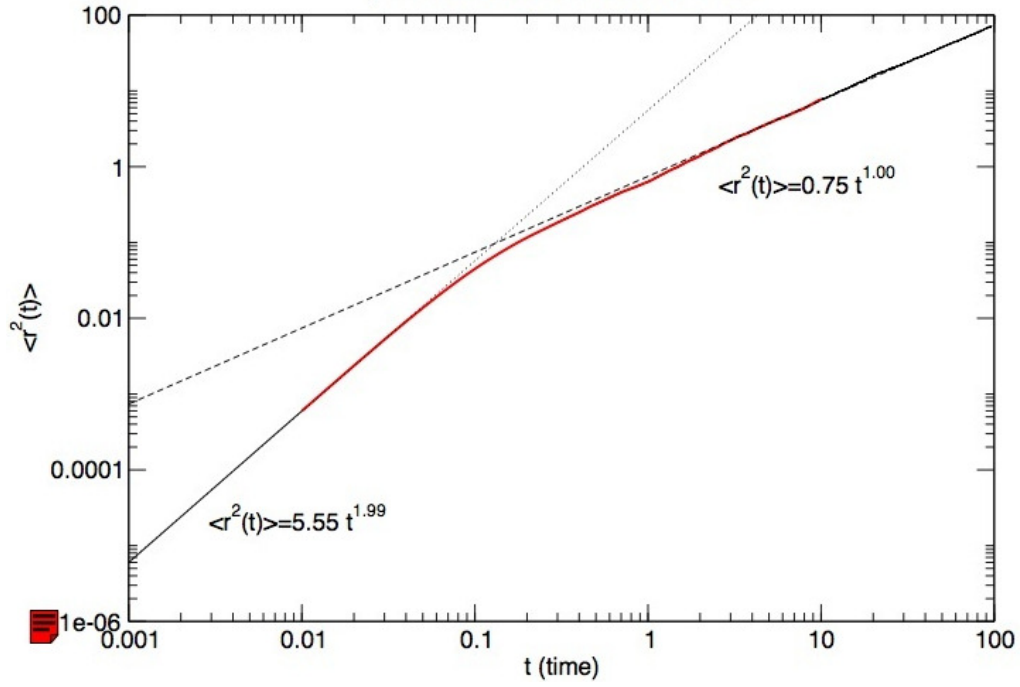


Figure 2.7: Déplacement quadratique moyen (MSD) du fluide de Lennard-Jones, extrait des travaux de Iacovella. Les paramètres sont: $\rho^* = 0.85$, $N = 1000$, $T^* = 2.0$, $\sigma^* = 1$ et $\varepsilon^* = 1.0$.

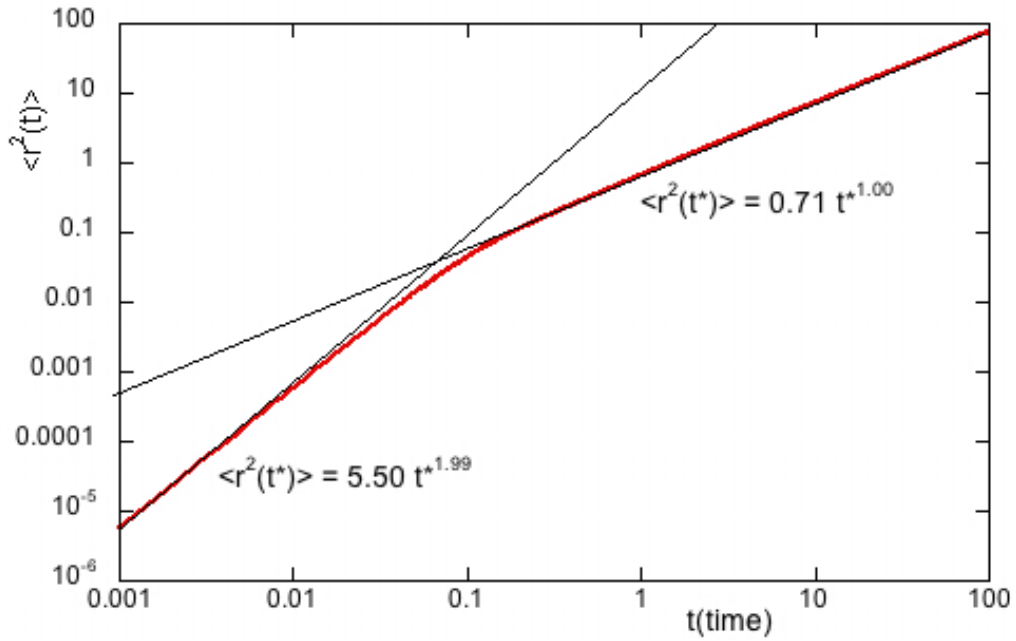


Figure 2.8: Déplacement quadratique moyen (MSD) du fluide de Lennard-Jones, obtenu dans ce travail, avec $\rho^* = 0.84$, $T^* = 2.0$, $\varepsilon^* = 1.0$ et pour un nombre de particules $N = 1024$.

2.6.4 Durée de vie des liaisons

Pour analyser le ralentissement de la dynamique par des attractions à courtes portées dans les gels colloïdaux, l'idée de l'utilisation de la "durée de vie" entre les paires de particules a été avancée [15]-[18]-[75]. Dans [67]-[76], un temps d'échappement a été défini à l'aide du modèle de Kramers à dilution infinie [77], pour un potentiel comportant une répulsion de sphères dures et une attraction de courte portée δ . C'est donc le temps pris par deux particules initialement à une distance correspondant au minimum du puits de potentiel pour se retrouver séparées d'une distance au-delà de sa portée. Ce temps sera désigné ici comme la durée de vie "de liaison" d'une paire. L'expression correspondante est :

$$\tau = \frac{1}{D_0} \int_{\sigma}^{\sigma+\delta} dx e^{\beta V(x)} \int_{-\infty}^x dy e^{\beta V(y)} \quad (2.57)$$

Cette définition de la liaison ne pouvant décrire qu'une paire isolée, il faut la généraliser pour définir un temps de vie moyen des paires dans le fluide. Dans ce travail, nous avons considéré plusieurs définitions de la distance de liaison. Nous précisons ici comment ce temps est déterminé, pour une distance de liaison donnée d . Les différents choix possibles de d , pour les modèles étudiés ici seront discutés au prochain chapitre.

On peut calculer une durée de vie moyenne τ des paires comme la moyenne du nombre de pas de temps pendant lesquelles la distance séparant une paire quelconque reste dans l'intervalle $\sigma \leq r \leq \sigma(1 + \delta)$:

$$\tau_b = (n_{sf} - n_{si})\delta t \quad (2.58)$$

n_{si} est le pas de temps où la particule "tombe" dans le puits: $r/\sigma > 1 + \delta$ au pas n_{si} et $r/\sigma < 1 + \delta$ au pas $n_{si} + 1$). n_{sf} est le moment où les particules ne sont plus en liaison: $r/\sigma < 1 + \delta$ au pas $n_{sf} - 1$ et $r/\sigma > 1 + \delta$ au pas n_{sf} . Afin de rendre cette quantité intensive, on normalisera le temps total τ_b correspondant à toutes les paires par le nombre n_b de paires formées au cours du temps, chaque paire ayant bien sûr une durée de vie limitée. Celui-ci est obtenu en incrémentant un compteur chaque fois que la distance entre deux particules tombe dans le bon intervalle. Le temps de vie moyen est donc:

$$\tau = \frac{\tau_b}{n_b} \quad (2.59)$$

Cette définition du temps de vie moyen des paires est similaire à celle utilisée de la référence [78]. D'autres ont été utilisées dans la littérature (voir par exemple [79, 80]), notamment en partant de la fonction d'autocorrelation des liaisons [81, 82]. La comparaison des différentes définitions n'est pas simple et n'est pas notre objectif ici. La confrontation des résultats sur le temps de vie moyen des paires - dans le cadre d'une définition donnée- à ceux relatifs au coefficient de diffusion sera une des clés de la discussion du ralentissement de la dynamique qui sera présentée au chapitre suivant. Il semble donc raisonnable de retenir la définition (2.58), pour son contenu simple. Précisons aussi que notre but n'est pas d'obtenir par simulation des valeurs de référence très précises pour ces grandeurs. Il s'agit plutôt d'accumuler des données pour l'analyse des tendances globales concernant leur variation avec les paramètres physiques. Nous n'avons donc pas fait non plus de systématique sur les différentes sources d'imprécision numérique telle que l'effet de taille de boîte, le pas de temps, etc. Des indications seront néanmoins données au cas par cas sur la fiabilité des tendances ainsi déduites des simulations.

Chapitre 3

Aspects génériques liés aux potentiels effectifs à courte portée

3.1 Introduction

La complexité d'une dispersion colloïdale peut se traduire par plusieurs échelles de longueurs et de temps et en conséquence par une grande variété de transitions de phase à l'équilibre et de propriétés dynamiques particulières. Parmi ces dernières, différents types d'états arrêtés dont les gels ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années voir par exemple [15]-[18]. Bien qu'ayant introduit des idées novatrices comme celles des verres attractifs, ces travaux ont cependant conduit à une vision un peu "consensuelle" réduisant l'interaction effective entre particules colloïdales non chargées à une répulsion stérique à courte distance et une attraction résiduelle de courte portée, le tout étant gouverné par des lois d'états correspondant. En effet, à partir des considérations fondées sur le deuxième coefficient du Viriel $B^{(2)}$, le phénomène de gélification observé dans les systèmes avec attraction à courte portée doit être universel [83, 84], de façon similaire à l'observation faite par Noro et Frenkel [85] sur les transitions de phase à l'équilibre. Des travaux menés dans notre laboratoire ont analysé les limites de cette représentation, d'abord sur les propriétés statiques (voir par exemple [27]) puis sur les propriétés dynamiques. Ainsi, ont été étudiés dans l'équipe les domaines d'existence d'états de type gels et verres, par la MCT. La possibilité d'observation de gels réversibles dans les mélanges dissymétriques a été prédite, et les conditions la favorisant discutées [28]-[67]-[86, 87].

Cependant, outre certaines limites au plan quantitatif, comme, par exemple, pour les seuils de transition, la MCT ne permet pas de déterminer simplement des quantités comme

le temps de vie des liaisons. Tout en se plaçant dans ce cadre d'une vision plus détaillée des interactions, l'étude présentée dans ce chapitre aborde donc ce point par le biais de la dynamique moléculaire. Elle met l'accent sur l'influence sur la dynamique de certaines caractéristiques du potentiel d'interaction au-delà du schéma "répulsion stérique/attraction de courte portée" et sur l'écart éventuel par rapport aux comportements universels. Cette étude sera basée sur des propriétés telles que le coefficient de diffusion D et la durée de vie des liaisons τ . Les caractéristiques principales du potentiel d'interaction - portée, présence ou non de barrières après le premier minimum, etc... - seront notamment analysées et discutées en fonction de la valeur du second coefficient du viriel $B^{(2)}$. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons les différents modèles de potentiels utilisés, d'abord des potentiels standards à courte portée, ensuite un modèle avec barrière répulsive. Dans la troisième partie, nous présenterons en détail les procédures et le protocole de simulation de dynamique moléculaire. Ensuite nous passerons aux résultats et discussions.

3.2 Modèles de potentiels

3.2.1 Potentiels sans barrière répulsive

- Modèle

Nous commençons par la situation la plus simple, semblable au potentiel LJ. Pour ce dernier, la portée fixe (de l'ordre du diamètre σ) n'est cependant pas adaptée aux colloïdes. Nous avons alors considéré le modèle suivant, comportant une répulsion et une attraction à courte portée ajustables.

$$\beta V(x) = \begin{cases} \frac{1}{x^n} - 1 & \text{si } x \leq 1 \\ -\varepsilon^* \sin \frac{\pi(x-1)}{\delta^*} & \text{si } 1 < x < 1 + \delta^* \\ 0 & \text{si } x \geq 1 + \delta^* \end{cases} \quad (3.1)$$

où x est la distance entre les particules dans l'unité du diamètre σ , pris égal à l'unité de longueur par la suite. Pour éviter les problèmes liés au traitement du coeur dur, la répulsion à courte distance est modélisée par le terme en puissance inverse.

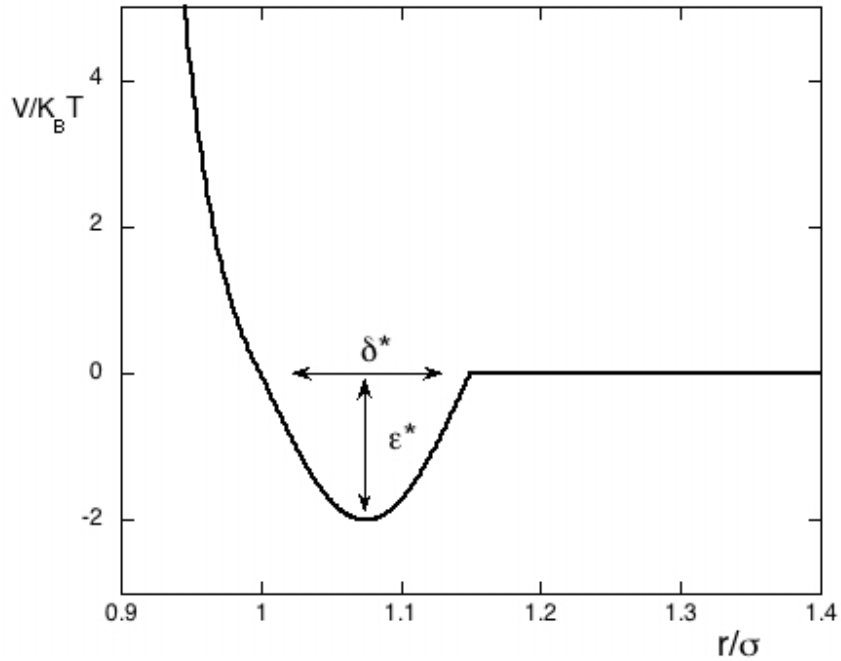


Figure 3.1: Potentiel sans barrière $V(r)$ définie dans l'équation (3.1) pour $\varepsilon^* = 2$, $\delta^* = 0.15$.

Pour un exposant n donné, la partie répulsive pour $x \leq 1$ est fixée - ici avec $n = 32$. L'attraction est modulée en amplitude et en largeur par les paramètres ε^* et δ^* comme le montre la figure 3.1. Ces paramètres peuvent être modifiés séparément ou de manière à maintenir constant le second coefficient du viriel

$$B^{(2)} = 2\pi\sigma^3 \int_0^\infty x^2 (1 - \exp\{-\beta V(x)\}) dx. \quad (3.2)$$

Dans cette intégrale, la contribution de la répulsion ($x \leq 1$) est $B_{rep}^{(2)} \approx 2\pi\sigma^3 \times 0.4071$. Cette partie répulsive est fixe, la contribution attractive ($1 < x < 1 + \delta^*$) par rapport à $B_{rep}^{(2)}$ est:

$$b_{att}^{(2)} = \frac{1}{0.4071} \int_1^{1+\delta^*} x^2 (1 - \exp\{-\beta V(x)\}) dx. \quad (3.3)$$

Nous avons donc $b^{(2)} = 0.4071(1 + b_{att}^{(2)})$ avec $b^{(2)} = B^{(2)}/2\pi\sigma^3$, le second coefficient du viriel réduit. Les coefficients de diffusion et différentes durées de vie des liaisons ont été calculées pour $\delta^* = 0.05, 0.1, 0.15$ et plusieurs valeurs de $b_{att}^{(2)}$ correspondant à $\varepsilon^* = 0 - 5$. La densité réduite des particules ρ^* a été choisie dans l'intervalle $0.4 - 0.8$.

- Propriétés statiques

Nous avons d'abord étudié l'influence de la portée de l'interaction sur quelques propriétés statiques, afin d'illustrer la spécificité de l'interaction colloïdale par rapport aux systèmes moléculaires. La figure 3.2 (voir en comparaison la figure 2.4 pour le potentiel LJ) montre la fonction de distribution radiale obtenue par simulation et par l'équation intégrale RHNC [41] à l'aide de la fonction bridge de Malijevski et Labik [42].

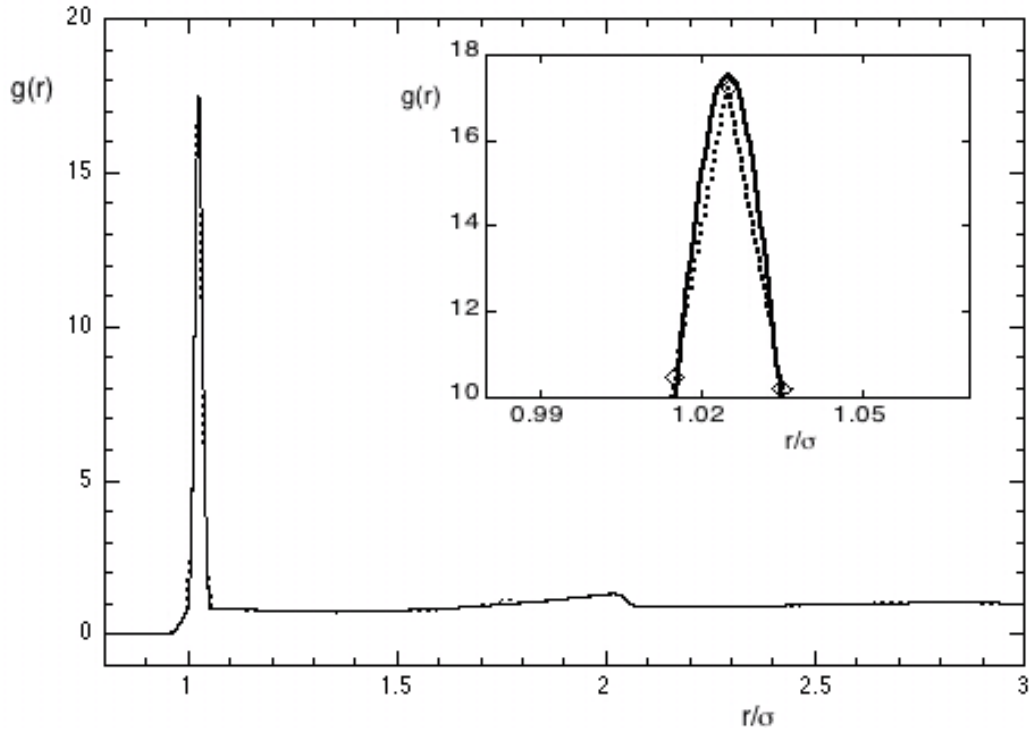


Figure 3.2: Fonction de distribution radiale pour le potentiel d'interaction $V(r)$ définie dans l'équation 3.1 pour $\varepsilon^* = 3$, $\delta = 0.05$ et $\rho^* = 0.8$. Points: simulation; Ligne continue: RHNC. L'insert montre la région du pic de $g(r)$ (les symboles sont les mêmes que précédemment).

On constate sur la figure 3.2, le très bon accord entre l'équation intégrale RHNC et la simulation, déjà mis en évidence, dans le cas très particulier des colloïdes, dans les travaux antérieurs de l'équipe [55]. Notons que le point étudié correspond au liquide, ainsi qu'on peut le voir dans la diagramme de phase.

Les branches fluides ont été étudiées par la fermeture RHNC avec les bridges de Malijevski et Labik [42], tandis que la branche solide a été obtenue par la théorie de perturbation variationnelle [6], donnant la méthode RHNC-VPT [55].

Le système réel (macroscopique) peut présenter une coexistence fluide-fluide (voir figure 3.3, pour des potentiels plus intenses), ou bien fluide-solide. Nous avons généralement étudié des points en dehors du domaine de coexistence. Pour les rares valeurs des paramètres où la transition fluide-solide peut se produire, nous ne l'avons généralement pas observée par simulation. Pour les tailles de boîtes considérées, le système reste alors sans doute dans un état homogène métastable.

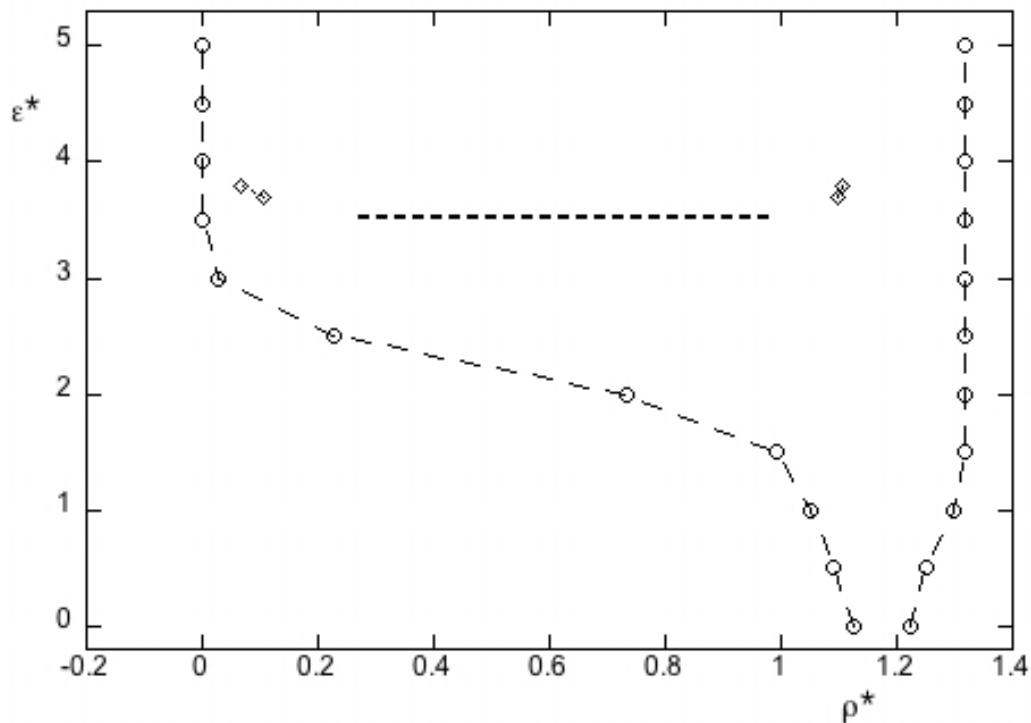


Figure 3.3: Lignes de transition de phases à l'équilibre dans le plan (ρ^*, ε^*) pour $\delta = 0.05$. Cercles: transition fluide-solide. Losanges: transition fluide-fluide. La ligne horizontale est une estimation en raison de la non convergence de RHNC près du point critique. Noter que dans la définition de $V(r)$ dans l'équation (3.1), ε^* n'est pas strictement équivalent à l'inverse de la température.

Nous verrons ensuite l'impact de cette très courte portée sur les propriétés dynamiques. Pour compléter la présentation des modèles étudiés, nous présentons ci-dessous un modèle avec barrière.

3.2.2 Potentiels avec barrière répulsive

Nous considérons ici un modèle différent qualitativement du précédent par la présence d'une barrière répulsive:

$$\beta V(x) = \begin{cases} \frac{1}{x^n} - 1 & \text{si } x \leq 1 \\ -\varepsilon^* \sin \frac{\pi(x-1)}{\delta^*} & \text{si } 1 \leq x \leq 1 + \delta^* \\ -\alpha \varepsilon^* \sin\left(\frac{\pi(x-1)}{\delta^*}\right) & \text{si } 1 + \delta^* < x < 1 + 2\delta^* \\ 0 & \text{si } x \geq 1 + 2\delta^* \end{cases} \quad (3.4)$$

Ce potentiel contient 4 paramètres : n , δ^* , ε^* et α . Pour simplifier, la barrière répulsive pour $1 + \delta^* < x < 1 + 2\delta^*$ a la même largeur δ^* que la contribution attractive. Son amplitude $\alpha\varepsilon$ peut être ajustée par le paramètre α . Pour $\alpha = 1$, le potentiel est une fonction sinusoïdale pure dans l'intervalle $1 < x \leq 1 + 2\delta^*$. Cependant, la profondeur du puits et la hauteur de la barrière peuvent donner des amplitudes différentes (voir figure 3.4 ci-dessous pour illustration).

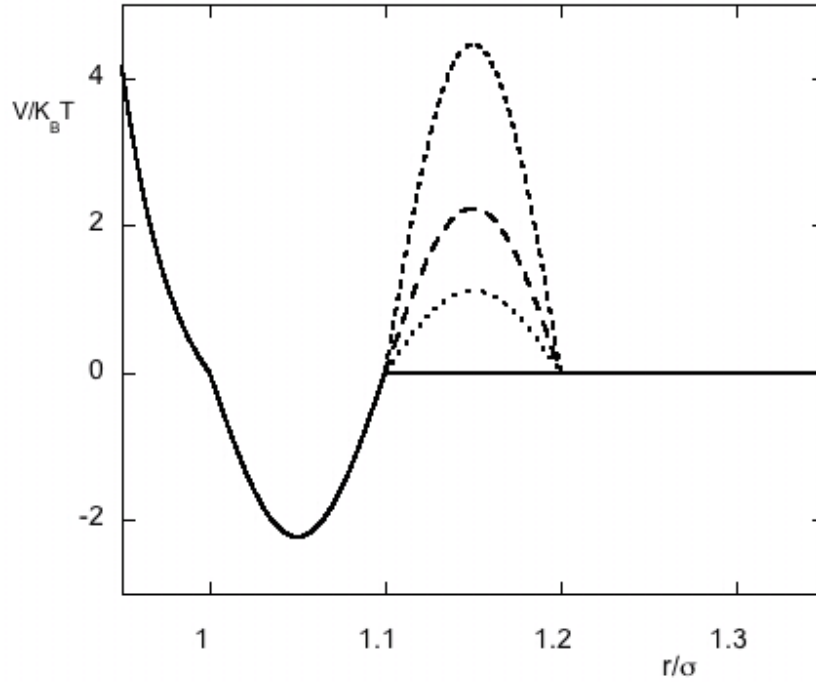


Figure 3.4: Potentiel oscillatoire $V(r)$ définie dans l'équation (3.4) pour $\varepsilon^* = 2.23$, $\delta^* = 0.1$ et $\alpha = 0, 0.5, 1, 2$ (par amplitude croissante de la barrière).

Nous examinerons et discuterons dans la suite, les conséquences de cette barrière sur le coefficient de diffusion et sur la durée de vie des liaisons. L’objectif de ce potentiel avec barrière est d’imiter les barrières répulsives avec amplitudes variables, observées dans le potentiel de déplétion dans les mélanges de sphères dures asymétriques qui feront l’objet du dernier chapitre.

3.3 Protocole des simulations

Le cadre de l’étude est un fluide monocomposant de diamètre σ modélisant une dispersion colloïdale dans l’approche du fluide effectif. Comme indiqué au chapitre précédent, notre choix s’est porté sur la simulation de dynamique moléculaire [11], le but étant d’étudier le rôle des forces réelles (potentielles) entre les particules [12]. Dans cette approche les forces de viscosité ou les interactions hydrodynamiques qui existent dans les dispersions réelles sont négligées.

Les équations de mouvement ont été intégrées en utilisant l’algorithme de Verlet [13] (equations 2.47). Les distances sont mesurées en unités de diamètre σ , le temps de simulation est en unité de $t_0 = \sigma * (m/k_B T)^{1/2}$ et le coefficient de diffusion en unité de $D_0 = \sigma^2/t_0$, où m est la masse de la particule et T la température. L’énergie potentielle d’interaction est exprimée en unité de $k_B T$. Les potentiels d’interactions étudiés ici, étant de très courte portée (typiquement 0.05σ), nous avons pris un pas de temps très court $\delta T = 10^{-4}$ pour mieux stabiliser la température (avec $\delta T = 5.10^{-4}$, la température devient instable pour les portées les plus courtes).

Le thermostat d’Andersen a été utilisé pour équilibrer le système à température prescrite dans l’ensemble canonique (NVT). Généralement, nous avons utilisé 100000 pas de temps pour équilibrer le système. Une fois l’équilibre thermique obtenu vérifié par la stabilisation de l’énergie cinétique totale, (voir figure 2.3), la dynamique est simulée à énergie constante dans l’ensemble microcanoniques (NVE) pendant 200000 pas. Dans certains cas, la totalité du cycle a été répété et aucune différence significative entre les essais n’a été observée. La variation de l’énergie cinétique au cours de la simulation était inférieure à 5 pour cent pour les potentiels étudiés et elle a été bien répartie autour de la valeur moyenne.

Au début des simulations, les particules ont été placées dans un réseau cubique faces centrées et leur vitesses ont été choisies à partir de la distribution de Maxwell. Le nombre de particules est $N = 2n^3$ avec $n = 6, 8$ (c’est à dire $N = 432$ et 1014 respectivement). Les résultats trouvés avec les deux boîtes sont les mêmes, sauf pour le cas discuté au paragraphe

3.2.1 pour des raisons de métastabilité. Comme indiqué précédemment, nous avons pris soin de rester dans le domaine monophasique pour éviter la question de l'interprétation des mesures relatives à des états diphasiques. Aucune trace d'instabilité du fluide n'a été observée pour les potentiels et les différents états abordés, à une exception près (paragraphe 3.2.1).

3.4 Résultats et discussion

Outre la structure, deux quantités ont été déterminées au cours des simulations: le premier est le coefficient de diffusion D (voir par exemple [71]-[84] pour des études similaires sur des potentiels à courte portée), le second est la durée de vie des liaisons τ , deux propriétés sur lesquelles repose actuellement l'interprétation du phénomène de gélification. Dans cette partie du chapitre, on va examiner les caractéristiques de ces deux grandeurs obtenues par la DM en utilisant chacun des deux champs de forces présentés précédemment. Elles seront analysées, et quand c'est possible, leurs variations avec les paramètres physiques comparées l'une avec l'autre.

3.4.1 Détermination du coefficient de diffusion

Nous avons vu que le coefficient de diffusion D pouvait être déduit du comportement aux temps longs du déplacement quadratique moyen équation (2.53) d'une part, et de la fonction d'autocorrélation des vitesses, équation (2.56), d'autre part : $D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathcal{D}(\tau)$ où $\mathcal{D}(\tau)$ est la valeur du membre de droite des deux équations, avant la limite.

Afin de préciser comment nous déterminons pratiquement sa valeur, nous avons représenté dans les figures 3.5 et 3.6 ci-dessous, la variation du coefficient réduit $\mathcal{D}(\tau)/D_0$ à partir du MSD et de la fonction d'autocorrélation des vitesses pour $\varepsilon^* = 3$, $\delta^* = 0.05$, et pour $\rho^* = 0.4$, 0.6, et 0.8. Nous notons donc que les deux méthodes donnent des résultats très similaires pour $\mathcal{D}(\tau)$ dans les équations 2.53 et 2.56. Pour $\tau \rightarrow \infty$, les courbes $\mathcal{D}(\tau)$ fluctuent autour d'une moyenne qui est la valeur que nous prenons pour D . Ces fluctuations sont une indication de l'erreur fixée à cette valeur. On note cependant que la valeur de D est légèrement différente dans les deux méthodes.

Notre but n'étant pas de présenter ici des valeurs de référence, nous avons décidé par soucis de cohérence de nous en tenir par la suite aux valeurs du coefficient de diffusion déterminées à partir d'une seule et même méthode, et nous avons choisi le MSD.

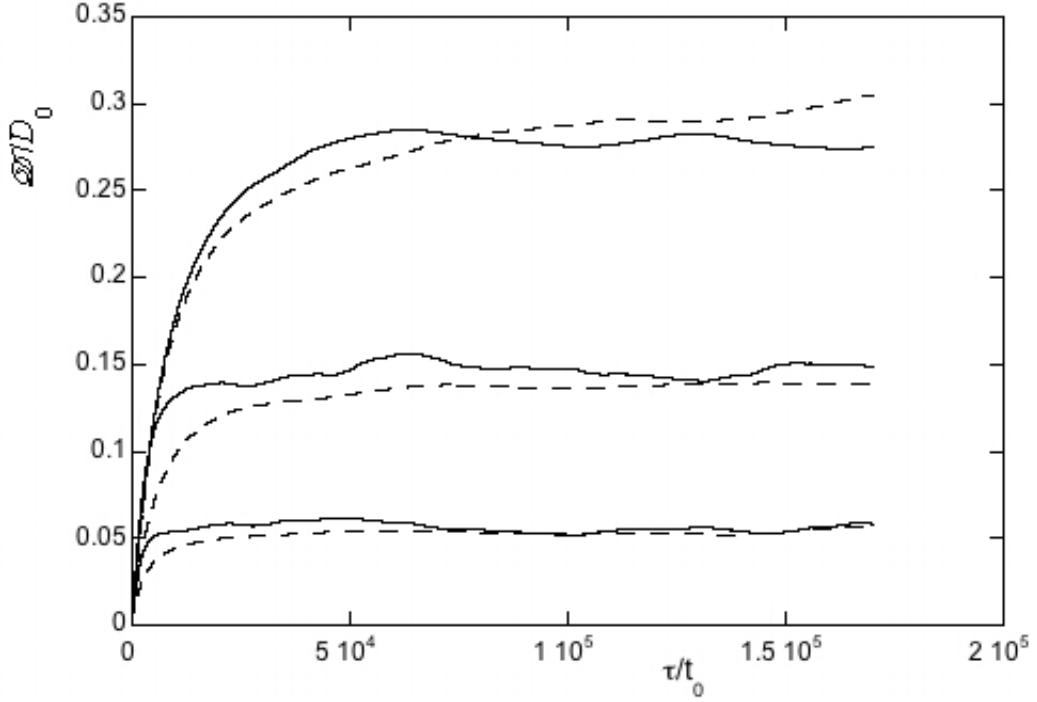


Figure 3.5: Variation du coefficient de diffusion réduit $\mathcal{D}(\tau)/D_0$ défini à partir du MSD (équation (2.53) - ligne continue), et la fonction d'autocorrélation des vitesses (équation (2.56) - pointillés), pour $\varepsilon^* = 3$, $\delta^* = 0.05$, et pour $\rho^* = 0.4, 0.6$, et 0.8 (de haut en bas).

Une autre source d'incertitude dans les valeurs de simulation est la taille du système figure 3.6. Pour le coefficient de diffusion obtenu à partir du MSD, nous avons vérifié que l'effet de taille devient négligeable pour un nombre de particules N supérieur ou égal à 432, bien que la courbe montre une légère dérive pour certaines valeurs des paramètres. Lorsque cela a été observé, le résultat a été vérifié avec une valeur plus élevée de N (1024 ou 2000), en fonction de l'intensité des forces d'interaction.

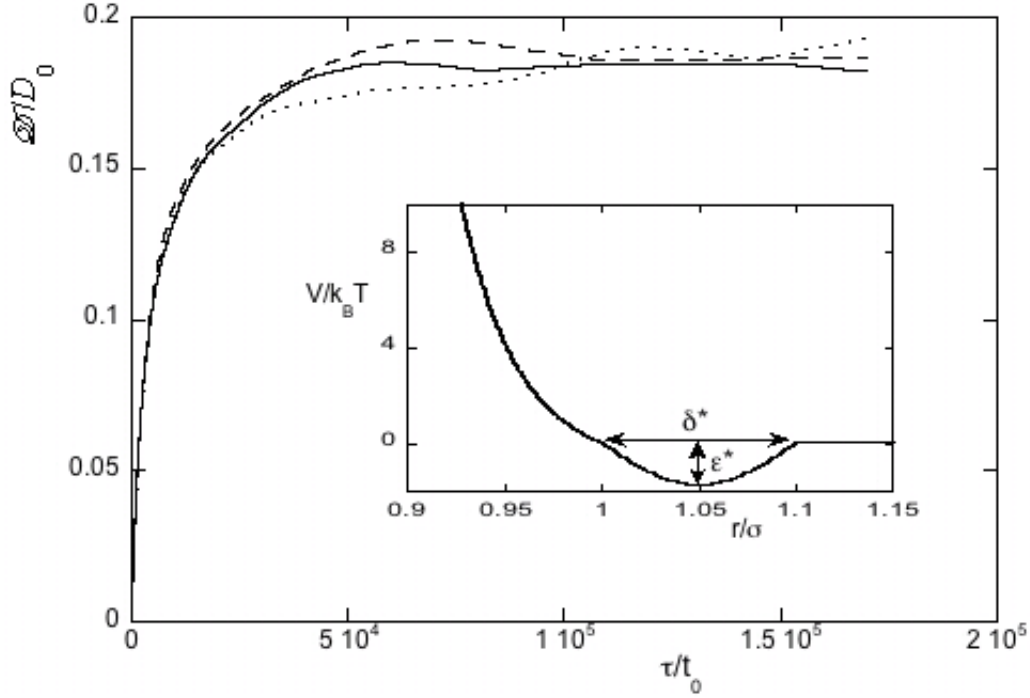


Figure 3.6: $\mathcal{D}(\tau)/D_0$ défini à partir de MSD pour $\varepsilon^* = 1.77$, $\delta = 0.1$, et $\rho^* = 0.6$ avec différentes tailles de système. Ligne continue: $N = 2000$, Tirets: $N = 1024$, et les points: $N = 432$. L'insert montre le potentiel d'interaction pour les mêmes valeurs de ε^* et δ^* .

3.4.2 Variation du coefficient de diffusion avec les paramètres physiques pour les potentiels sans barrière

Nous représentons dans la figure 3.7, les variations du coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour différentes valeurs des seconds coefficient du viriel $b_{att}^{(2)}$ (équation (3.2)). On peut faire les observations suivantes :

- Quantitativement, D/D_0 est déterminé, d'une manière remarquable, par la seule valeur de $b_{att}^{(2)}$ pour l'ensemble des paramètres étudiés ici. Cela explique que les courbes à $B^{(2)}$ fixé sont difficiles à distinguer sur la figure. Ce comportement universel montre que le coefficient du viriel est le paramètre important pour l'analyse de la diffusivité pour ces potentiels sans barrière.

- Sur le plan qualitatif, D/D_0 diminue lorsque la densité augmente. De plus, les attractions réduisent la diffusion comparativement au potentiel purement répulsif ($\varepsilon^* = 0$). Cet effet est plus important à faible densité que dans le fluide à forte densité. Dans le premier cas, D diminue fortement lorsque l'intensité des attractions augmente. Pour $\rho^* = 0.8$, au

contraire, D reste plus proche de la valeur pour le potentiel purement répulsif, conformément au rôle accru de la répulsion. Cependant, pour la plus forte attraction, D/D_0 en diffère plus nettement, ce qui illustre dans ce cas l'effet combiné de l'attraction et de la répulsion sur le ralentissement de la dynamique.

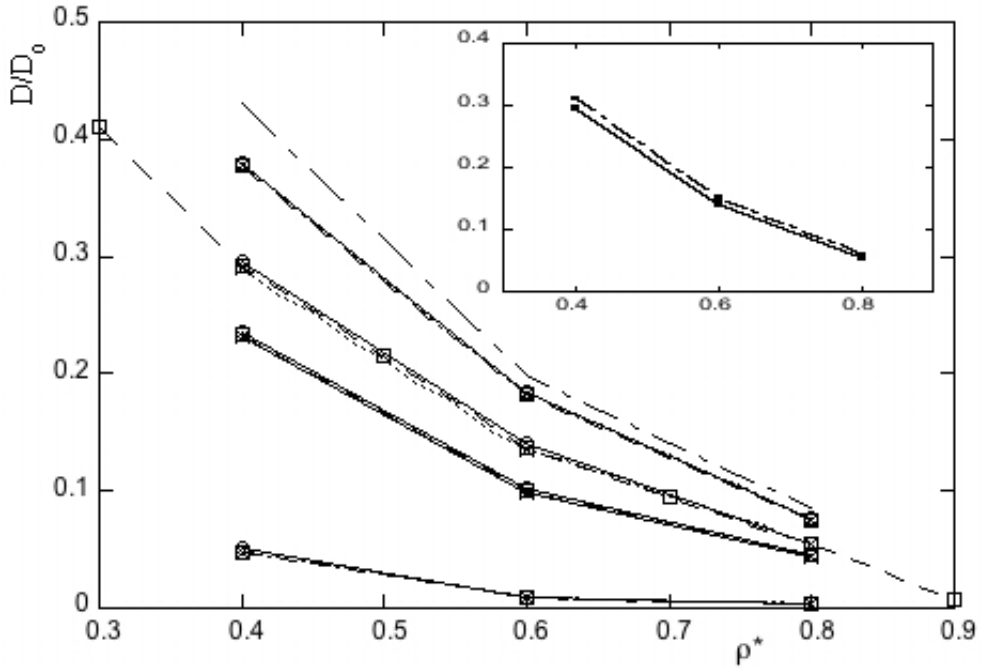


Figure 3.7: Variation du coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour $\delta^* = 0.05$ (trait plein), $\delta^* = 0.1$ (tirets), $\delta^* = 0.15$ (points). Les seconds coefficients du viriel de l'équation (3.2) sont (de haut en bas): $b^{(2)} = 0.229$, 0.037 (tirets pour plus de densités), -0.133 , -2.48 . La ligne en tirets-longes tirets-courts correspond au potentiel purement répulsif. D/D_0 a été calculé à partir de l'équation (2.51). Inset: D/D_0 calculé pour la même valeur $b^{(2)} = 0.037$, $\delta = 0.05$ pour $V(r)$, est calculé à partir des équations (3.1) en (trait plein) et potentiel à double puits (voir eq. 3.5) en tirets-longes tirets-courts.

- Potentiels attractifs à double puits

Pour confirmer que D ne dépend que de $b_{att}^{(2)}$, nous avons considéré le potentiel attractif suivant:

$$\beta V_1(x) = \begin{cases} -|\varepsilon^*| \sin \frac{2\pi(x-1)}{\delta^*} & \text{si } 1 \leq x \leq 1 + \delta^* \\ \beta V(x) & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.5)$$

Cet exemple purement théorique, présente un double puits. Pour une des valeurs considérées ci-dessus, $b^{(2)} = 0.037$ par exemple, les valeurs de D pour $V_1(x)$ sont presque identiques à celles du modèle précédent (voir inset figure 3.7).

Notons cependant que tous ces résultats correspondent à une partie répulsive $\beta V(r/\sigma) = (r/\sigma)^{32} - 1$, avec $r \leq \sigma$ et σ fixe. Seule la partie $V(r > \sigma)$ varie. Ceci n'est pas toujours le cas pour les systèmes réels. Par exemple, dans les mélanges asymétriques des colloïdes, l'ajout d'une interaction directe entre les grosses particules au potentiel induit par le solvant, modifie généralement le diamètre de coeur effectif, ainsi que nous le verrons au prochain chapitre. Les parties attractives et répulsives contribuent toutes à la valeur de $B^{(2)}$, de même que les barrières répulsives. L'analyse devient nécessairement plus complexe dans ce cas. Pour tester le rôle de la variation du coeur dur effectif, nous avons considéré le modèle suivant:

- Potentiel à la Fermi Dirac

$$V_2(x) = \frac{1}{x^{32}} - \varepsilon^* \left(1 + \frac{1}{1 + \exp[(1 + \Delta - x/\zeta)]} \right) \quad (3.6)$$

Pour ce modèle $V_2(x)$, on peut modifier la largeur Δ ou la profondeur ε^* du puits; et également la partie répulsive molle ou de manière équivalente le diamètre effectif. Dans ce cas, D/D_0 dépend non seulement de $B^{(2)}$, mais aussi de l'ensemble des paramètres spécifiques (ε^*, Δ) . Ainsi, pour $\rho^* = 0.4$ on trouve $D/D_0 = 0.263$ pour $(\Delta, \varepsilon^*) = (0.05, 1.69)$ et $D/D_0 = 0.243$ pour $(\Delta, \varepsilon^*) = (0.15, 1.09)$, paramètres correspondant à la même valeur de $B^{(2)}$ (et bien entendu des $b_{att}^{(2)}$ différents). Bien que cela ne contredise pas au plan théorique le rôle de $B^{(2)}$ décrit précédemment, cela doit être pris en pratique dans l'analyse des données expérimentales, par exemple pour le potentiel de déplétion dans les mélanges asymétriques de colloïdes. Ces spécificités qui sont responsables d'écarts au comportement universel en

$B^{(2)}$, pourraient en effet expliquer certaines observations expérimentales divergentes telles que celles relatives au lien entre la gélification et la séparation de phase [17] et [88]-[91], qui indique que le scénario expérimental n'est pas universel.

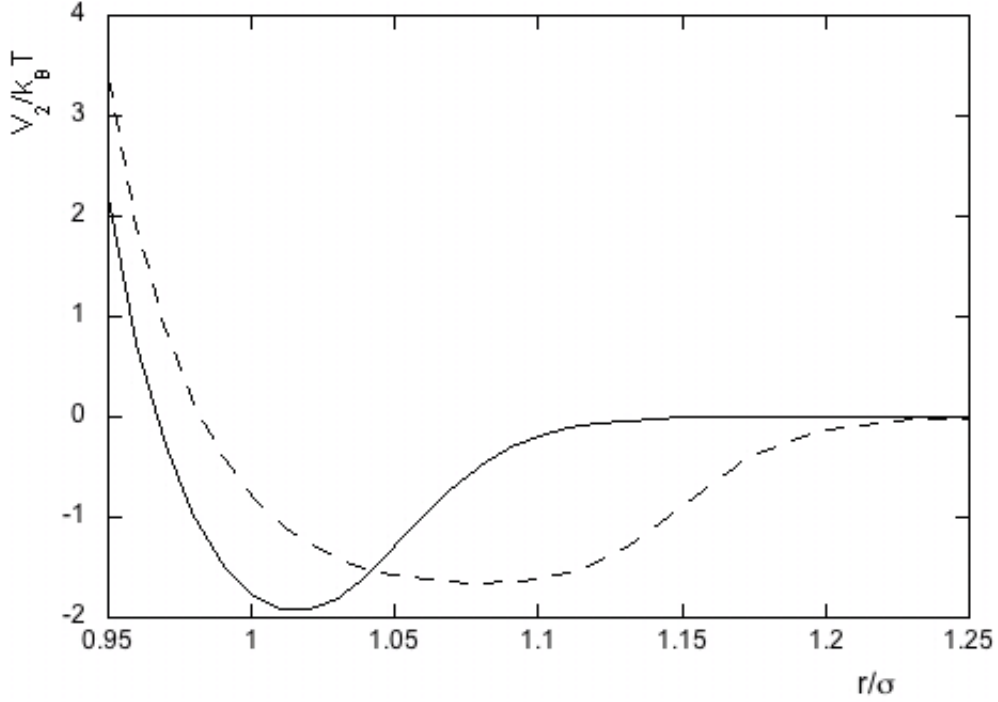


Figure 3.8: Potentiel $V_2(x)$ définie dans l'équation (3.6) pour $B^{(2)} = -0.132$. Ligne continue: $\varepsilon^* = 3$ et $\Delta = 0.05$; Pointillés: $\varepsilon^* = 1.7922$ et $\Delta = 0.15$, $\zeta = 1$.

De fait, des travaux effectués dans notre laboratoire [27], ont montré que les transitions de phases peuvent être très sensibles à ces spécificités dans les potentiels d'interactions, même lorsque ces dernières sont considérées comme résiduelles (en fonction de leur $B^{(2)}$ par exemple).

Dans ces travaux, l'effet d'interactions résiduelles correspondant par exemple au système expérimental étudié dans [92] a été examiné. Ces auteurs ont considéré un mélange binaire de particules de silice stabilisées stériquement avec des diamètres $D_s = 32$ nm et $D_b = 185$ nm, ayant une épaisseur de couche de stabilisation inférieure à 2 nm. Une réduction importante de la zone diphasique est alors prévue pour des valeurs similaires des paramètres. Cette sensibilité doit également être présente dans les propriétés dynamiques comme le montre le calcul par la MCT [28] et des calculs en réponses linéaires de la viscosité [87].

3.4.3 Variation du coefficient de diffusion avec les paramètres physiques pour les potentiels avec barrière

Nous considérons ici l'effet de la barrière répulsive sur le coefficient de diffusion. D/D_0 est calculé pour les mêmes valeurs de $B^{(2)}$ que dans la section (3.4.2) et les mêmes valeurs de δ^* . En raison du terme $1 - \exp(-\beta V(r))$ dans l'intégrale de $B^{(2)}$, la contribution de la barrière est beaucoup plus petite de celle de l'attraction. Le même $B^{(2)}$, avec ou sans la barrière, peut ainsi être obtenu avec à peu près les mêmes valeurs de ε^* .

Pour commencer, nous avons fixé la valeur $\alpha = 1$. Les résultats sont présentés ci-dessous dans la figure 3.9.

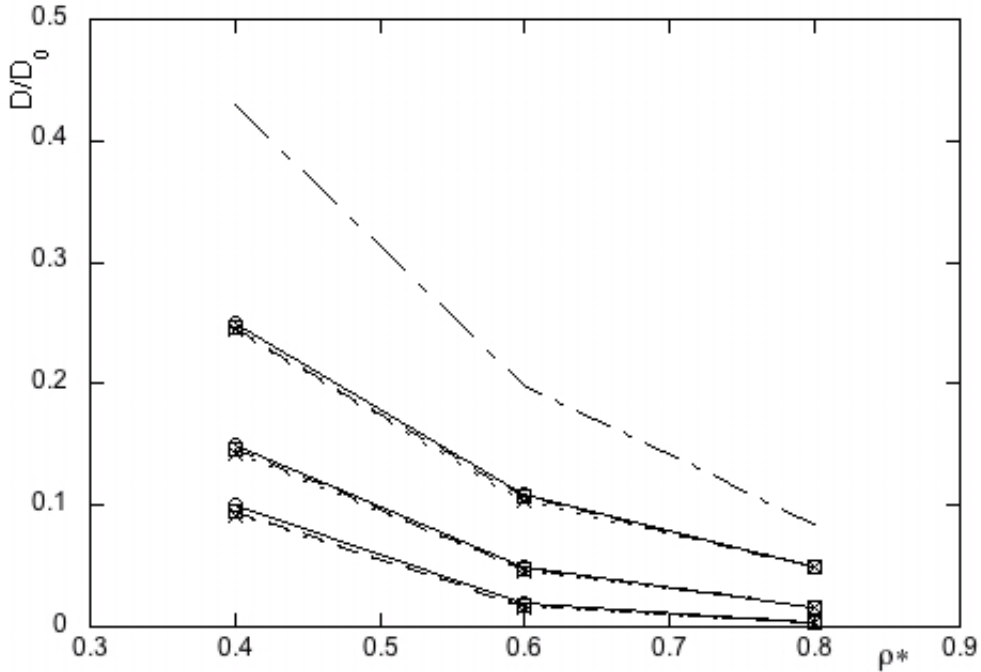


Figure 3.9: Coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour le potentiel oscillatoire avec $\alpha = 1$, pour $b^{(2)} = 0.229, 0.037, -0.133$. Les valeurs de δ^* et le sens des lignes sont les mêmes que dans la figure 3.7.

Nous observons une fois encore que D dépend essentiellement de $B^{(2)}$, et non des valeurs précises de ε^* ou de δ^* . Le potentiel oscillatoire montre donc la même tendance que les potentiels sans barrière, ce qui est consistant avec la remarque précédente sur le rôle de la barrière dans la valeur de $B^{(2)}$. A $B^{(2)}$ fixé, D est cependant plus petite dans ce dernier cas. Le rapport des valeurs avec ou sans barrière diminue avec ε^* , mais aussi avec ρ^* . Pour

$B^{(2)} = -0.133$, par exemple, ce rapport passe de 0.43 à 0.09. En outre, D reste nettement plus faible que pour le potentiel purement répulsif dans la région fluide dense. Ce comportement diffère de celui observé sans la barrière: il y a bien une loi en $B^{(2)}$ mais la barrière diminue la diffusivité.

Nous avons ensuite étudié le cas plus général $\alpha \neq 1$, où le puits et la barrière ne sont pas symétriques. Les calculs suivants ont été effectués: pour un ensemble fixe des paramètres ($\varepsilon^* = 2.23$, $\delta^* = 0.1$), la hauteur de la barrière a été augmentée en variant α de $\alpha = 0$ (sans barrière) à $\alpha = 2$. Ce faisant, $B^{(2)}$ n'est plus constant, mais sa variation reste assez faible, pour des raisons indiquées ci-dessus.

La figure 3.10 ci-dessous montre l'effet de la hauteur de la barrière sur D . Une diminution de D à $B^{(2)}$ presque fixé est observée dans l'ensemble de la gamme de densité. De nouveau, elle est encore relativement plus importante à densité élevée.

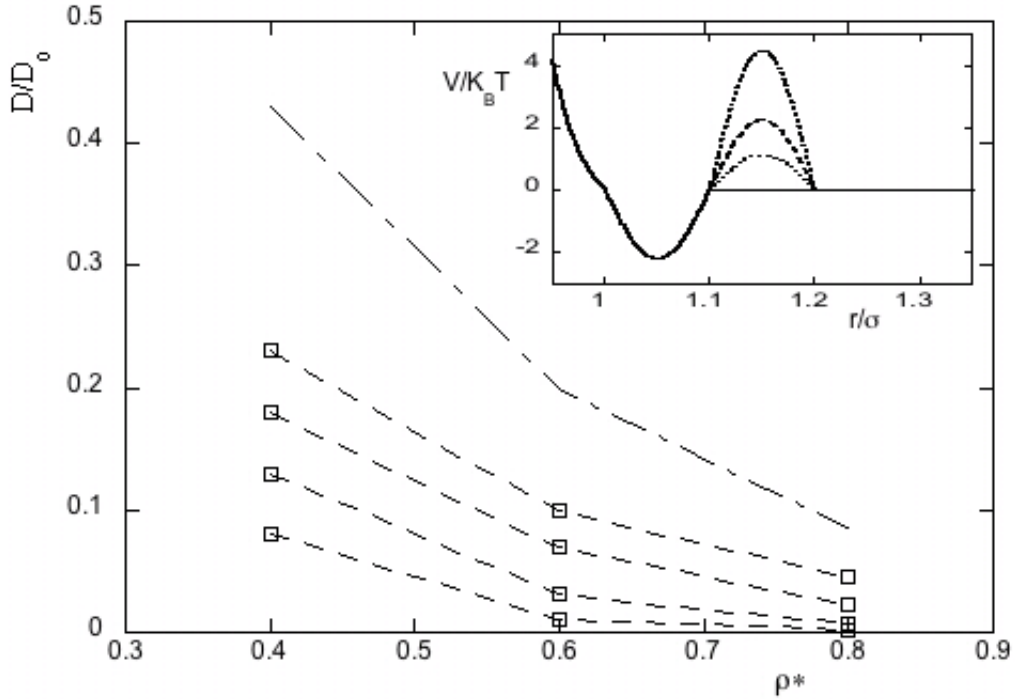


Figure 3.10: Coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour différentes hauteurs de la barrière de répulsion. Tirets-courts tirets-longs: potentiel purement répulsif. Autres courbes: $V(r)$ de l'équation (3.4) avec $\varepsilon^* = 2.23$ et $\delta^* = 0.1$. De haut en bas: $\alpha = 0, 0.5, 1, 2$. Inset: Potentiel oscillatoire pour les mêmes valeurs de ε^* et ρ^* .

Un exemple de l'effet de la barrière sur les propriétés statiques est montré ci-dessous dans la figure 3.11. Nous constatons un creux progressif de $g(r)$ dû à la barrière répulsive. On note aussi un accroissement de la hauteur du pic. On peut donc s'attendre à ce que ces effets sur la structure statique aient un équivalent au niveau de la dynamique notamment sur la durée de vie de liaison comme nous allons le voir dans la section suivante.

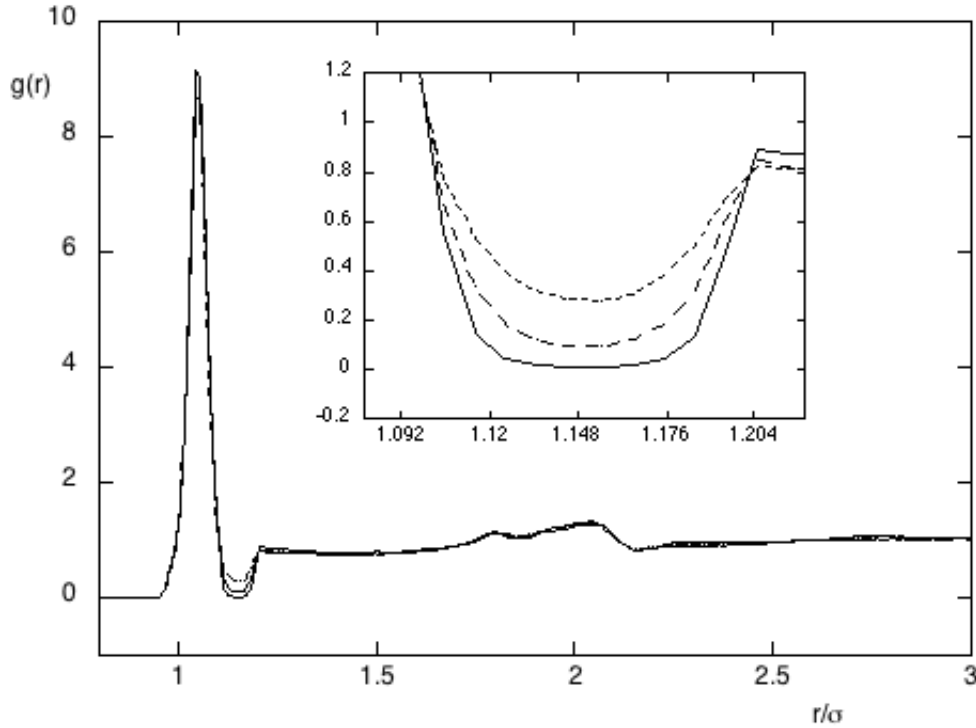


Figure 3.11: Fonction de la distribution radiale $g(r)$ pour différentes hauteurs de la barrière pour une densité $\rho^* = 0.6$. Inset: zoom sur le creux de $g(r)$ pour $\alpha=0.5$; 1; 2 du haut vers le bas.

3.4.4 Durée de vie des liaisons

- durée de vie moyenne des liaisons dans le fluide

Ainsi que nous l'avons souligné au chapitre II, le calcul de la durée de vie moyenne des liaisons suppose une définition opérationnelle de la distance de liaison au-delà du cas de la paire isolée. A concentration non nulle, les effets collectifs à plusieurs corps vont jouer si bien que la distance moyenne d pour laquelle deux particules sont considérées comme

liées devient moins évidente. Le but étant ici de corrélérer la diffusivité et la formation de paires, argument central de l'interprétation de la gélification généralement avancée, nous avons adopté la stratégie suivante: nous considérons différentes définitions de la distance de liaison d semblant raisonnables du point de vue des paramètres physiques (ceux du potentiel d'interaction et la densité). Pour chaque définition, nous comparons la variation, avec ces paramètres, de la diffusion (via D) et de la durée des liaisons (via τ). Si, pour une définition donnée, on n'observe aucune corrélation entre les deux, on peut penser que ce choix n'est pas approprié pour la discussion du scénario de ralentissement de la dynamique par formation de paires à long temp de vie. On ne peut en effet pas rejeter ce scénario sur la base d'une seule définition, vu l'incertitude qui y est attachée. Si maintenant l'absence de corrélation se vérifie pour tous les choix raisonnables de d , le scénario de ralentissement de la dynamique (à basse densité) par formation de paires s'en trouverait remis en question. Il deviendrait en effet difficile d'imaginer comment la diffusivité diminuerait lorsqu'on modifie les paramètres physiques (par exemple en intensifiant les interactions) alors que la durée de vie des paires serait affectée différemment (par exemple en étant peu modifiée). C'est ce que nous allons considérer dans la section suivante.

- Potentiels sans barrière

La détermination du temps de vie moyen des liaisons nécessite de préciser la "longueur de liaison" où distance d entre deux particules en dessous de laquelle elles sont considérées comme étant liées. Pour une paire isolée, elle peut être définie à partir de la forme du potentiel d'interaction $\phi(r)$. Elle est généralement prise comme la portée du potentiel [78], s'il est purement attractif, ou bien la distance la plus grande pour laquelle il reste attractif (voir, par exemple, [80]-[93]). Lorsque cette longueur de liaison définie pour une paire isolée est utilisée dans le fluide, nous l'appellerons longueur de liaison "naïve".

Pour des potentiels de portée comparable, il est aussi possible de définir une longueur de liaison commune. Nous avons ainsi testé la définition $d = \sigma(1 + d_1)$ avec $d_1 = 0.15$, soit la plus courte distance de liaison commune à toutes les portées étudiées ici.

Une définition différente incorporant les effets collectifs est $d = 1.1r_{max}$ où r_{max} est la position du premier pic de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Une définition analogue avec r_{min} , correspondant au premier minimum de $g(r)$, a été utilisée dans [93] pour calculer la fonction d'autocorrélation des liaisons.

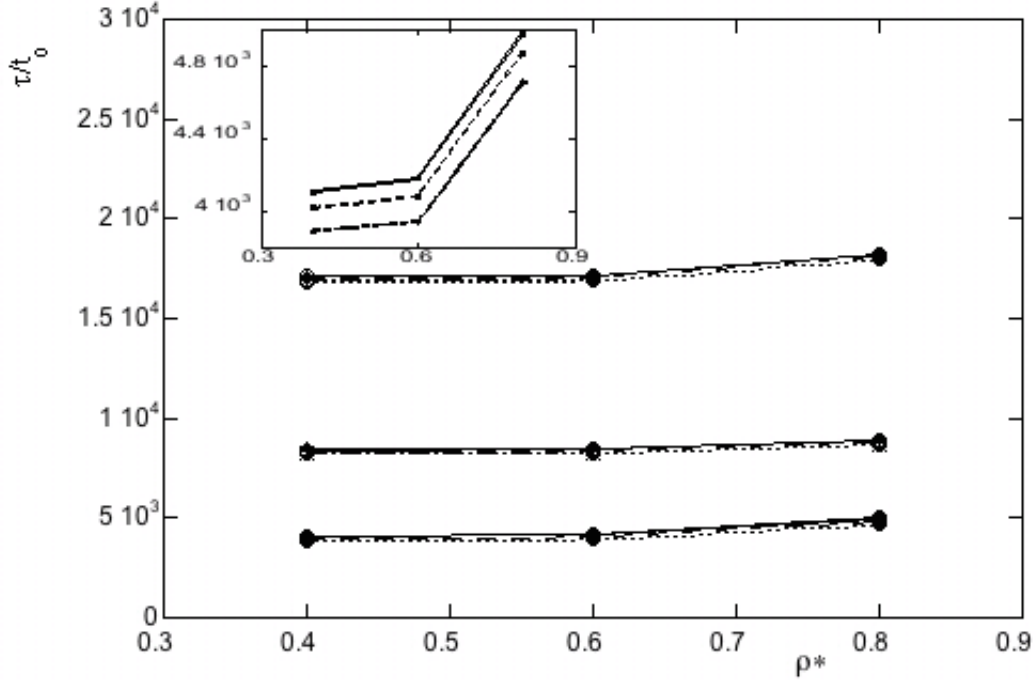


Figure 3.12: temps de vie moyen des liaisons τ calculé avec $d = 1.15\sigma$. De haut en bas, $b^{(2)} = -2.48, -0.133, 0.229$. Pour chaque $b^{(2)}$, les lignes correspondent au même δ^* comme dans la figure 3.7. Insert: zoom pour $b^{(2)} = 0.229$.

Comme on a $r_{max} \approx \sigma(1 + 0.5\delta^*)$, la distance de liaison ainsi définie varie de 1.128σ à 1.183σ pour des largeurs de puits réduites $\delta^* = 0.05$ et $\delta^* = 0.15$. Le temps de vie moyen des liaisons τ_1 calculé avec $d = 0.15$, avec le potentiel $V(x)$ de l'équation (3.1) est illustré dans la figure 3.12. Les valeurs trouvées avec $d = 1.1r_{max}$, sont presque identiques. Elles ne sont donc pas présentées sur cette figure. A $b_{att}^{(2)}$ fixé, τ_1 ne dépend que très faiblement de δ^* . Pour ce modèle sans barrière, le comportement en $B^{(2)}$, observé pour la diffusivité, est donc aussi vérifié avec ces deux définitions de la longueur de liaison. Notons aussi la faible variation de τ avec la densité.

Plus précisément, τ reste à peu près constant de $\rho^* = 0.4$ à $\rho^* = 0.6$ puis augmente brusquement à partir de $\rho^* = 0.8$ (voir insert figure 3.12). C'est probablement un effet à plusieurs corps, résultant de la répulsion à courte portée avec les autres particules à proximité de la paire. Il est cependant assez modéré dans cette gamme de densité. Nous reviendrons ci-dessous sur cette différence de comportement en densité entre la diffusion D et la durée de liaison τ .

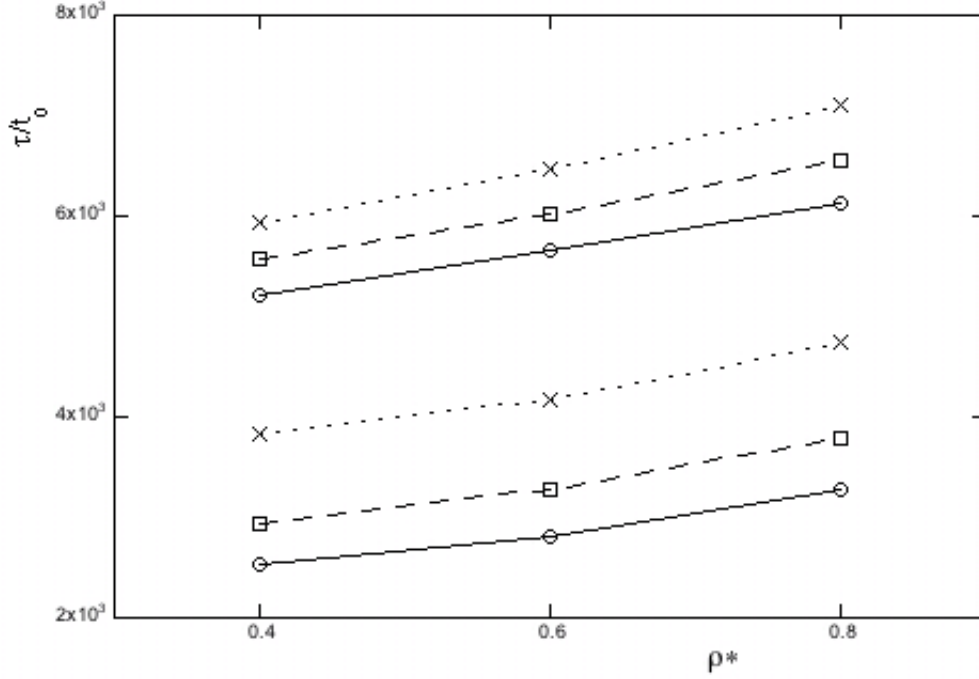


Figure 3.13: τ "naïf" en fonction de ρ pour $\delta^* = 0.05, 0.1, 0.15$ (mêmes symboles que dans la figure 3.7 et $b^{(2)} = 0.229$ (ensemble inférieur), et $b^{(2)} = 0.037$ (ensemble supérieur). τ est calculé pour la distance de liaison $d = (1 + \delta^*)\sigma$.

La situation est bien différente lorsque nous utilisons la définition "naïve" $d = (1 + \delta^*)\sigma$ (figure 3.13), puisque le temps de vie moyen des liaisons dépend aussi de la portée à $B^{(2)}$ fixé : il n'y a plus de comportement en $B^{(2)}$.

Discussion

On peut maintenant mettre en parallèle les comportements de la diffusivité et du temps de vie moyen des liaisons avec les paramètres physiques: les interactions et la densité. Un premier constat est que la définition naïve décorrèle tout de suite ces deux grandeurs, l'une suivant la loi en $B^{(2)}$ mais pas l'autre. Si l'on en restait là, le scénario de la formation de paires comme mécanisme microscopique pour expliquer la gélification s'en trouverait immédiatement remis en question. Mais comme les deux autres choix (distance commune et distance liée à $g(r)$) préservent cette loi, on ne peut exclure d'emblée le scénario des paires. Si l'on regarde maintenant le comportement en densité, on observe que τ dépend beaucoup moins de la densité que D , qui diminue fortement à haute densité. Compte tenu de cette observation, il semble difficile d'attribuer le ralentissement de la dynamique, dont un indicateur fiable est la

diminution de la diffusivité, quand la densité augmente, à un simple mécanisme de formation de paires à long temps de vie. Celles-ci deviennent naturellement plus nombreuses, comme on peut le voir en calculant le nombre de coordination, simplement parce qu'il y a plus de particules. Elles ne durent cependant pas plus longtemps. On peut aussi penser qu'il se forme des agrégats qui ralentissent la dynamique, sans qu'il n'y ait un lien simple avec le mécanisme de paires. Cette discussion concerne cependant les gels physiques uniquement, car nous n'avons pas exploré le cas de potentiels beaucoup plus intenses, correspondant à la formation de liaisons chimiques entre les particules.

Potentiels avec barrière

Nous considérons maintenant le cas des potentiels avec barrière qui vont illustrer des comportements particulièrement marqués en ce qui concerne la durée de vie des paires.

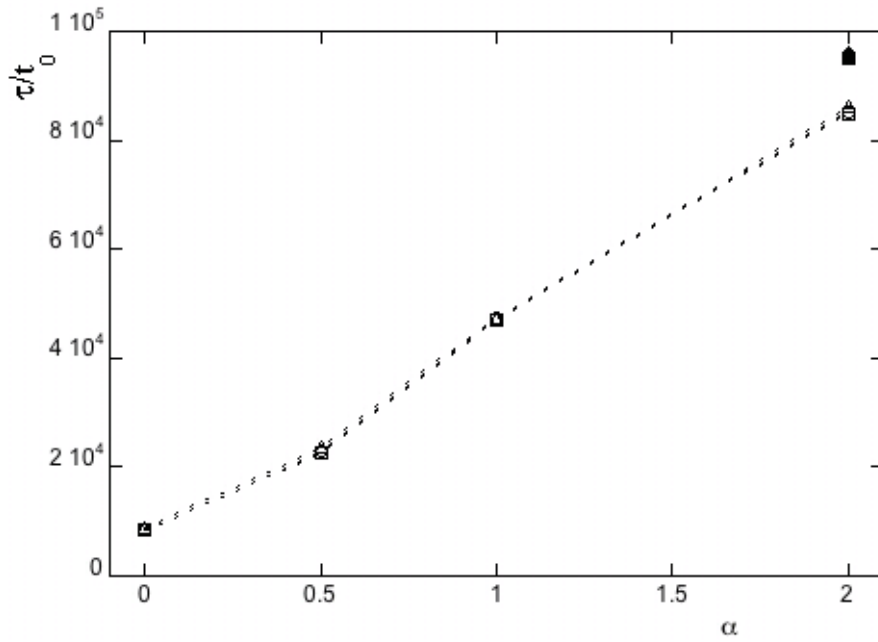


Figure 3.14: Durée de vie moyenne des liaisons en fonction de la hauteur de la barrière. $\varepsilon^* = 2.23$, $\delta^* = 0.1$. La distance de séparation des liaisons correspond à la partie supérieure de la barrière. Les densités sont: $\rho^* = 0.4$ (cercles), 0.6 (carrés), 0.8 (triangles). Les symboles pleins correspondent au potentiel de même $b^{(2)}$ comme le potentiel sans barrière (premiers points, $\alpha = 0$).

Avec les mêmes paramètres que pour la figure 3.13, le temps de vie moyen des liaisons a été calculé en prenant la distance de liaison des paires de particules comme $r_0 = (1 + 3\delta^*/2)\sigma$.

Ceci correspond à la valeur maximale $V_{max} = \alpha\varepsilon^*$ atteinte par $V(r)$ dans la zone de la barrière. Cette définition semble la plus naturelle puisque $V(r)$ devient répulsif au-delà de r_0 . Elle a été utilisée notamment dans la référence [93]. La figure 3.14 confirme le rôle attendu de la barrière sur τ : à $B^{(2)}$ presque fixé, τ augmente de façon spectaculaire avec α , de presque un ordre de grandeur de $\alpha = 0$ à $\alpha = 2$. Comme pour D , cet écart très net à la loi en $B^{(2)}$ confirme, au niveau de la dynamique, la spécificité des barrières répulsives déjà remarquée dans les propriétés d'équilibre [85]. D'autre part, τ est presque indépendant de ρ^* , plus encore pour les potentiels sans bosse. Une explication possible est que la barrière "écrante" la paire des particules voisines. De nouveau, quand ρ^* augmente, les liaisons deviennent naturellement plus nombreuses. On peut le voir sur le nombre de coordination dans l'intervalle $\sigma \leq r \leq r_0$, à peu près proportionnel à ρ^* . Dans le puits lui même, l'augmentation du nombre de liaisons avec la hauteur de la barrière a été discutée dans la référence [93].

3.4.5 Analyse du rôle de la barrière

Pour l'interprétation du ralentissement de la dynamique, deux mécanismes peuvent être invoqués: le premier est la barrière répulsive pour des distances supérieures à r_0 . Cet encombrement stérique supplémentaire, par rapport à celui associé au coeur pour $r \approx \sigma$ diminue la diffusion des particules. Le second mécanisme est que la barrière augmente la stabilité des liaisons entre les paires de particules pour $r/\sigma \leq 1 + 3\delta^*/2$, comme cela est démontré clairement dans la figure 3.14.

Pour affiner cette analyse, nous avons calculé le coefficient de diffusion pour le potentiel $V_{cut}(x)$ obtenu en enlevant le puits pour $r \leq r_0$ au potentiel oscillatoire. Il est défini par

$$V_{cut}(x) = \begin{cases} V(x) & \text{si } x \leq x_1 \text{ et } x > x_0 \\ V_{max} & \text{si } x_1 < x \leq x_0 \end{cases} \quad (3.7)$$

où x_1 est la distance avant le coeur, pour laquelle $\beta V(x_1) = V_{max}$ (voir insert dans la figure 3.15). Le potentiel n'ayant plus de partie attractive, une distance de liaison et en conséquence une durée de vie des liaisons ne peuvent alors être définies.

Les valeurs de D/D_0 obtenues avec V_{cut} sont comparées dans la figure 3.15 à celles relatives de $V(x)$ (pour $\alpha = 1$) et du potentiel purement répulsif V_{rep} . Les ensembles des paramètres $(\varepsilon^*, \delta^*)$ sont ceux qui donnent $b^{(2)} = 0.04$ pour $V(x)$. Les résultats sont instructifs: les valeurs de D calculées pour V_{cut} se situent entre celles pour V_{rep} et V .

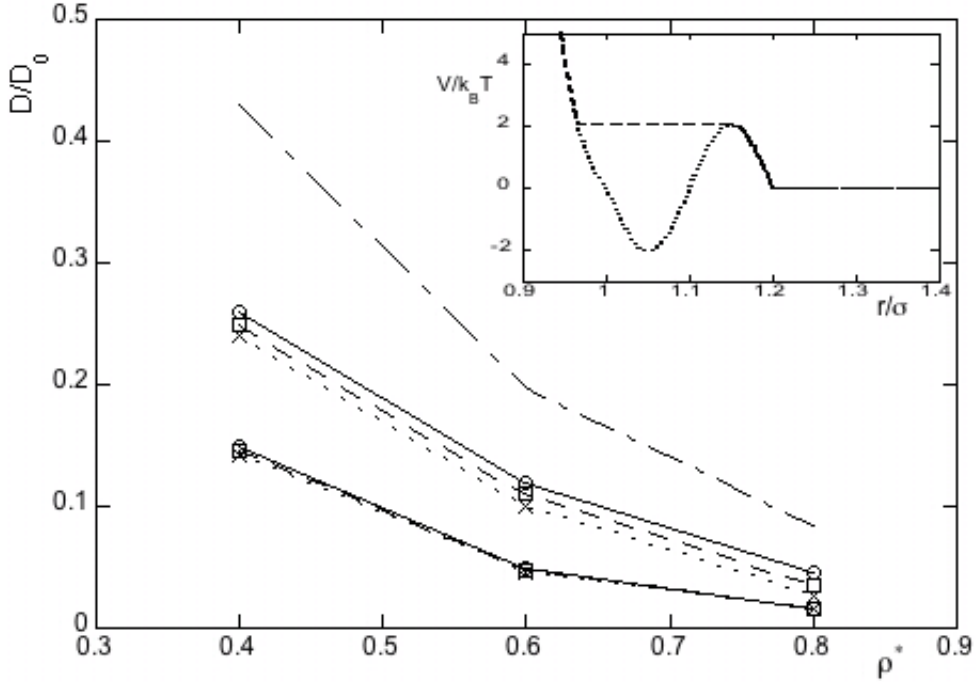


Figure 3.15: Coefficient de diffusion réduit pour le modèle sans puits eq. (3.7). Pour comparaison, les valeurs pour le potentiel purement répulsif, ainsi que le potentiel oscillatoire (avec $\alpha = 1$, et $b^{(2)} = 0.037$) sont aussi présentées. De haut en bas: potentiel répulsif, potentiel sans puits eq. 3.7, et potentiel oscillatoire ($\delta^* = 0.05, 0.1$ et 0.15). En insert, les deux derniers potentiels pour $\delta^* = 0.1$.

Bien que les résultats relatifs à τ ont souligné le rôle de la barrière dans la stabilisation des paires de particules, ce résultat montre que les deux mécanismes contribuent au ralentissement de la diffusion des particules. La différence entre les valeurs de V_{rep} et V_{cut} est due à la répulsion au-delà de la barrière, tandis que entre V_{cut} et V , est associée, la stabilité des liaisons. Ces différences sont d'une importance comparable. Les valeurs de D obtenues avec V_{cut} pour $b^{(2)} = 0.04$ sont finalement proches de celles obtenues avec V pour la valeur intermédiaire $b^{(2)} = 0.23$. Le potentiel V_{cut} utilisé pour cette analyse est bien sûr artificiel. Toutefois, il souligne la subtile combinaison des différents mécanismes qui peuvent être responsables du ralentissement de la dynamique.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le coefficient de diffusion D et la durée de vie des liaisons τ déterminés par simulation pour étudier l'influence sur la dynamique de certaines caractéristiques du potentiel d'interaction effectif dans les colloïdes de sphères dures au-delà de la répulsion du coeur. L'objectif était d'abord d'accumuler des données supplémentaires pour l'interprétation de la gélification dans les colloïdes à basse densité. Ensuite, nous avons essayé d'identifier les effets génériques et spécifiques des interactions. Nous avons comparé les potentiels standards constitués d'une répulsion de coeur et d'une attraction à courte-portée et des potentiels à barrières répulsives dues aux petites particules. Nous avons également étudié différents modèles ad-hoc pour mieux comprendre le rôle de certaines caractéristiques des interactions ou la combinaison attraction-répulsion sur la dynamique. Les principaux résultats sont les suivants:

- Avec les modèles standards (c'est à dire sans barrière), un comportement universel de la dynamique essentiellement déterminé par le second coefficient du viriel est justifié par cette étude, à en juger par la diffusion et la durée de vie des liaisons dans la gamme des paramètres physiques considérés. Ceci est observé aussi bien sur la diffusivité que sur la durée de vie des paires de particules, à condition qu'une définition commune de la distance de liaison soit prise lors de la comparaison des différents potentiels à courte-portée. Toutefois, une faible dépendance de la durée de vie de liaison avec la densité est observée, contrairement au coefficient de diffusion. La durée de vie des liaisons semble donc moins sensible à la présence des particules voisines que le déplacement quadratique moyen aux temps longs. Les effets collectifs sont donc plus observables sur D que sur τ .
- Avec les potentiels oscillatoires, D est déterminé en partie par $B^{(2)}$, mais également par d'autres caractéristiques telles que le rapport des amplitudes de puits et de la barrière. D reste en effet nettement plus petit avec barrière, à $B^{(2)}$ fixé. En outre, il reste beaucoup plus faible que pour le potentiel purement répulsif dans le fluide dense. L'influence de la barrière sur la diffusion est en effet double: elle renforce à la fois l'effet de piégeage du fait des attractions et l'effet stérique en raison de la répulsion à une distance plus grande que le diamètre du coeur. Ce comportement, différent de celui observé sans la barrière, illustre les effets d'attractions et de répulsions. L'effet de la barrière sur la durée de vie des paires est encore plus spectaculaire: d'une part, en doublant sa hauteur, la durée de vie augmente presque d'un ordre de grandeur. D'autre part, τ est pratiquement indépendant de la densité à la différence de D .

Ces observations suggèrent que l'interprétation du ralentissement de la dynamique à faible ou moyenne densité en terme de liaison à longue durée de vie entre les paires de particules ne doit pas être prise à la lettre. Elle pourrait en effet impliquer également la contribution des forces de répulsion ainsi que les effets collectifs au-delà des termes à deux corps.

Enfin, alors que les dynamiques avec les potentiels standards suivent en effet les tendances globales que le $B^{(2)}$, les modèles de potentiels plus réalistes montrent la diversité des mécanismes du ralentissement de la dynamique pouvant exister.

Chapitre 4

Mélange binaire et fluide effectif

Nous avons considéré au chapitre précédent des modèles de potentiels pour des systèmes monocomposants. Leurs caractéristiques étaient adaptées à la description de suspensions colloïdales comme une phase dispersée (soluté) dans un milieu porteur (solvant), mais sans préciser le contenu microscopique du potentiel (effectif) d'interaction entre les solutés. Dans ce chapitre, nous reconsidérons ce modèle sous l'angle du fluide effectif pour les mélanges binaires dissymétriques en taille. Dans cette approche, les petits colloïdes jouent le rôle du solvant et les gros celui du soluté. L'objectif est de confronter les conclusions tirées à partir des modèles phénoménologiques à la "réalité" des interactions dans les mélanges colloïdaux. Ces dernières sont naturellement polydisperses, le mélange binaire correspondant à la situation où la distribution des tailles est piquée autour de deux valeurs bien distinctes.

L'approche du fluide effectif est justifiée par les problèmes induits par la dissymétrie en taille solvant-soluté qui ne permettent pas d'envisager une étude directe du mélange. Non seulement il faut considérer un grand nombre de petites particules, et ce, d'autant plus que le rapport de taille est grand, mais aussi des intervalles de temps adaptés à l'échelle de temps des petites particules. Celle-ci étant très petite devant celles des grosses, il faut effectuer un très grand nombre de pas de temps pour explorer de manière significative l'espace des phases des grosses particules. Ceci rend les temps de restitution des simulations inacceptables. Des comportements comparables, non "ergodiques", sont observés en simulation Monte Carlo, à cause du très faible taux d'acceptation des nouvelles configurations des grosses sphères, même lorsque le système est loin de toute transition réelle de non-ergodicité. Pour surmonter ces difficultés, la représentation du mélange par un fluide effectif de particules interagissant par l'interaction directe et le potentiel de force moyenne à dilution infinie, proposée initialement dans le cadre de la théorie des solution par Mac-Millan et Mayer [44]-[45] est une voie possible, moyennant l'approximation de l'additivité de paire du potentiel effectif. Nous débutons donc

cette dernière partie en rappelant le formalisme et les outils nécessaires à l'analyse structurale et thermodynamique, pour aboutir finalement à la construction du diagramme de phase de la suspension.

Après avoir présenté les méthodes choisies pour obtenir le potentiel effectif (ou potentiel de "déplétion" pour les particules colloïdales de type sphères dures) , nous avons testé les effets de divers paramètres (solvant, densité, rapport de taille) sur le potentiel de déplétion. Le but n'étant pas de faire ici une étude systématique de l'ensemble de ces paramètres, nous présenterons uniquement les résultats pour un rapport de taille $R = 5$, pour lequel nous avons effectué les études en simulation. Afin de tenir compte d'interactions résiduelles, des potentiels de Yukawa (Yukawa attractif et Yukawa répulsif) de très courte portée ont été choisis pour examiner les effets sur la dynamique des interactions solvant-soluté dont l'importance pour les transitions de phases a été soulignée dans des études antérieures du laboratoire.

Enfin, l'étude par simulation de dynamique moléculaire MD de l'influence des caractéristiques des potentiels sur le coefficient de diffusion et la durée de vie des liaisons dans le mélange binaire nous a permis d'illustrer sur des cas réels les différentes conclusions tirées des potentiels phénoménologiques. Nous finissons par une étude du rôle de ces spécificités sur les lignes de non ergodicité déterminées par simulation et par la théorie du couplage de mode.

4.1 Approche du fluide effectif du mélange binaire

Dans cette approche, l'étude est effectuée en deux temps. Tout d'abord, on calcule le potentiel effectif d'interaction entre deux particules de soluté en présence du solvant. Cette étape qui ne prend donc pas en compte la présence des autres particules de soluté dans le mélange est une approximation du traitement exact revenant à intégrer la fonction de partition du mélange sur les degrés de liberté des petites particules. Il ne s'agit donc pas d'un traitement rigoureux du mélange, vu que le potentiel de force moyenne à dilution infinie en solutés ne se ramène généralement pas à une somme de potentiels de paires [44]-[45]. Cette approximation est satisfaisante pour des potentiels de courte portée entre les constituants [34]-[94, 95]. L'interaction effective peut alors être obtenue directement par simulation. Les équations d'Ornstein-Zernike avec la fermeture RHNC donnant des résultats très proches des simulations [95]-[96, 97], nous avons choisi cette méthode en raison de sa commodité et de sa précision suffisante.

Dans une seconde étape, on traite la thermodynamique par les méthodes habituelles des fluides monocomposants, en ajoutant l'interaction directe soluté-soluté, au potentiel de force moyenne induit par le solvant $\phi^{ind}(r)$ (en prenant garde éventuellement au fait que le potentiel effectif peut dépendre des variables d'état).

4.1.1 Données pour le calcul du potentiel effectif

Considérons un mélange binaire dissymétrique solvant-soluté, où le solvant est le constituant numéro (1), le soluté le constituant numéro (2).

La réduction formelle du mélange au fluide effectif se fait dans l'ensemble semi-grand canonique $(N_2, V, T; \mu_1)$ correspondant à l'équilibre osmotique représenté dans la figure 4.1. Le système contenant N_2 molécules de soluté dans une boîte de volume V maintenue à la température T , échange des particules de solvant avec un réservoir, de potentiel chimique μ_1 et jouant le rôle de thermostat.

Dans le réservoir, la densité du solvant ρ_1^* et la température déterminent la valeur du potentiel chimique μ_1 du solvant. A l'équilibre osmotique, le potentiel chimique est le même de part et d'autre de la paroi semi-perméable: $\mu_1(\rho_1, \rho_2) = \mu_1(\rho_1^*)$. Dans la solution à dilution infinie ($\rho_2 \rightarrow 0$), la densité en solvant ρ_1 est la même dans le réservoir et dans le mélange, si bien qu'on peut utiliser ρ_1^* comme variable de contrôle pour calculer le potentiel induit par le solvant $\phi^{ind}(r)$. Les densités sont en effet les variables naturelles pour les équations OZ.

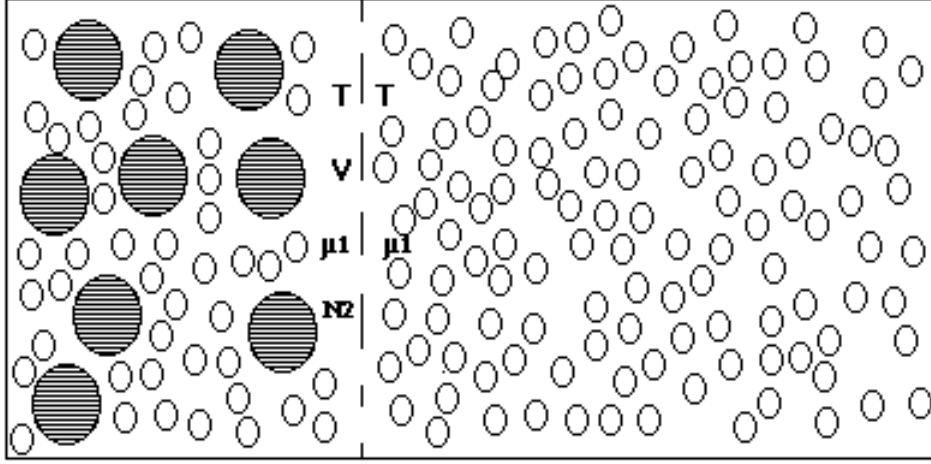


Figure 4.1: Système semi-grand canonique: un mélange binaire de particules soluté-solvant dans une boîte de volume V en contact avec un réservoir de solvant au potentiel chimique μ_1 à la température T .

Le potentiel induit par le solvant, $\phi^{ind}(r)$, est formellement défini par la relation:

$$g_{22}(r, \rho_2 \rightarrow 0) = \exp\left(-\beta[V_{22}(r) + \phi^{ind}(r)]\right) \quad (4.1)$$

où g_{22} est la fonction de distribution radiale (pour les interactions à symétrie sphériques considérées ici) des solutés. Le potentiel effectif de sphères s'écrit donc

$$\phi^{eff}(r) = V_{22}(r) + \phi^{ind}(r) \quad (4.2)$$

Pour le calculer à partir des EOZ dans le mélange à dilution infinie en solutés, Il faut préciser les paramètres des potentiels d'interaction solvant-solvant V_{11} et solvant-soluté V_{12} . Le potentiel induit ainsi déterminé pour un jeu de paramètres $\{\rho_1^*, \epsilon_{ij}, D_{ij}, \dots\}$ est tabulé finement pour être ajouté au potentiel direct V_{22} comme entrée de la simulation du fluide effectif.

4.1.2 Détermination du potentiel induit par le solvant par les équations d'Ornstein-Zernike

A dilution infinie en solutés solutés, les équations d'OZ pour le mélange se simplifient. Le système d'équations (2.24) donne alors:

$$\begin{aligned}\gamma_{11}(r) &= \rho_1 \int d\vec{r}' h_{11}(\vec{r}) * c_{11}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \\ \gamma_{12}(r) &= \rho_1 \int d\vec{r}' h_{12}(\vec{r}) * c_{11}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \\ \gamma_{22}(r) &= \rho_1 \int d\vec{r}' h_{12}(\vec{r}) * c_{12}(|\vec{r} - \vec{r}'|)\end{aligned}\tag{4.3}$$

Compte tenu de la relation de fermeture pour de grandes sphères, le potentiel induit est donné par :

$$\beta\phi^{ind}(r) = -\gamma_{22}(r) + b_{22}^{HS}(r)\tag{4.4}$$

où $\gamma_{22}(r)$ est la fonction de corrélation indirecte et b_{22}^{HS} la fonction bridge pour les grosses particules. La résolution de ce système d'équations combiné aux fermetures (2.29) est simplifiée par rapport à l'équation (2.24). L'équation relative au solvant est découplée des autres, on peut donc la résoudre et injecter la solution dans la seconde équation ($\gamma_{12}(r)$), pour finalement obtenir $\gamma_{22}(r)$. Dans l'approximation RHNC, les fonctions bridges ont été calculées à partir de la fonctionnelle de Rosenfeld pour le mélange de sphères dures [43]. Nous avons utilisé pour cela les codes développés au laboratoire (pour plus de détails sur l'évaluation des $b_{ij}^{HS}(r)$, voir [96, 97])

Pour l'interaction directe, nous avons utilisé le potentiel en puissance inverse :

$$V_{22}(r) = \varepsilon_2(\sigma_{22}/r)^{32}\tag{4.5}$$

avec $\varepsilon_2 = k_B T$, pour travailler en paramètres réduits. ρ_1^* contrôle alors l'intensité du potentiel induit et donc celle du potentiel effectif, pour des paramètres des V_{ij} donnés.

4.2 Potentiels V_{11} et V_{12} de sphères dures

4.2.1 Introduction

Le modèle le plus simple de suspensions colloïdales stabilisées stériquement est le mélange de sphères dures, qui ne retient que la différence de taille entre soluté et solvant en oubliant toutes les spécificités des constituants. Ce modèle très simple, caractérisé par le rapport de taille $R = D_2/D_1$ conduit cependant à des comportements très riches. Il a fait l'objet de nombreuses études théoriques, notamment sur le rôle primordial des effets de "déplétion" [34, 94, 33]. Les transitions de phase uniquement dirigées par des effets entropiques constituent également un problème théorique intéressant. Nous allons illustrer sur le potentiel effectif quelques aspects de ce modèle sur lesquels nous reviendrons par la suite, dans la partie concernant la dynamique.

4.2.2 Effet de la densité en solvant sur le potentiel effectif

La figure 4.2 montre l'influence de la densité en solvant sur le potentiel effectif RHNC pour des potentiels V_{11} et V_{12} de sphères dures de rapport de taille $R = 5$ et le potentiel direct V_{22} en puissance inverse, (4.5)

Pour un mélange de sphères dures pures (c'est à dire pour V_{22} compris), le potentiel de déplétion se caractérise par un puits attractif au contact, de largeur inférieure à D_1 , qui résulte d'une répartition anisotrope de la force exercée par le solvant sur les deux sphères. La largeur du puits et la période des oscillations sont caractéristiques de la taille du solvant. L'origine de ce caractère oscillatoire du potentiel effectif est la partie fortement répulsive aux courtes distances dans les potentiels d'interaction V_{11} et V_{12} [34]-[98]. Pour le potentiel mou V_{22} (4.5) la remontée plus lisse de la partie répulsive a pour effet de déplacer - par rapport à D_2 - le coeur dur effectif D_2^{eff} défini, par exemple, par $\phi^{eff}(D_2^{eff}) \approx 1.5k_B T$.

Le puits de potentiel est aussi plus arrondi. Il se caractérise également par une barrière répulsive à $D_1 + D_2$ qui constitue l'effet de confinement du solvant entre deux solutés. Nous remarquons que la structuration du potentiel s'accroît quand la densité ρ_1^* augmente, dû à l'accroissement des effets d'empilement du solvant au voisinage des deux solutés. Ce phénomène était simulé au chapitre précédent à l'aide du paramètre α . Le potentiel tend vers 0 en oscillant d'autant plus que la densité en solvant est grande (la profondeur du second puits pour $\rho_1^* = 0.8$ est d'environ $1.5k_B T$ (voir figure 4.2).

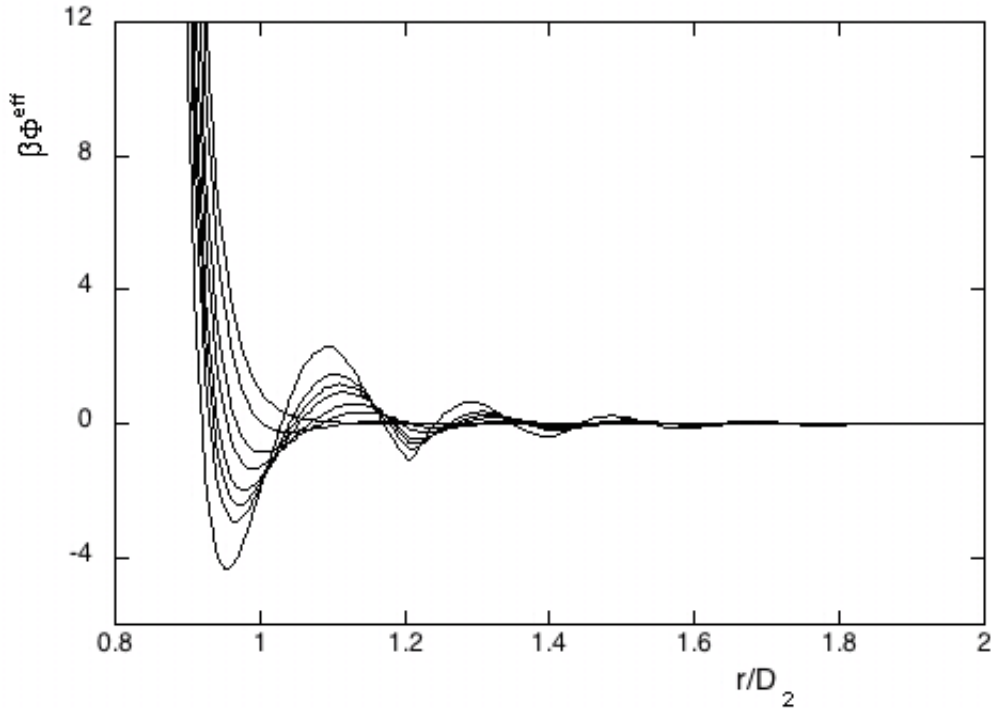


Figure 4.2: Potentiels effectifs en fonction de la distance en unité de soluté, pour un mélange de sphères dures. Rapport de taille $R = 5$, densités en solvant $\rho_1^* = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8$ de haut en bas, au minimum du puits.

4.3 Rôle des interactions résiduelles solvant-soluté sur le potentiel effectif

Au delà des effets stériques ou effets de "coeurs durs", différentes études se sont focalisées sur la compréhension du rôle de forces attractives supposées agir entre les constituants de certaines suspensions. Dans les travaux antérieurs les mélanges avec attractions ont d'abord été abordés dans le cadre du modèle de sphères dures adhésives dans l'approximation PY (voir par exemple [99, 100]). Dans cette partie du chapitre, notre étude portera sur le rôle au niveau de la dynamique d'interactions résiduelles de courte portée. Leur importance pour les propriétés statiques a été soulignée dans de nombreuses études menées au laboratoire. Dans le cas de sphères dures, les paramètres contrôlant le potentiel effectif étaient le rapport de taille R et la densité ρ_1^* en solvant, la température ne jouant aucun rôle. En présence d'attractions solvant-soluté, on prendra en compte, outre le rapport de taille et la densité, les paramètres contrôlant l'intensité et la portée des potentiels d'interaction, la température jouant cette fois-ci un rôle.

4.3.1 Effet d'interactions résiduelles dans le modèle de Yukawa

Nous considérons des interactions solvant-soluté V_{12} modélisées par le potentiel de Yukawa:

$$V_{12}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < D_{12} \\ \frac{\varepsilon_{12}}{r} \exp(-\lambda_{12}(r - D_{12})) & \text{si } r \geq D_{12} \end{cases} \quad (4.6)$$

Ce modèle comprend trois paramètres: D_{12} et λ_{12} qui fixent la portée de l'interaction et ε_{12} qui donne son intensité. Pour le premier, nous avons conservé la définition $D_{12} = (D_1 + D_2)/2$, ce qui correspond à une non-additivité des coeurs "durs" lorsqu'on utilise le potentiel direct mou. Nous utiliserons les quantités adimensionnées, $\lambda_{12}^* = \lambda_{12}D_1$ et $\varepsilon_{12}^* = \beta\varepsilon_{12}/D_1$. La valeur $\varepsilon_{12}^* = -4.5$ par exemple correspond alors à $V_{12} = -1.5k_B T$ au contact pour $R = 5$ (car $D_{12} = 3$). Lorsque la portée des interactions est très petite devant la taille des particules, ces interactions peuvent sembler résiduelles et sans influence sur les propriétés du système, alors qu'elles modifient fortement les lignes de coexistence [27]. Nous étudierons donc le cas $\lambda_{12}D_1 \gg 1$ (ici 30 et 100).

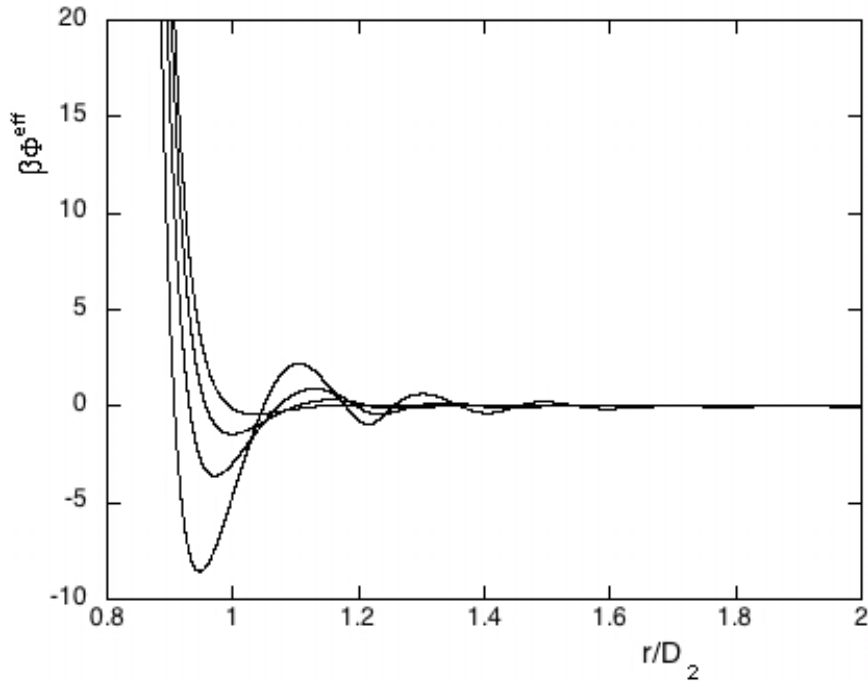


Figure 4.3: Evolution du potentiel induit avec la densité en solvant pour le potentiel de Yukawa répulsif avec $\varepsilon_{12}^* = 4.5$, $R = 5$ et $\lambda_{12}^* = 30$. $\rho_1^* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ de haut en bas, au minimum du puits.

L'évolution avec la densité réduite ρ_1^* du potentiel effectif RHNC est montrée dans la figure 4.3 pour le potentiel de Yukawa solvant-soluté répulsif pour $\varepsilon_{12}^* = 4.5$, $R=5$, et $\lambda_{12}^* = 30$. Ce potentiel peut correspondre par exemple à des interactions coulombiennes écrantées, pour des colloïdes chargés (λ_{12} est alors la longueur d'écrantage inverse). L'effet de la répulsion de Yukawa est d'augmenter les forces exercées par le solvant et donc leur anisotropie quand deux solutés sont proches. Nous avons vu, dans le cadre du mélange binaire de sphères dures que l'effet de la densité était d'intensifier partout (puits attractifs, et barrières répulsives) le potentiel de déplétion. Ici, on constate que l'augmentation de la densité en présence des potentiels de Yukawa, a un effet similaire. Aux plus grands ρ_1^* , le puits au contact se creuse. La hauteur de la première barrière de potentiel variant peu, le potentiel devient globalement plus attractif. On peut dire que l'effet des répulsions solvant-soluté est d'accentuer les effets de déplétion.

Le potentiel de Yukawa attractif est souvent utilisé pour modéliser une force attractive de courte portée résultant par exemple des recouvrements des couches superficielles des solutés. La figure 4.4 montre le comportement pour le potentiel attractif ($\varepsilon_{12}^* = -4.5$, $R=5$, et $\lambda_{12}^* = 30$).

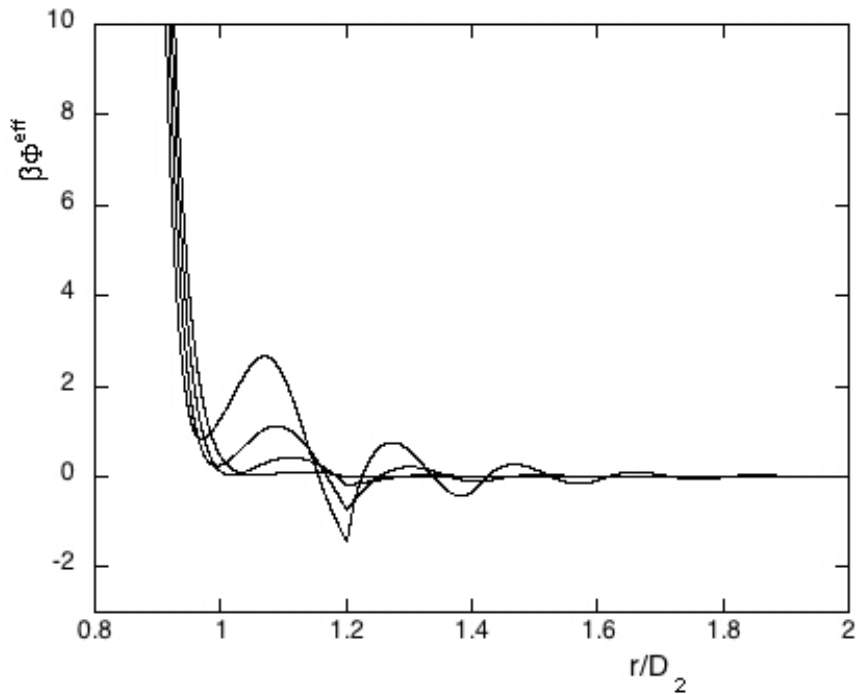


Figure 4.4: Evolution du potentiel induit avec la densité en solvant pour le potentiel de Yukawa attractif avec $\varepsilon_{12}^* = -4.5$, $R = 5$ et $\lambda_{12}^* = 30$. $\rho^* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, de bas en haut au niveau de la première barrière.

L'effet de l'attraction solvant-soluté est dans ce cas de former une couche de solvation : la nouvelle structure soluté+couche de solvant ainsi formée, présente un diamètre apparent plus grand que D_2 . Ce diamètre moyen (de la particule solvatée) augmente lorsque l'intensité ou la portée de l'interaction solvant-soluté augmente ou lorsque la densité du solvant dans le mélange augmente. Cet effet de solvation diminue globalement les effets (attractifs) de déplétion et renforce les barrières.

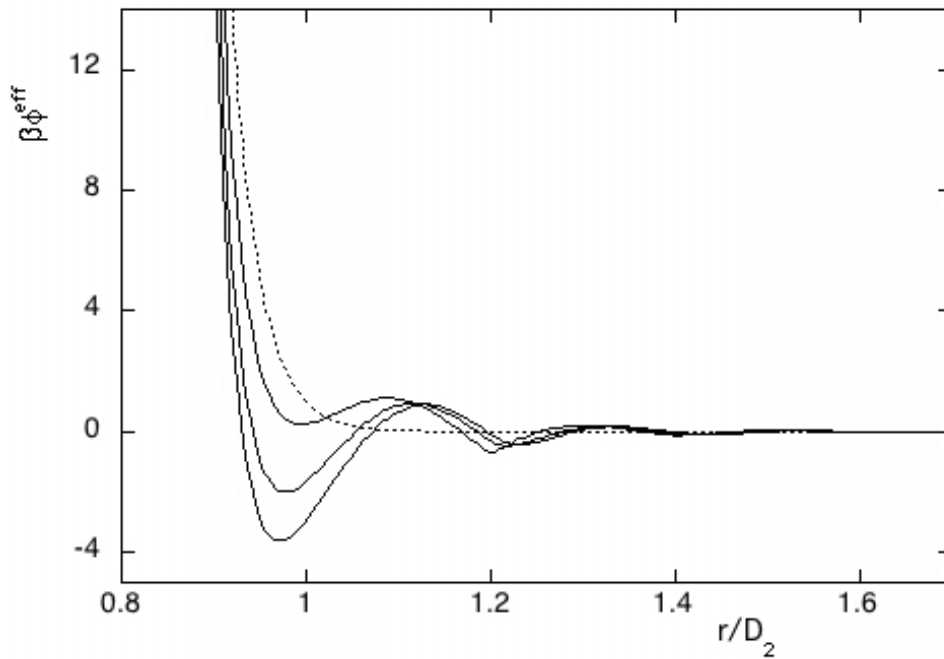


Figure 4.5: Potentiels induits pour $R = 5$ et $\rho_1^* = 0.6$. De haut en bas au voisinage du minimum: Yukawa attractif ($\epsilon_{12}^* = -4.5, \lambda_{12}^* = 30$), sphères dures ($\epsilon_{12}^* = 0$) et Yukawa répulsif: ($\epsilon_{12}^* = 4.5, \lambda_{12}^* = 30$). Potentiel direct V_{22} en pointillés, pour référence.

La figure 4.5 compare maintenant à densité fixée ($\rho_1^* = 0.6$) les potentiels effectifs pour les sphères dures, le Yukawa répulsif et le Yukawa attractif. On peut voir que les potentiels diffèrent essentiellement dans la région du premier puits: L'augmentation de la profondeur du puits s'accompagne d'une diminution du coeur dur effectif. Nous avons vu au chapitre précédent que cela pouvait avoir des effets a priori antagonistes sur la dynamique, ce que nous examinerons dans ce qui suit.

4.3.2 Effet sur le potentiel effectif de l'intensité et de la portée de V_{12}

Le rôle des différents paramètres des interactions V_{11} et V_{12} a déjà été discuté dans les travaux antérieurs de l'équipe. Nous finirons donc cette partie relative aux propriétés statiques par une illustration du rôle de l'intensité et de la portée de l'interaction solvant-soluté, d'abord dans le cas du Yukawa répulsif V_{12} , qui donne les potentiels les plus attractifs globalement. Ceci nous permettra de sélectionner des situations intéressantes pour l'étude en dynamique. La figure 4.6 (a) ci-dessous nous montre les potentiels effectifs de ϕ^{eff} obtenus avec un potentiel de Yukawa répulsif d'intensité variable, pour $\lambda_{12}^* = 30$. La figure 4.6 (b), montre l'impact de la variation de la portée de l'interaction.

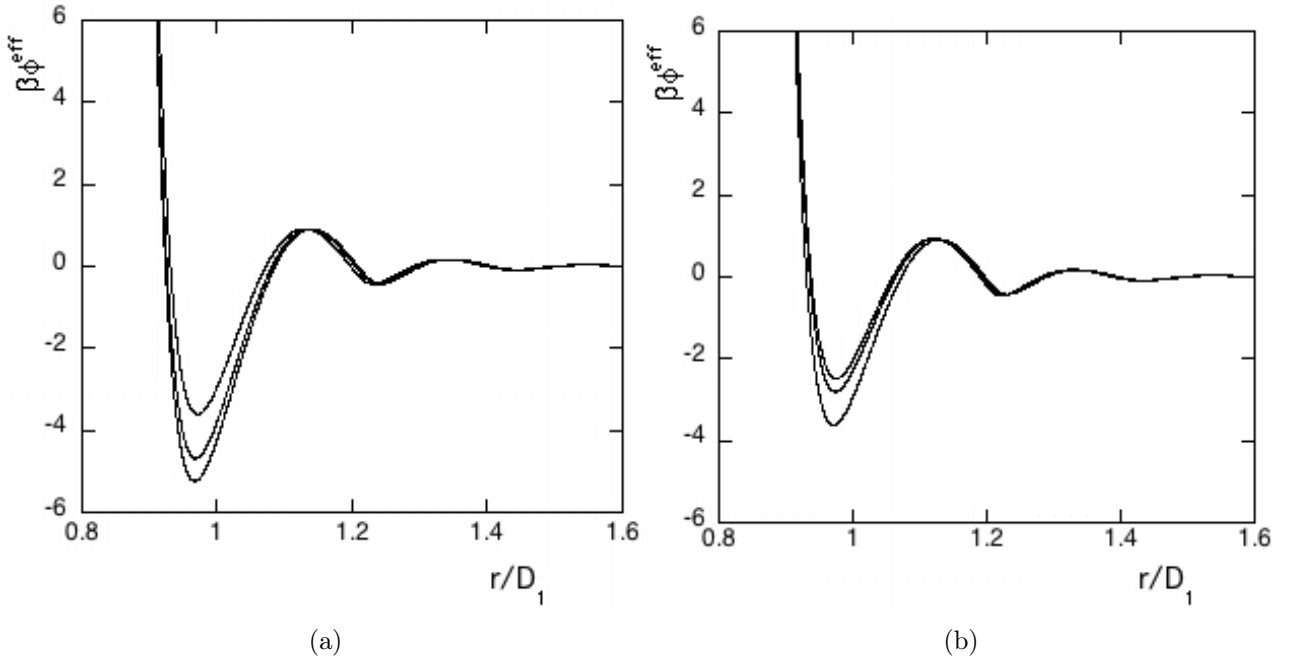


Figure 4.6: Rôle de l'intensité et de la portée pour le potentiel de Yukawa répulsif pour $R = 5$; $\rho_1^* = 0.6$. (a): Portée fixée $\lambda_{12}^* = 30$ et $\varepsilon_{12}^* = 4.5, 9, 12$ du haut vers le bas (au minimum de ϕ^{eff}) (b): Intensité fixée $\varepsilon_{12}^* = 4.5$ et $\lambda_{12}^* = 100, 60, 30$ du haut vers le bas.

Nous voyons sur ces figures que l'effet est principalement quantitatif: le puits devient plus profond quand la répulsion solvant-soluté augmente par son intensité et/ou sa portée. Comme la variation du puits induite par un facteur 3 dans l'intensité de V_{12} est comparable à celle due au passage de V_{12} pour les sphères dures pures à celui pour $\varepsilon_{12}^* = 4.5$, cette dernière

valeur devrait suffire, pour étudier l'impact sur la dynamique d'interaction résiduelles, comparativement aux colloïdes de sphères dures pures. Pour cela, nous considérerons les deux portées inverses $\lambda_{12} = 30/D_1$ et $\lambda_{12} = 100/D_1$, représentatives d'interactions colloïdales, de très courte portée. Elles correspondent par exemple pour $D_2 = 1\mu m$, typique des billes de Latex de (methyl methacrylate) PMMA [101] à des portées de $6.6nm$ et $2nm$.

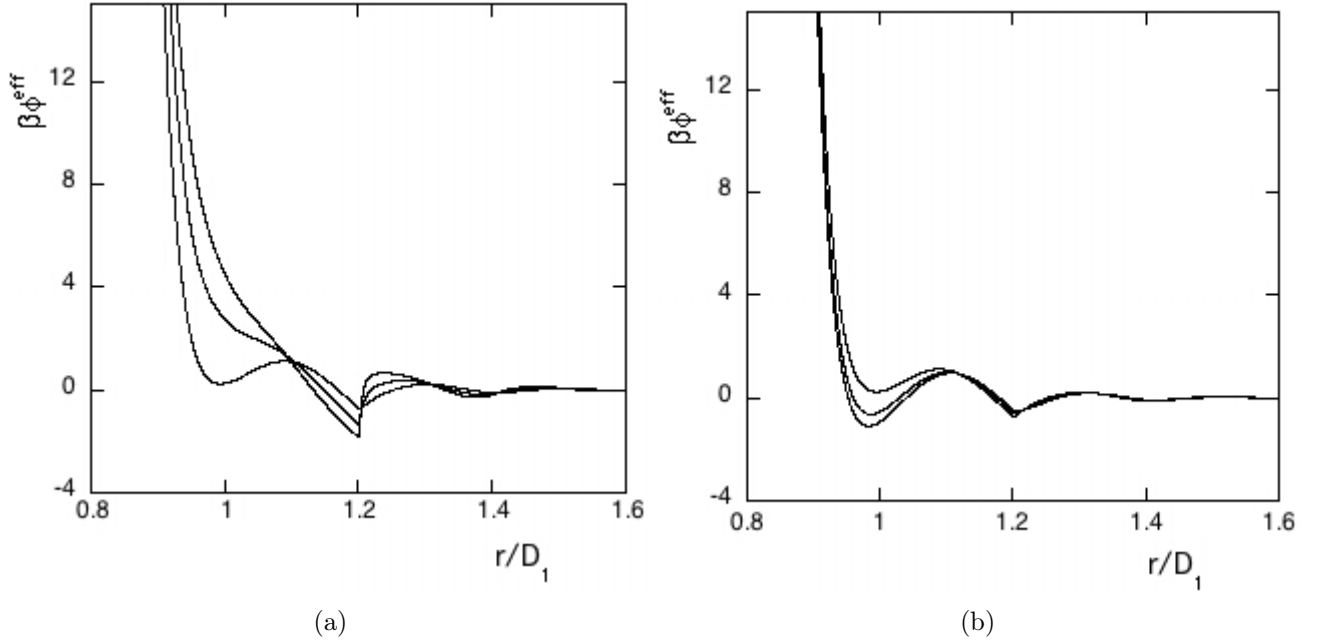


Figure 4.7: Rôle de l'intensité et de la portée pour le potentiel de Yukawa attractif pour $R = 5$; $\rho_1^* = 0.6$. (a): Portée fixée $\lambda_{12}^* = 30$ et $\epsilon_{12}^* = -4.5, -9, -12$ du bas vers le haut (près du contact). (b): Intensité fixée $\epsilon_{12}^* = -4.5$ et $\lambda_{12}^* = 100, 60, 30$ du bas vers le haut (au minimum de ϕ^{eff}).

La figure 4.7 montre le comportement de ϕ^{eff} en fonction de l'intensité et de la portée du potentiel de Yukawa attractif. Le point notable est l'effet de l'intensité pour la portée inverse $\lambda_{12}^* = 30$. La couche de solvation peut-être tellement formée que le premier puits est supprimé et remplacé par un puits de "déplétion" pour un diamètre effectif de coeur dur $D_2 = 6D_1$. Cette situation avec une interaction solvant-soluté significative pourrait correspondre au cas de couches superficielles peu denses (voir par exemple [102] pour les polymères étoilés), ce qui nous éloigne des interactions résiduelles.

4.4 Etude du fluide effectif en dynamique moléculaire

Dans cette dernière partie, nous étudions l'effet des caractéristiques des potentiels dans quelques cas représentatifs, parmi tous les cas considérés précédemment. Comme il ne s'agit plus de potentiels académiques, nous avons poussé les simulations suffisamment loin en densité pour estimer les lignes de transitions de non-ergodicité dans des régions intermédiaires allant du gel dense vers le verre attractif puis répulsif. Nous présentons tout d'abord quelques résultats relatifs au coefficient de diffusion.

4.4.1 Effet sur le coefficient de diffusion

Compte tenu de la nécessité de résoudre numériquement les équations d'Ornstein-Zernike pour déterminer ϕ^{eff} , il n'est pas commode de présenter les résultats à $B^{(2)}$ fixé comme au chapitre précédent. Ce dernier dépend en effet de tous les paramètres ε_{12}^* , D_{12} , λ_{12}^* et ρ_1^* . Par ailleurs l'objectif ici est d'illustrer pour une dispersion donnée, l'effet des variables contrôlables, par exemple la densité en petites sphères.

	Potentiel de Yukawa répulsif V_{12}		Potentiel de Sphère dure V_{12}	Potentiel de Yukawa attractif V_{12}	
	$\rho_1^* = 0.6$		$\rho_1^* = 0.6$	$\rho_1^* = 0.6$	
ρ^*	$\lambda^* = 30$ $B^{(2)} = -9.651$	$\lambda^* = 100$ $B^{(2)} = -1.661$	$B^{(2)} = -0.015$	$\lambda^* = 30$ $B^{(2)} = 2.300$	$\lambda^* = 100$ $B^{(2)} = 1.446$
0.9	0.005	0.02	0.03	0.035	0.065
1.0	0.003	0.01	0.015	0.020	0.025
1.1	0.001	0.004	0.007	0.009	0.012
1.15	0.0007	0.002	0.004	0.006	0.008

Table 4.1: Coefficient de diffusion réduit D/D_0 pour un potentiel effectif dans un mélange binaire (voir potentiel figure 4.6 (a)).

Nous présentons donc dans le Tableau 4.1, la variation du coefficient de diffusion avec la densité en solutés pour potentiels effectifs obtenus avec des potentiels solvant-solutés V_{12} typiques, pour deux portées et une intensité au contact fixée à $\pm 1.5k_B T$. Nous avons sélectionné pour le tableau la valeur médiane $\rho_1^* = 0.6$. Les valeurs des seconds coefficients du viriel sont indiquées chaque fois.

Nous pouvons faire les remarques suivantes: Pour le potentiel attractif V_{12} l'augmentation de la portée rendant ϕ^{eff} globalement plus répulsif (voir 4.7(b)), la diminution de la diffusivité est alors due aux encombrements stériques. Dans le cas du potentiel répulsif, ϕ^{eff} présentant un puits prononcé, l'augmentation de la portée a une grande influence sur $B^{(2)}$ et donc sur la diffusivité. Par exemple le coefficient de diffusion réduit est divisé par 4 quand la portée passe de $D_1/100$ à $D_1/30$. Ce cas correspondant à la combinaison répulsions-attractions discuté précédemment, montre que c'est l'augmentation global du caractère attractif qui l'emporte dans ce cas. Pour la plus courte portée, le comportement diffère peu de celui pour les sphères dures pures, ce qui n'est pas surprenant vu la similitude des potentiels effectifs associés (voir les figures 4.5 et 4.6 (b)).

L'effet de la densité sur la diffusivité est celui attendu, conformément aux résultats du chapitre précédent. Notons que l'on se rapproche ici des seuils de transitions (voir ci-dessous). L'empilement correspondant est cependant plus faible que ne laisserait croire les valeurs des densités réduites $\rho^* = \rho_2 D_2^3$, car le coeur dur effectif D_2^{eff} est plus petit que D_2 .

4.4.2 Effet sur la durée de vie des liaisons

Comme nous l'avons vu, une particularité du potentiel effectif dans les mélanges de particules dans lesquels les potentiels V_{11} et V_{12} présentent des parties fortement répulsives aux courtes distances est son caractère oscillatoire. La succession dans ϕ^{eff} de puits séparés par des barrières est d'autant plus marquée que la densité en petites sphères est grande. Les liaisons peuvent alors concerner ces différents puits, d'autant plus qu'ils sont profonds. Pour illustrer cet aspect, nous montrons dans le tableau 4.2 les temps de vie moyens des liaisons pour plusieurs choix de l'intervalle de liaison: deux particules sont considérées comme liées si la distance entre leurs centres tombe dans l'intervalle $[d_{min} \quad d_{max}]$.

Le tableau 4.2 ci-dessous, montre les valeurs correspondant au potentiel effectif obtenu pour le mélange de sphères dures pures, pour $\rho_1^* = 0.6$.

		$\rho^* = 0.8$		$\rho^* = 1.$	
d_{min}/σ_2	d_{max}/σ_2	$\tau/\Delta t$	n_{bond}	$\tau/\Delta t$	n_{bond}
0.940	1.115	3824.3	128720	3594.1	179544
0.940	1.330	3455.2	218393	3416.6	277881
1.115	1.330	1416.4	187952	1377.4	225317

Table 4.2: Différentes définitions de la durée de vie des liaisons. Le potentiel effectif est celui pour un mélange de sphères dures, avec $\rho_1^* = 0.6$ et $D_2/D_1 = 5$.

Dans l'exemple choisi, d_{max} est d'abord la distance correspondant au maximum de la première barrière et d_{min} la distance pour laquelle on retrouve cette valeur: $\phi^{eff}(d_{min}) = \phi^{eff}(d_{max})$. Le deuxième intervalle commence de ce même d_{min} à la position d'_{max} de la deuxième barrière. Il contient donc le premier. Le troisième intervalle est le complément $[d_{max} \quad d'_{max}]$. Voir figure 4.8.

Le tableau indique aussi le nombre de paires formés dans chaque intervalle au bout de $2 \cdot 10^5$ pas de temps. Comme on peut le constater, il n'y a pas de relation simple entre les quantités déterminées dans chaque intervalle.

On note en particulier que les temps de vie moyens des liaisons τ_1 et τ_2 sont presque les mêmes. Il y a sensiblement deux fois plus de paires formés dans le deuxième intervalle qui est presque deux fois plus large.

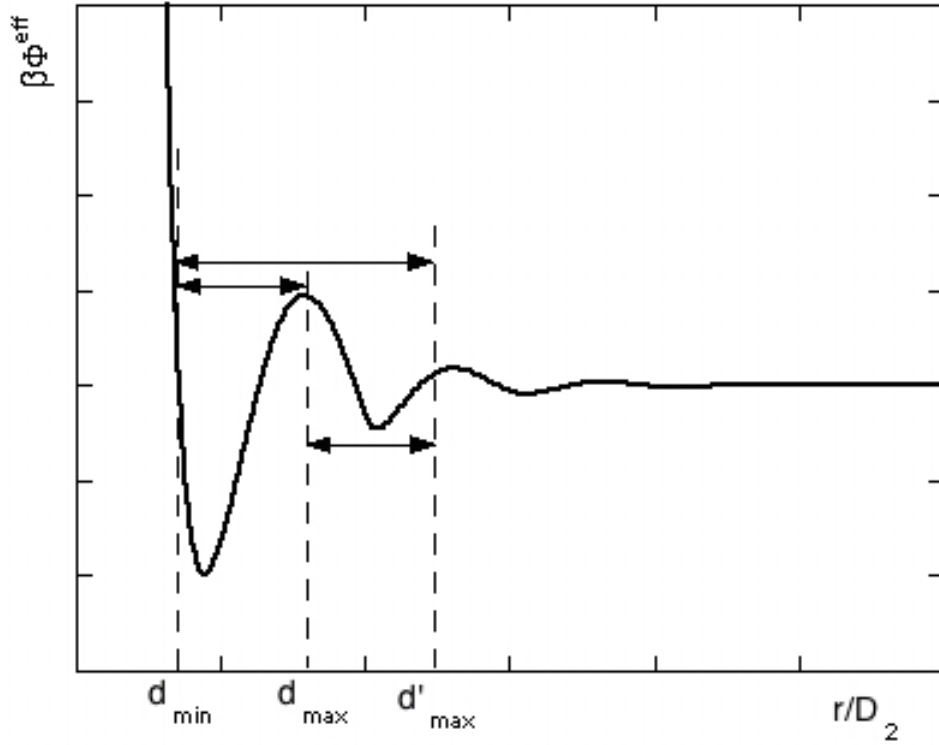


Figure 4.8: Variation du potentiel effectif obtenue pour le mélange de sphère dures pour $\rho_1^* = 0.6$. Choix des intervalles de liaisons considérés pour différents temps de vie.

Les choses ne sont toutefois pas aussi simple comme on peut le voir en comparant le nombre de paires formées au cours du temps: celui correspondant au plus grand intervalle est bien inférieur à la somme des deux autres. Ceci se comprend car une paire formée dans un des puits peut passer dans le deuxième, revenir au premier puis sortir, etc.

Ce point illustre encore une fois l'idée que la notion de liaison ne peut pas avoir ici le même contenu que pour une interaction standard ("attraction de courte portée"). On ne peut donc pas l'invoquer simplement pour expliquer le ralentissement de la dynamique.

4.4.3 Lignes de transition de non-ergodicité

Pour finir, nous montrons ci-dessous, les lignes de "gélification" déterminées pour les trois modèles d'interaction solvant-soluté. Ces lignes sont présentées dans le diagramme (ρ_1^*, ρ^*) , où $\rho^* = \rho_2 D_2^3$ est la densité réduite en solutés. Les seuils de transition ont été estimés par extrapolation des courbes de $1/D$ en fonction de la densité ρ^* , qui doivent présenter une asymptote verticale au seuil de transition. Un exemple est montré dans la figure 4.9 ci-dessous pour une densité $\rho_1^* = 0.6$.

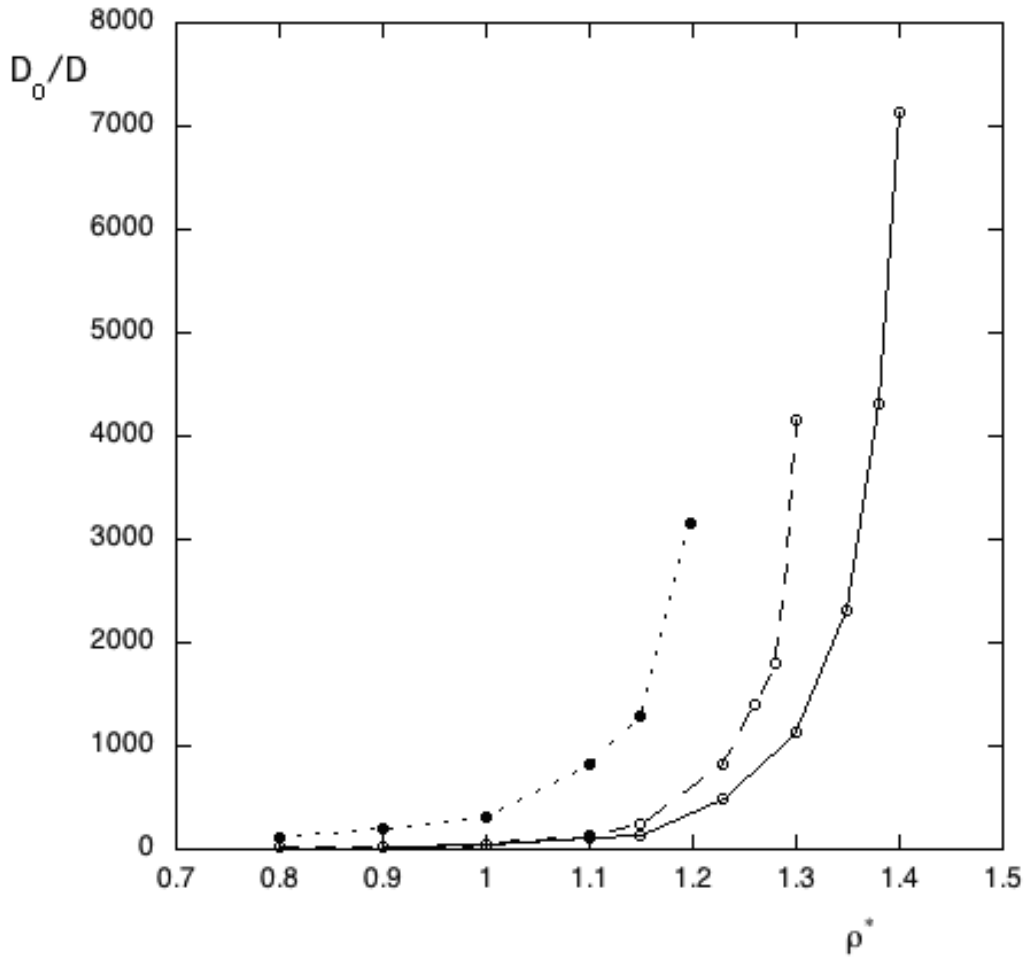


Figure 4.9: Variation du coefficient de diffusion réduit D_0/D en fonction de la densité ρ^* , pour une densité des petites $\rho_1^* = 0.6$.

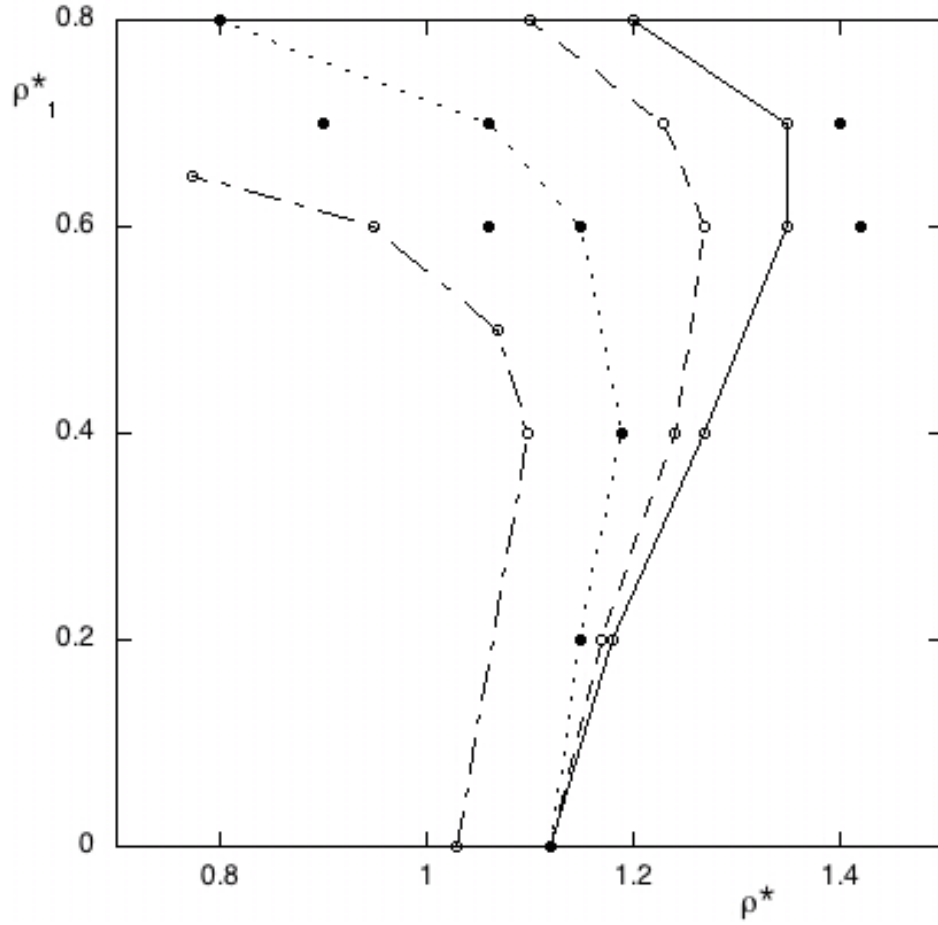


Figure 4.10: Lignes de transition de non ergodicité du fluide effectif déterminées par dynamique moléculaire. Pointillés: Yukawa répulsif. Tirets: sphères dures. Lignes: Yukawa attractif. Tirets point: MCT, sphères dures. Les ronds pleins, sans lignes montrent quelques seuils pour $\epsilon_{12}^* = 12$.

La figure 4.10 ci-dessus montre principalement la région des densités moyennes et élevées correspondant plutôt aux verres (attractif et répulsif) qu'à la région du gel, à plus faible densité. Pour l'observer, il faudrait pour les paramètres choisis, travailler à des fractions d'empilement en petites sphères telles que l'approche du fluide effectif ne serait plus légitime (le fluide de petites sphères serait lui-même concerné par le blocage de la dynamique).

Pour tous les modèles considérés, on observe la réentrance de la phase fluide, quand ρ^* augmente, largement discutée dans la littérature (voir par exemple [19]-[103]). La variation avec la nature des interactions solvant-soluté est celle attendue, la séquence des lignes étant Yukawa répulsif < sphères dures < Yukawa attractif conformément au caractère de moins en moins attractifs du potentiel. Il s'agit là clairement d'une spécificité par rapport au verre

répulsif pur. L'effet attendu de l'intensification des interactions solvant-soluté est illustré par quelques points.

Notons que cette séquence est qualitativement bien prédite par la théorie MCT comme le montre la figure 4.11 mais ses insuffisances quantitatives se vérifient encore.

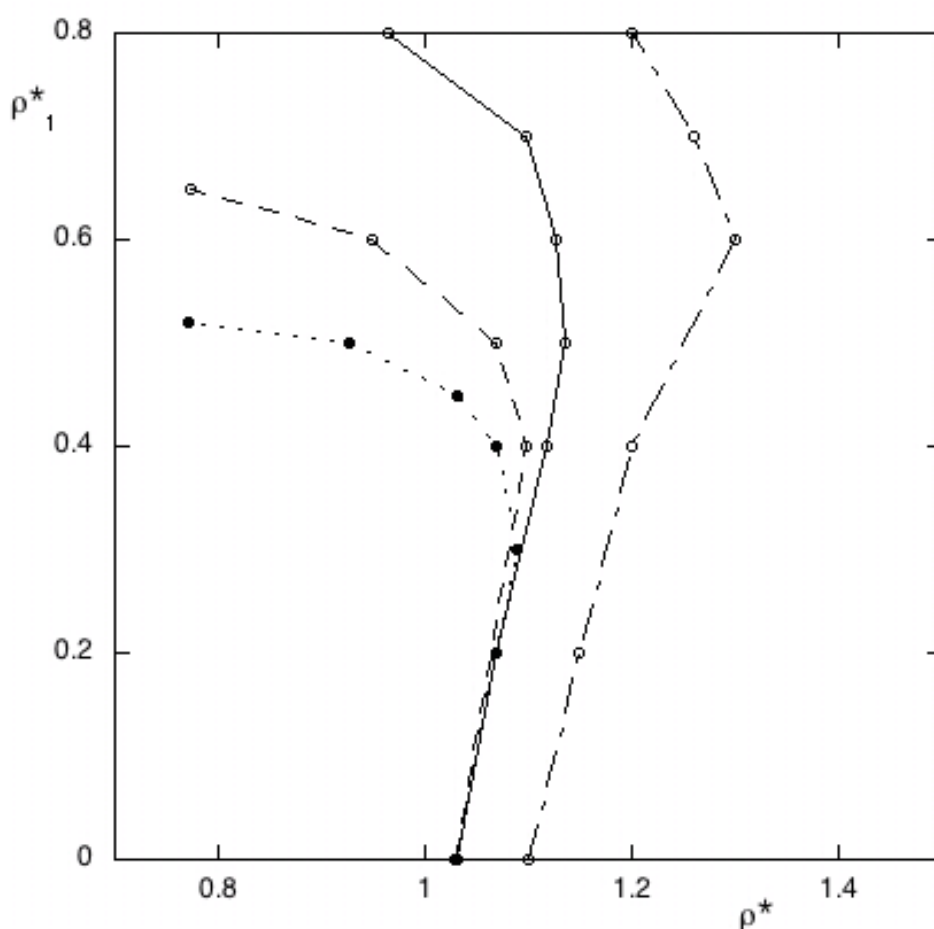


Figure 4.11: Lignes de transition de non ergodicité du fluide effectif par la théorie MCT. De gauche à droite Yukawa répulsif, sphères dures, Yukawa attractif, sphères dures par DM.

Un intérêt pratique des observations relatives à l'effet des spécificités du potentiel, ici via l'interaction solvant-soluté, est la possibilité de contrôler éventuellement l'extension du domaine de non-ergodicité, (voir [86] pour des solutés "durs"). Un aspect particulier des colloïdes est en effet la possibilité de moduler dans une certaine mesure ces interactions, par exemple, par des additifs, où d'autres paramètres comme la température pouvant affecter la structure des couches superficielles des particules colloïdales, par exemple via l'extension des chaînes greffées à leur surface [104, 105].

Chapitre 5

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au rôle de certaines caractéristiques des potentiels d'interaction effectifs existant dans certaines suspensions colloïdales, sur des propriétés telles que le coefficient de diffusion, ou la durée de vie des liaisons de paires. Ces quantités sont à la base de l'interprétation actuelle du phénomène de ralentissement de la dynamique conduisant notamment aux gels, à basse densité. Nous nous sommes placés dans l'approche du fluide effectif, en raison de la difficulté du traitement direct des mélanges de particules de tailles très différentes. Dans ce type d'approche, le soluté forme le fluide mono-composant de particules interagissant via un potentiel effectif induit par le milieu porteur (solvant), en plus de leur interaction directe.

Après avoir présenté et validé les méthodes théoriques utilisées, nous avons étudié par dynamique moléculaire des potentiels à courte portée, en partant de modèles standards ayant les caractéristiques attendues dans les colloïdes non chargés ou à longueur d'écrantage très courte. Afin d'étudier quelques aspects génériques de ces interactions, nous avons considéré principalement deux modèles: un potentiel standard constitué d'une répulsion et d'une attraction à courte-portée et un potentiel avec une barrière répulsive après le premier puits. Nous avons également étudié différents modèles ad-hoc pour mieux comprendre le rôle de certaines caractéristiques des interactions ou la combinaison attraction-répulsion sur la dynamique.

Cette étude a montré pour les modèles standards, c'est à dire sans barrière, un comportement universel de la dynamique, déterminé par le second coefficient du viriel. Ceci est observé aussi bien sur la diffusivité que sur la durée de vie des paires de particules, à condition qu'une définition commune de la distance de liaison soit prise lors de la comparaison des différents potentiels à courte-portée. Toutefois, la durée de vie des liaisons dépend peu de la densité,

contrairement au coefficient de diffusion.

Pour les potentiels avec barrière, la diffusivité est nettement plus faible, à $B^{(2)}$ fixé. Elle dépend également d'autres caractéristiques de l'interaction comme le rapport des amplitudes du puits et de la barrière. L'effet de la barrière sur la diffusion est double: elle renforce à la fois le piégeage dans le puits et l'effet stérique à une distance supérieure au diamètre du coeur. L'influence de la barrière sur la durée de vie des paires est spectaculaire: en doublant sa hauteur, la durée de vie augmente presque par un ordre de grandeur. D'autre part, τ est pratiquement indépendant de la densité à la différence de D . Pour les interactions standards, et encore plus pour les "vrais" potentiels colloïdaux, ce comportement différent du temps de vie des liaisons et de la diffusivité, avec les paramètres physiques, montre les limites d'une interprétation littérale du ralentissement de la dynamique à faible ou moyenne densité en terme de liaison à longue durée de vie entre les paires de particules. Il s'agit sans doute d'un phénomène plus complexe, pouvant impliquer également la contribution des forces de répulsion ainsi que les effets collectifs au-delà des termes à deux corps.

Pour aller au delà de ces modèles phénoménologiques, nous avons considéré au dernier chapitre des potentiels effectifs calculés à partir des équations intégrales RHNC pour des mélanges dissymétriques. Nous les avons ensuite traités par dynamique moléculaire, dans l'approche du fluide effectif. Nous avons d'abord considéré le mélange de sphères dures. Ce modèle très simple, adapté par exemple à des colloïdes stabilisées stériquement avec des couches superficielles très denses, conduit cependant à des comportements complexes car le potentiel effectif présente, lui, un puits attractif au contact ayant pour origine les interactions de coeur dur du solvant. La complexité du comportement dynamique résultant du caractère oscillatoire du potentiel est alors bien illustrée par le comportement du nombre de paires en fonction de l'intervalle de "liaison" considéré. Ceci montre encore une fois que la notion de liaison ne peut pas avoir ici le même contenu que celui attribuée aux "attractions de courte portée". On ne peut donc pas l'invoquer simplement pour expliquer le ralentissement de la dynamique.

Nous avons ensuite étudié le rôle au niveau de la dynamique d'interactions résiduelles, dont l'importance pour les propriétés statiques est bien connue. Comme situations typiques, nous avons considéré le potentiel de Yukawa attractif, souvent utilisé pour modéliser une force attractive de courte portée résultant par exemple des recouvrement des couches superficielles des solutés, ainsi que le Yukawa répulsif pouvant correspondre, par exemple, à des interactions coulombiennes à très courte longueur d'écran. Nous avons alors montré l'impact important de ces interactions sur les lignes de transitions de non-ergodicité.

Outre leur intérêt pour la compréhension de la dynamique des milieux complexes, les observations que nous avons faites relatives à l'effet de ces spécificités du potentiel peuvent avoir une incidence pratique. Elles suggèrent, en effet, la possibilité de contrôler l'extension du domaine de non-ergodicité, en vue d'applications particulières. Pour cela, des modèles plus réalistes des interactions entre les constituants seront sans doute nécessaires, afin de se rapprocher des conditions d'utilisation de ces états à dynamique ralentie.

Une compréhension plus fine des mécanismes microscopiques sera alors toujours utile. Des développements méthodologiques devront aussi être effectués, afin d'aller au-delà du fluide effectif, lorsque le fluide de petites sphères est aussi concerné directement par le blocage de la dynamique. Tous ces aspects sont des voies possibles de développement du travail présenté dans ce mémoire.

Annexe A

Equations d'Ornstein Zernike pour les mélanges

A.1 EOZ dans l'espace réciproque

Etant donné le fluide à L composants de densité ρ_α , les fonctions de corrélations indirectes $h_{\alpha\beta}(r)$ et directes $c_{\alpha\beta}(r)$ sont reliées par les EOZ:

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int c_{\alpha\gamma}(s) h_{\gamma\beta}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) d\mathbf{s} \quad (\text{A.1})$$

dont la transformée de Fourier (TF) s'écrit:

$$I + \tilde{H}(k) = \frac{I}{I - \tilde{C}(k)} \quad (\text{A.2})$$

I étant la matrice identité. les éléments de matrice de $\tilde{H}(k)$ et $\tilde{C}(k)$ sont respectivement les TF de $2\pi(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2}h_{\alpha\beta}(r)$ et $2\pi(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2}c_{\alpha\beta}(r)$ soit encore:

$$\begin{aligned} \tilde{H}(k) &= 2K^{-1} \int_0^\infty dr \sin(kr) H(r) \\ \tilde{C}(k) &= 2K^{-1} \int_0^\infty dr \sin(kr) C(r) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où $H(r)$ et $C(r)$ sont aussi des matrices d'éléments

$$\begin{aligned}
H_{\alpha\beta}(r) &= 2\pi(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2} r h_{\alpha\beta}(r) \\
C_{\alpha\beta}(r) &= 2\pi(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2} r c_{\alpha\beta}(r)
\end{aligned}
\tag{A.4}$$

A.2 Algorithme de Résolution des EOZ

L'algorithme que nous avons utilisé pour résoudre le système d'équations formé par les relations d'OZ et la fermeture RHNC est une extension aux mélanges de l'algorithme de Labik et al. détaillé décrit dans la référence [47]. L'algorithme général pour les mélanges est décrit dans les références [56, 57]. Des erreurs typographiques dans la référence [56] sont corrigées dans la référence [57]. La version de Labik et al. étendue aux mélanges consiste à traiter la forme générale de la fonction de corrélation indirecte $\gamma_{\alpha\beta}(k)$ aux petits vecteurs d'onde ($k_i = i\Delta k, i = 1, M$ avec M typiquement de l'ordre de 100) par la méthode de Newton-Raphson (NR) et le détail ($i > M$) par itérations directes (Picard). Pour une résolution suffisante dans l'espace direct et l'espace réciproque, nous avons choisi un espacement dans l'espace réel $dr = 0.005D_1$ et un nombre de points $N = 4096$ pour $R = 5$ (les résultats obtenus avec $N = 8192$ sont pratiquement les mêmes). Le pas correspondant $dr = 0.001D_2$ est suffisamment fin pour la tabulation du potentiel effectif étudié en simulation.

Annexe B

Calcul du coefficient de diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire ont l'avantage d'inclure explicitement l'équation temporelle. L'étude de la dynamique du système au temps long peut se faire en calculant des grandeurs relatives à la mobilité des atomes et notamment le coefficient de diffusion. Il existe plusieurs voies qui peuvent être utilisées pour calculer le coefficient de diffusion. Nous allons utiliser ici, un modèle qui relie le coefficient de diffusion D à la fonction d'autocorrélation de vitesses.

La méthode direct de Helfand [106] que nous allons reproduire ici, présente un intérêt pédagogique car elle repose sur une démonstration simple et directe pouvant se généraliser à d'autres coefficients de transport.

Ici, on suppose que le comportement diffusionnel d'une particule dans le système est fourni par l'équation de diffusion à laquelle est supposée obéir la fonction de corrélation de Van Hove (équation 2.39). L'application de la loi de Fick stipule que le Laplacien de la fonction de corrélation $G(\vec{r}, t)$ est proportionnel à la vitesse de variation de $G(\vec{r}, t)$, le coefficient de proportionnalité étant le coefficient de diffusion D .

Ecrivons l'équation de diffusion dans le cas de la diffusion isotrope:

$$\frac{\partial G(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 G(\vec{r}, t) \quad (\text{B.1})$$

avec la condition initiale

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}). \quad (\text{B.2})$$

Il est plus facile de résoudre cette équation aux dérivées partielles dans l'espace réciproque

avec la transformée de Fourier spatiale de $G(\vec{r}, t)$ qui n'est rien d'autre que la fonction de diffusion intermédiaire (équation 2.40), et pour laquelle $F_s(\vec{k}, 0) = 1$. Puisque la transformée de Fourier de la relation (2.42) est

$$\frac{\partial F_s(\vec{k}, t)}{\partial t} = -q^2 . D . F_s(\vec{k}, t), \quad (\text{B.3})$$

on obtient immédiatement la solution

$$F_s(\vec{k}, t) = \exp(-q^2 . D . t). \quad (\text{B.4})$$

La représentation macroscopique tirée de la relation (2.44) est sous la forme

$$\lim_{k \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial k^2} \right) = -2Dt. \quad (\text{B.5})$$

Quant à la représentation microscopique, on l'obtient de la relation (2.40) par

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial k^2} \right) &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty 4\pi r^4 . G(\vec{r}, t) . dr \\ &= -\frac{1}{3} \langle r^2(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Exprimons le déplacement quadratique moyen d'une particule originellement située en $\mathbf{r}_0$, soit $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle$, que nous allons relier à la fonction d'utocorrélation des vitesses.

Le déplacement de la particule est

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_0^t \mathbf{v}(t') . dt' \quad (\text{B.7})$$

et le carré de l'écart du déplacement peut s'écrire sous la forme de l'intégrale double

$$(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 = \int_0^t \int_0^t \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') dt'' . dt' \quad (\text{B.8})$$

Après avoir calculé la moyenne d'ensemble, nous obtenons le déplacement quadratique moyen

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') \rangle dt'' dt' \quad (\text{B.9})$$

Pour simplifier la fonction de corrélation des vitesses, effectuons le changement de variables $t' = t'$ et $t'' = t' + \tau$. Si de plus, nous tenons compte de la stationnarité du processus stochastique et de la réversibilité du temps valable en mécanique classique, la fonction d'autocorrélation des vitesses s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') \rangle &= \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t' + \tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(-\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Ce changement de variables permet de transformer l'intégrale sous la forme

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle &= 2 \int_{\tau=0}^t \int_{t'=0}^{t-\tau} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle dt' d\tau \\ &= 2 \int_0^t (t - \tau) \cdot \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Le coefficient 2 dans l'expression ci-dessus provient de ce que τ varie de $-t$ à t , du fait de la réversibilité du temps. Si la fonction d'autocorrélation des vitesses s'amortit rapidement et si t est choisit suffisamment long, le déplacement quadratique moyen se réduit à

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} 2t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau \quad (\text{B.12})$$

et la représentation microscopique du processus devient

$$\lim_{k \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial k^2} \right) = -\frac{1}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = -\frac{2}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau \quad (\text{B.13})$$

En identifiant les représentations macroscopiques et microscopiques du processus de diffusion des relations (2.46 et 2.47) d'une part et (2.46 et 2.54) d'autres part, on aboutit finalement aux relations bien connues d'Albert Einstein basée sur le mouvement Brownien et celle basée sur l'autocorrélation des vitesses:

La formule d'Einstein s'écrit

$$D(t) = \frac{1}{6t} |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \quad (\text{B.14})$$

La relation d'autocorrélation des vitesses est:

$$D(t) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (\text{B.15})$$

Ces deux relations fournissent deux approches complémentaires pour estimer D lors des simulations de dynamique moléculaire: l'équation d'Einstein caractérise les éventuelles déviations du comportement dynamique; la fonction de corrélation des vitesses renseigne sur la dynamique à court terme, pour laquelle l'équation d'Einstein n'est pas définie.

Bibliographie

- [1] P. Bothorel, Bulletin de l'union des physiciens 720, 120 (1990)
- [2] J. Israelachvili, intermolecular and surface forces, Academic press, London (1991).
- [3] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, Acta Physicochim. (USSR) **14**, 633 (1941); E.J. Vervey and J.T.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam (1948).
- [4] R. J. Hunter , Foundations of Colloid Science, Oxford University Press (New York), (1987).
- [5] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Showalter , Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., (1989).
- [6] J. P. Hansen and I R Mac Donald, Theory of simple liquids, Academic press, London (1976).
- [7] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E.Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [8] M. P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University.
- [9] A. Z. Panagiotopoulos, Molec. Phys. **62**, 701(1987).
- [10] Alder, B. J.; T. E. Wainwright J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).
- [11] D. Frenkel and B. Smith, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, New York (2002).
- [12] E. Dickinson, Advances in Colloid and Interface Science **199**, 114 (2013).
- [13] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967); Phys. Rev. **165**, 201 (1967).

- [14] W. Götze, in Liquids, Freezing and Glass Transition, edited by J.-P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, North-Holland, Amsterdam, 287 (1991).
- [15] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann and E. Zaccarelli, Phys. Rev. E **63**, 011401 (2001).
- [16] K. Dawson, Current Opinion in Colloid and Interf. Sci **7**, 218 (2002).
- [17] Y.L Chen and K. S. Schweizer, J. Chem Phys. **120**, 7212 (2004).
- [18] E. Zaccarelli, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 323101 (2007).
- [19] G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **65**, 050802 (R) (2002) ; E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **66**, 041402 (2002).
- [20] D. Fennel Evans and H. Wennerström, The Colloidal Domain : Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, Wiley -VCH (1999).
- [21] K. Kawasaki. Kinetic equations and time correlation functions of critical fluctuations. Ann. Phys., **61**(1): 1,56 (1970).
- [22] J. Bergenholtz and M. Fuchs, Phys. Rev. E **59**, 5706 (1999) ; J. Phys. : Condens. Matter **11**, 10171 (1999).
- [23] G. Szamel and H. Löwen, Phys. Rev. A **44**, 8215 (1991).
- [24] P. N. Pussey, Colloidal suspension, in " liquid crytallisation et transition vitreuse", les Houches 1989, Ed. J. P. Hansen, D. Levesque et J. Zinn-Justin, Vol. II p. 763, North Holland (1991).
- [25] S. Amokrane, J. Chem. Phys. **108**, 7459 (1998).
- [26] Bouaskarne M., Amokrane S. et Regnaut C., J. Chem. Phys. **111**, 2151, (1999).
- [27] Ph. Germain, J.G. Malherbe and S. Amokrane, Phys Rev E **70**, 041409 (2004).
- [28] Ph. Germain and S. Amokrane, Phys Rev E **81**, 011407 (2010).
- [29] A. Louis, E Allahyarov, H. Lowen and R. Roth, Phys Rev E **65**, 061407 (2002).
- [30] Cinacchi et al. J. Chem. Phys. **127**, 214501 (2007).

- [31] Asakura S. et Oosawa F., J. Chem. Phys. **22**, 1255, (1954).
- [32] A. Vrij, Pure Appl. Chem. **48**, 471 (1976).
- [33] Biben T. et Hansen J. P., Phys. Rev. Lett. **66**, 2215, (1991).
- [34] Götzelmann B., Evans R. et Dietrich S., Phys. Rev. E **57**, 6785, (1998).
- [35] R. Fantoni, A. Santos, AndresJ. Chem. Phys. **140** , 244513 (2014).
- [36] C. Caccamo, Physica Report 274, 1 (1996).
- [37] Ornstein L. S., Zernike F. (1914) Proc. Acad. Sci. (Amsterdam) **17**,793.
- [38] J. K. Perkus et G.J. Yevick, Phys. Rev., **110**, 1 (1958).
- [39] Waisman E., Mol. Phys. **25**, 45, (1973).
- [40] Van Leeuwen J.M.J., Groenvelt J., De Boer J., Physica **25**, 792, (1959).
- [41] F. Lado Phys. Lett. A **89**, 196, (1982)., F. Lado, S.M Foiles and N. W Ashcroft, Phys. Rev. An**28**, 2374 (1983).
- [42] A. Malijevski and S. Labik, Molec. Phys. **60**, 663 (1987) ; S. Labik and A. Malijevski, Molec. Phys. **67**, 431 (1989).
- [43] Y. Rosenfeld et Ashcroft N. W., Phys. Rev. A **20**, 1208, (1979).; Y. Rosenfeld J. Chem Phys. **98**, 8126 (1993).
- [44] W. G. Mc Millan et J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **10**, 629, (1945).
- [45] Hill T. L., Statistical Mechanics, (New York : Dover Publications) (1987).
- [46] M. J. Gillan, Mol. Phys. **38**, 1781 (1979).
- [47] S. Labik, A. Malijevski and P. Vonka, Molec. Phys. **56**, 709 (1985).
- [48] R. J. Baxter, J. Chem. Phys. **48**, 2770, (1968).
- [49] F. Tchangnwa Nya, A. Ayadim, Ph. Germain and S. Amokrane, J. Phys. Condens. Matters **24**, 325106, (2012).
- [50] D. Duh and A. Haymet, J. Chem. Phys. **103**, 2625, (1995); D. Duh and D. Henderson, J. Chem. Phys. **104**, 6742.

- [51] A. Ayadim, M. Oettel and S. Amokrane, J. Phys. : Condens. Matter **21** No 11 115103, (2009).
- [52] S. Amokrane, A. Ayadim and J.-G. Malherbe, J. Chem. Phys. **123**, 174508 (2005)
- [53] G. Zerah, J. of Comp. Physics **61**, 280, (1985).
- [54] S. Labik, A. Malijevsky et P. Vonka, Mol. Phys. **56**, 709, (1985).
- [55] J.Clément-Cottuz, S. Amokrane and C. Regnaut, Phys. Rev. E **51**, 1692 (2000); Clément-Cottuz J. Thèse de doctorat Université Paris 12, France, (1999).
- [56] Ichiye T et Hamey A. D. J., J. Chem. Phys. **89**, 4315, (1988).
- [57] Gazzillo D., Molec. Phys., **84**, 303, (1995).
- [58] Kinoshita M. et Harada M., Molec. Phys. **65**, 599, (1988).
- [59] M. Fixman. Viscosity of critical mixtures. J. Chem. Phys., **36**, 310, (1962).
- [60] W. Kob. Slow relaxation and non-equilibrium dynamics in condensed matter, volume LXXVII of Les Houches Summer School. North-Holland / Amsterdam, (2002).
- [61] Pusey and W. van Megen, Phys. Rev. Lett. **59**, 2083 (1987).
- [62] E. Leutheusser. Phys. Rev. A, **29**, (1984).
- [63] H. Mori. Prog. Theor. Phys., **33**, 423, (1965).
- [64] R. Zwanzig. Nonequilibrium statistical mechanics. Oxford University Press, (2001).
- [65] G. Nägele, J. Bergenholtz and J. K. G. Dhont, J. Chem. Phys. **110**, 7037 (1999).
- [66] G. Foffi, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia and Th. Voigtmann, Phys. Rev. E **69**, 011505 (2004)
- [67] Ph. Germain and S. Amokrane, Phys. Rev. E **76**, 031401 (2007).
- [68] R.M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods Cambridge, University Pres (2004).
- [69] D. Marx and J. Hutter, Ab initio Molecular Dynamics, Basic theory and advanced methods, Cambridge University Pres (2009).

- [70] T. Gleim, W. Kob, and K. Binder, Phys. Rev. Lett. **81**, 4404 (1998).
- [71] A. M. Puertas, M. Fuchs and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. **88**, 098301 (2002). Phys. Rev. E **67**, 031406 (2003).
- [72] W. Gotze and Th. Voigtmann, Phys. Rev. E **67** 021502 (2003).
- [73] E. Zaccarelli, S. V. Buldyrev, E. La Nave, A. J. Moreno, I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. rev. Lett. **94** 218301 (2005).
- [74] C.R. Iacovella, Glotzer group. Depts of Chemical Engineering, Materials Science and Engineering, Macromolecular Science, and Physics, University of Michigan (2007) (<http://matdl.org/repository/view/matdl:679>).
- [75] E. Zaccarelli, G Foffi, K. A. Dawson, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **63**, 031501 (2001).
- [76] M. Laurati, G. Petekidis, N. Koumakis, F. Cardianux, A. B. Scofield, J. M. Brader, M. Fuchs and S. U. Egelhaaf, J. Chem. Phys. **130**, 134907 (2009).
- [77] H. A. Kramers, Physica A **7**, 284 (1940).
- [78] A. Puertas and G. Odriozola J. Phys. Chem. B **111** 5564 (2007).
- [79] I. Saika-Voivod, E. Zaccarelli, F. Sciortino, S. V. Buldyrev, and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **70**, 041401 (2004).
- [80] X.J. Cao, H.Z. Cummins, J.F. Morris : Journal of Colloid and Interface Science **368**, 86 (2012).
- [81] F. H. Stillinger, Adv. Chem. Phys. **31**, 1 (1975).
- [82] F. W. Starr, J. K. Nielsen, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **62**, 579 (2000).
- [83] G. Foffi and F. Sciortino, Phys Rev E **74** 050401 (R) (2006).
- [84] G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino and P. Tartaglia, Phys. Rev. Lett. **94**, 078301 (2005).
- [85] M. Noro and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **113**, 2941 (2000).
- [86] Ph. Germain and S. Amokrane Phys. Rev. Lett. **102**, 058301 (2009).

- [87] Ph. Germain, J. Chem. Phys **133**, 044905 (2010).
- [88] J. Bergenholtz, W.C.K. Poon and M. Fuchs, Langmuir **19**, 4493 (2003); B Ahlstrom and J Bergenholtz, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 036102 (2007).
- [89] S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K. S. Schweizer, and C. F. Zukoski, J. Chem. Phys. **116**, 2201 (2002); S.A. Shah, Y.-L. Chen, K. S. Schweizer, and F. C. Zukoski, *ibid.* **119**, 8747 (2003).
- [90] F. Cardinaux, T. Gibaud, A. Stradner, and Peter Schurtenberger, Phys. Rev. Lett. **99**, 118301 (2007).
- [91] B. Ruzicka, L. Zulian, R. Angelini, M. Sztucki, A. Moussa, and G. Ruocco, Phys. Rev. E **77**, 020402 (R) (2008).
- [92] Y. Hennequin, M. Pollard, and J. S. van Duijneveldt, J. Chem. Phys. **120**, 1097 (2004).
- [93] X.J. Cao, H.Z. Cummins, J.F. Morris : Journal of Colloid and Interface Science **368** , **86** (2012).
- [94] M. Dijkstra M., R. van Roij et R. Evans , Phys. Rev. E **59**, 5744, (2000).
- [95] J.G. Malherbe, Thèse Université Paris 12 (2000), J.G. Malherbe and S. Amokrane, Molec. Phys. **99**, 355 (2001).
- [96] S. Amokrane and J.-G. Malherbe, J. Phys. : Condens. Matter **13**, 7199 (2001).
- [97] A. Ayadim, J.-G. Malherbe and S. Amokrane, J. Chem. Phys. **122**, 234908 (2005).
- [98] Dickman R., Attard P. et Simonian V., J. Chem. Phys. **107**, 205, (1997).
- [99] M. H. G. M Penders, Vrij A., Physica 1 **173**, 532, 1991.
- [100] A. Jamnik, J. Chem. Phys. **105**, 10511 (1996).
- [101] SM Klein; VN Manoharan, DJ Pine et F. Lange Colloid and Polym. Sci. **282**, 7 (2003).
- [102] C. N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgaier, and D. Richter, Phys. Rev. Lett. **80**, 4450 (1998).
- [103] K. N. Pham et al. Science **296**, 104 (2002); K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, P. N. Pusey and W. C. K. Poon ; Phys. Rev. E **69**, 011503 (2004).

- [104] Grant M. C. et Russel W. B., Phys. Rev. E **47**, 2606, (1993).
- [105] M. H. G. Duits , R. P. May , A. Vrij , C. G. De Kruif Langmuir, (1991). 7 (1), pp 62-68
- [106] E. Helfand, Phys. Fluids. **4**, 681 (1961).

Liste des figures

2.1	Application de conditions périodiques à la boîte de simulation (en gris) et aux particules (cercles) qu'elle contient. Les flèches montrent les interactions de la particule grise avec les autres particules compte tenu de l'utilisation de la convention de l'image la plus proche et le rayon de courbure R_c	25
2.2	Potentiel de Lennard-Jones.	28
2.3	Energies cinétique, potentielle et totale, par particule, en fonction du nombre de blocs de pas de temps N_{time} (1 bloc= 1000 pas). Illustrations des deux régimes: équilibration et accumulation. L'épaisseur des traits donne une idée des fluctuations des énergies.	30
2.4	Illustration d'une fonction de distribution radiale d'un fluide de Lennard-Jones: $T^*=1.0$ et $\rho^* = 0.6$, pour une simulation de 200000 pas de temps.	31
2.5	Déplacement quadratique moyen en fonction du temps (en unités réduites) pour un fluide de Lennard-Jones.	33
2.6	Fonction d'auto-corrélation des vitesses en fonction du temps (en unités réduites) pour un fluide de Lennard-Jones.	34
2.7	Déplacement quadratique moyen (MSD) du fluide de Lennard-Jones, extrait des travaux de Iacovella. Les paramètres sont: $\rho^* = 0.85$, $N = 1000$, $T^* = 2.0$, $\sigma^* = 1$ et $\varepsilon^* = 1.0$	35
2.8	Déplacement quadratique moyen (MSD) du fluide de Lennard-Jones, obtenu dans ce travail, avec $\rho^* = 0.84$, $T^* = 2.0$, $\varepsilon^* = 1.0$ et pour un nombre de particules $N = 1024$	35
3.1	Potentiel sans barrière $V(r)$ définie dans l'équation (3.1) pour $\varepsilon^* = 2$, $\delta^* = 0.15$	40
3.2	Fonction de distribution radiale pour le potentiel d'interaction $V(r)$ définie dans l'équation 3.1 pour $\varepsilon^* = 3$, $\delta = 0.05$ et $\rho^* = 0.8$. Points: simulation; Ligne continue: RHNC. L'insert montre la région du pic de $g(r)$ (les symboles sont les mêmes que précédemment).	42

3.3	Lignes de transition de phases à l'équilibre dans le plan (ρ^*, ε^*) pour $\delta = 0.05$. Cercles: transition fluide-solide. Losanges: transition fluide-fluide. La ligne horizontale est une estimation en raison de la non convergence de RHNC près du point critique. Noter que dans la définition de $V(r)$ dans l'équation (3.1), ε^* n'est pas strictement équivalent à l'inverse de la température.	43
3.4	Potentiel oscillatoire $V(r)$ définie dans l'équation (3.4) pour $\varepsilon^* = 2.23$, $\delta^* = 0.1$ et $\alpha = 0, 0.5, 1, 2$ (par amplitude croissante de la barrière).	44
3.5	Variation du coefficient de diffusion réduit $\mathcal{D}(\tau)/D_0$ défini à partir du MSD (équation (2.53) - ligne continue), et la fonction d'autocorrélation des vitesses (équation (2.56) - pointillés), pour $\varepsilon^* = 3$, $\delta^* = 0.05$, et pour $\rho^* = 0.4, 0.6$, et 0.8 (de haut en bas).	47
3.6	$\mathcal{D}(\tau)/D_0$ défini à partir de MSD pour $\varepsilon^* = 1.77$, $\delta = 0.1$, et $\rho^* = 0.6$ avec différentes tailles de système. Ligne continue: $N = 2000$, Tirets: $N = 1024$, et les points: $N = 432$. L'insert montre le potentiel d'interaction pour les mêmes valeurs de ε^* et δ^*	48
3.7	Variation du coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour $\delta^* = 0.05$ (trait plein), $\delta^* = 0.1$ (tirets), $\delta^* = 0.15$ (points). Les seconds coefficients du viriel de l'équation (3.2) sont (de haut en bas): $b^{(2)} = 0.229, 0.037$ (tirets pour plus de densités), $-0.133, -2.48$. La ligne en tirets-longes tirets-courts correspond au potentiel purement répulsif. D/D_0 a été calculé à partir de l'équation (2.51). Inset: D/D_0 calculé pour la même valeur $b^{(2)} = 0.037$, $\delta = 0.05$ pour $V(r)$, est calculé à partir des équations (3.1) en (trait plein) et potentiel à double puits (voir eq. 3.5) en tirets-longes tirets-courts.	49
3.8	Potentiel $V_2(x)$ définie dans l'équation (3.6) pour $B^{(2)} = -0.132$. Ligne continue: $\varepsilon^* = 3$ et $\Delta = 0.05$; Pointillés: $\varepsilon^* = 1.7922$ et $\Delta = 0.15$, $\zeta = 1$	51
3.9	Coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour le potentiel oscillatoire avec $\alpha = 1$, pour $b^{(2)} = 0.229, 0.037, -0.133$. Les valeurs de δ^* et le sens des lignes sont les mêmes que dans la figure 3.7.	52
3.10	Coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de la densité réduite ρ^* pour différentes hauteur de la barrière de répulsion. Tirets-courts tirets-longes: potentiel purement répulsif. Autres courbes: $V(r)$ de l'équation (3.4) avec $\varepsilon^* = 2.23$ et $\delta^* = 0.1$. De haut en bas: $\alpha = 0, 0.5, 1, 2$. Inset: Potentiel oscillatoire pour les mêmes valeurs de ε^* et ρ^*	53

3.11	Fonction de la distribution radiale $g(r)$ pour différentes hauteurs de la barrière pour une densité $\rho^* = 0.6$. Inset: zoom sur le creux de $g(r)$ pour $\alpha=0.5$; 1; 2 du haut vers le bas.	54
3.12	temps de vie moyen des liaisons τ calculé avec $d = 1.15\sigma$. De haut en bas, $b^{(2)} = -2.48, -0.133, 0.229$. Pour chaque $b^{(2)}$, les lignes correspondent au même δ^* comme dans la figure 3.7. Inset: zoom pour $b^{(2)} = 0.229$	56
3.13	τ "naïf " en fonction de ρ pour $\delta^* = 0.05, 0.1, 0.15$ (mêmes symboles que dans la figure 3.7 et $b^{(2)} = 0.229$ (ensemble inférieur), et $b^{(2)} = 0.037$ (ensemble supérieur). τ est calculé pour la distance de liaison $d = (1 + \delta^*)\sigma$	57
3.14	Durée de vie moyenne des liaisons en fonction de la hauteur de la barrière. $\varepsilon^* = 2.23, \delta^* = 0.1$. La distance de séparation des liaisons correspond à la partie supérieur de la barrière. Les densités sont: $\rho^* = 0.4$ (cercles), 0.6 (carrés), 0.8 (triangles). Les symboles pleins correspondent au potentiel de même $b^{(2)}$ comme le potentiel sans barrière (premiers points, $\alpha = 0$).	58
3.15	Coefficient de diffusion réduit pour le modèle sans puits eq. (3.7). Pour comparaison, les valeurs pour le potentiel purement répulsif , ainsi que le potentiel oscillatoire (avec $\alpha = 1$, et $b^{(2)} = 0.037$) sont aussi présentées. De haut en bas: potentiel répulsif, potentiel sans puits eq. 3.7, et potentiel oscillatoire ($\delta^* = 0.05, 0.1$ et 0.15). En insert, les deux derniers potentiels pour $\delta^* = 0.1$	60
4.1	Système semi-grand canonique: un mélange binaire de particules soluté-solvant dans une boîte de volume V en contact avec un reservoir de solvant au potentiel chimique μ_1 à la température T	66
4.2	Potentiels effectifs en fonction de la distance en unité de soluté, pour un mélange de sphères dures. Rapport de taille $R = 5$, densités en solvant $\rho_1^*=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8$ de haut en bas, au minimum du puits.	69
4.3	Evolution du potentiel induit avec la densité en solvant pour le potentiel de Yukawa répulsif avec $\varepsilon_{12}^* = 4.5, R = 5$ et $\lambda_{12}^* = 30$. $\rho_1^* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ de haut en bas, au minimum du puits.	70
4.4	Evolution du potentiel induit avec la densité en solvant pour le potentiel de Yukawa attractif avec $\varepsilon_{12}^* = -4.5, R = 5$ et $\lambda_{12}^* = 30$. $\rho^* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, de bas en haut au niveau de la première barrière.	71

4.5	Potentiels induits pour $R = 5$ et $\rho_1^* = 0.6$. De haut en bas au voisinage du minimum: Yukawa attractif ($\varepsilon_{12}^* = -4.5, \lambda_{12}^* = 30$), sphères dures ($\varepsilon_{12}^* = 0$) et Yukawa répulsif: ($\varepsilon_{12}^* = 4.5, \lambda_{12}^* = 30$). Potentiel direct V_{22} en pointillés, pour référence.	72
4.6	Rôle de l'intensité et de la portée pour le potentiel de Yukawa répulsif pour $R = 5; \rho_1^* = 0.6$. (a): Portée fixée $\lambda_{12}^* = 30$ et $\varepsilon_{12}^* = 4.5, 9, 12$ du haut vers le bas (au minimum de ϕ^{eff}) (b): Intensité fixée $\varepsilon_{12}^* = 4.5$ et $\lambda_{12}^* = 100, 60, 30$ du haut vers le bas.	73
	(a)	73
	(b)	73
4.7	Rôle de l'intensité et de la portée pour le potentiel de Yukawa attractif pour $R = 5; \rho_1^* = 0.6$. (a): Portée fixée $\lambda_{12}^* = 30$ et $\varepsilon_{12}^* = -4.5, -9, -12$ du bas vers le haut (près du contact). (b): Intensité fixée $\varepsilon_{12}^* = -4.5$ et $\lambda_{12}^* = 100, 60, 30$ du bas vers le haut (au minimum de ϕ^{eff}).	74
	(a)	74
	(b)	74
4.8	Variation du potentiel effectif obtenue pour le mélange de sphères dures pour $\rho_1^* = 0.6$. Choix des intervalles de liaisons considérés pour différents temps de vie.	78
4.9	Variation du coefficient de diffusion réduit D_0/D en fonction de la densité ρ^* , pour une densité des petites $\rho_1^* = 0.6$	79
4.10	Lignes de transition de non ergodicité du fluide effectif déterminées par dynamique moléculaire . Pointillés: Yukawa répulsif. Tirets: sphères dures. Lignes: Yukawa attractif. Tirets point: MCT, sphères dures. Les ronds pleins, sans lignes montrent quelques seuils pour $\varepsilon_{12}^* = 12$	80
4.11	Lignes de transition de non ergodicité du fluide effectif par la théorie MCT. De gauche à droite Yukawa répulsif, sphères dures, Yukawa attractif, sphères dures par DM.	81

Liste des tableaux

4.1	Coefficient de diffusion réduit D/D_0 pour un potentiel effectif dans un mélange binaire (voir potentiel figure 4.6 (a)).	75
4.2	Différentes définitions de la durée de vie des liaisons. Le potentiel effectif est celui pour un mélange de sphères dures, avec $\rho_1^* = 0.6$ et $D_2/D_1 = 5$	77

Introduction (English)

To begin with, we shall borrow Professor Bothorel's introduction of his communication to the *bulletin de l'union des physiciens* entitled "the colloidal particle, a molecular model for studying the states of matter" : One of the greatest periods known by the world of physics was the progress towards the infinitely small. The idea of atoms and molecules became widespread and more and more accurate, thanks to improved instruments and new theories. During the past forty years, physicists and chemists took the opposite route: they try to understand how these elementary components organize in such a way as to give rise to the various states of matter as we observed them at our scale."

Following Professor Bothorel, we recall that after the early work in the 19th century on Coulomb forces between charged or polar particles, and the development of quantum mechanics, the variety of interaction forces between atoms or molecules grew up progressively during the 20th century. With this period, we may associate names as London, Van der Waals, etc. [2]. Besides the study of the states of matter in which the relevant scale is the atomic one, the community of the chemistry and physics of condensed matter also considered situations in which the elementary components involve supramolecular objects, such as in colloidal dispersions. The description of the effective interactions between such assemblies comprising millions of atoms is based on more phenomenological considerations. One considers then models of the interactions having the characteristic range and strength estimated from the available knowledge on their structure. This domain is associated with specific approaches whose archetype is the DLVO [3] theory, that is well documented in classical textbooks on colloids [2]-[4, 5].

The definition of the interaction force between the components of matter is the first step, that one feeds in the equations of motion so as to determine their consequences on macroscopic properties. For the systems usually dealt with in thermodynamics, one has to consider a number of components of the order of Avogadro's number. The value of the macroscopic quantities is fixed by a small number of state variables but it reflects then

the average on an at least as huge number of microscopic states. One may date back to Boltzmann's work the birth of statistical thermodynamics that tackles the question of the link between the organization of the components at the microscopic scale and the properties observed at the macroscopic one.

The early studies based on this statistical mechanics first used analytical methods. For realistic models however, they enable quantitative predictions only at the cost of approximations that limit usually their accuracy. The state of the art in this domain is summarized in several textbooks such as the one by Hansen and Mac Donald [6].

The development of powerful computers in the mid sixties enabled a second approach consisting in simulating the systems of interacting particles by a small but representative sample, using appropriate boundary conditions. These simulation methods combined with the tools of statistical mechanics make possible the determination of the structure phase transitions, transport properties, etc. for a given model of the interactions, that is from purely microscopic information.

Provided that they are performed with care, these "numerical experiment" provide the exact results for the microscopic model that is considered. Comparing this result with real experiments allows to decide if the model needs to be improved. These numerical simulations became very useful since they may replace the real experiments when it is too costly for exploring rapidly the space of physical parameters or even impossible in some domains of this space, such as in extreme thermodynamic conditions. To be implemented, these simulations require sufficient computing resources. Initially limited to a small number of academic research institutions equipped with supercomputers, they are becoming more and more widespread. "Realistic" simulations are nowadays possible, on workstations whose price lowers continuously.

In the large family of molecular simulation methods, Monte Carlo simulations appeared first, following Metropolis's work [7] in 1953. For equilibrium properties, this method provides the statistical average on configurations sampled according to the probability of microscopic states. This purely statistical method is well suited to equilibrium properties [8], the phase transitions in its recent developments [9], for example.

The Monte Carlo method is not appropriate for the dynamical aspects. An alternative was then proposed by Alder et Wainwright (1957) [10] : the numerical simulation of the dynamics (MD). By integration of the equations of motion using finite differences on a time step δt this technique, allows to follow the time evolution and hence to perform time averages. Starting from initial positions and velocities this method is deterministic and in principle time reversible. However, besides the great sensitivity to the initial conditions, the MD

algorithms are usually time irreversible due to numerical precision and finite time steps. It is also problematic for systems involving widely different time scales, such as colloids.

Other methods more suited to mesoscopic scales such as *dissipative particle*, *brownian*, *stokesian* dynamics or *smart Monte Carlo*, etc.[11], have been developped. They are well adapted to polymeric systems, charged colloids or particle transport - see the recent review by Dickinson [12]. These useful methods are however less convenient for our purpose which is to focus on the role of the interactions between the colloids and not to obtain a realistic description of specific solvent effects. If we are not interested in the short time dynamics, the molecular dynamics using the effective potentials is sufficient and simpler to implement. The Newtons law are integrated usually with the Verlet [13] algorithm.

MD simulation can then be used to study the role of specific features of the interactions, in particular its slowing down near the glass transition [14], or gelation in colloidal systems[15]. In this work, using a code developed to this end in our group, we shall try to extract in the effective fluid approach informations on the influence of the characteristics of the components (geometry, interactions,...), on the diffusion coefficient and a less often considered quantity, the lifetime of particle pairs.

We shall consider colloidal dispersions, that are a homogeneous phase of particles with sizes ranging from a few nanometers to microns, dispersed in a suspending medium [2]-[4]-[5]. These macroparticles are however sufficiently small to undergo Brownian mouvement Brownian motion due to "collisions" with the solvent particles. We shall consider more specifically colloidal mixtures. Besides the molecular suspending medium, these mixtures are formed by particles that differ considerably in size, mass or interactions. This gives rise to several time and length scales and accordingly to a wide variety of equilibrium phase transitions and dynamic properties, among which various kinds of arrested states that have been the subject of intensive studies in recent years [15, 16, 17, 18, 19]). More precisely we shall be interested in colloids with very short-range effective interactions, as sterically stabilized colloids or charged ones, with suc a short screening length that they (nearly) behave as hard spheres.

The colloidal domain[20] has been the subject of numerous theoretical and experimental work. We are interested here in the "gels" whose practical importance is obvious even in everyday life. Our discussion will be restricted here to the physical (or reversible) gels, excluding thus the case of strong potential leading to the formation of chemical bonds between the particles [18]. The process of gelation in colloids has been investigated theoretically since the late nineties in the framework of the mode coupling theory (MCT) [14]-[21] starting from

the model of hard particles with residual interactions[22]. This was followed by numerous studies based on the extension to brownian particles of the theoretical framework originally developed for atomic or molecular glasses [14]-[23, 24].

It followed from all these studies a physical interpretation of gellation as the consequence of the slowing down of the dynamics at low density by the formation of long-lived "bonds", dues short-range attractions between the colloidal particles [16]-[18]. This interpretation raises however fundamental questions. The idea of bond formation has actually more the status of a paradigm than that of a concept with a precise microscopic meaning. This interpretation is indeed drawn from very simple models of the interactions effectives, as, for example, the square well potential, and from correlations observed in some situations between dynamics slowing down and the interaction strength as measured by the second virial coefficient. Several studies in our laboratory [25, 26, 27, 28] and in other groups (see for example the references in [29, 30]) actually underlined the limitations of such gross representations, remote from the true complexity complexity of the effective interactions, for instance those related to the asymmetry in size and interactions between the components of the dispersion.

This large asymmetry makes difficult the treatment of all the particles in the mixture at the same level, both for the theoretical methods and the simulation. For this reason, the dispersions are studied in the framework of the effective fluid approach, in which the solutes form a one component fluid of particles interacting through an effective potential that represents the suspending medium (solvent). The solvent is taken into account only through the indirect interaction, or potential of mean force that it induces between the solute particles . The designation of "solvent" must be understood, for mixtures of two different colloidal species, for example a colloid-polymer mixture, as corresponding to the smaller particles, the molecular solvent playing no explicit role. This model [31, 32] outlined the importance of the depletion potential, largely investigated later in the context of the binary mixture of asymmetric hard-spheres (see [33, 34] and for more recent work [35]). The dispersion is then entirely characterized by the size ratio and the packing fraction of small and big spheres. This very simple model in which the fundamental interaction parameter is the size ratio, suffices usually for analyzing the structural data, from small angle scattering for instance. However, small departures from the hard-sphere interactions can have important consequences on other equilibrium properties as the phase transitions[27]. One expects thus to hold also for the dynamical properties.

In this work we are particularly interested on the role of specific interactions in colloids

for properties such as the diffusion coefficient or the bond lifetime on which relies the present interpretation of the phenomenon of gelation. We begin this dissertation by briefly recalling in chapter II a few elements of statistical physics [6] that are required for computing the structural and thermodynamic properties of one-component fluids and mixtures [36] : the Ornstein Zernike equations (EOZ) [37] and their usual closures : Percus-Yevick [38] approximation, mean spherical approximation [39] (MSA), Hypernetted Chain (HNC) [40] and its "reference" (RHNC) [41] version with hard spheres bridge functions from the work of Labik et al. [42] or those from Rosenfeld's fonctionnal [43]. A computer code for the MD simulation has been developed pour studying the specific properties we are interested in, including the bond lifetime, not implemented in the available codes. The code has been validated by comparison with literature data for the Lennard-Jones potential. Some structural data computed from the integral equations were also compared with the results of the MD simulation. Finally, we present the main quantities (diffusion coefficient and bond lifetime) that will be used later to discuss the interpretation of gellation.

In Chapter III, we will consider the dynamical aspects related to short-range potentials, starting from models having the characteristics expected from the effective fluid approach. To study some generic features of the interactions having a possible effect on the dynamics, we present mostly two models. First, a purely attractive short-range potential beyond the well minimum. Its repulsive part is fixed, while the attractive one can be modulated in amplitude and width. Next, we consider a model presenting also, after the well, a repulsive barrier with adjustable amplitude. The diffusion coefficient D and the bond lifetime τ are used as indicators of the effect of this short-range structure on the dynamics. The variation of these quantities with the reduced density ρ^* will be discussed as well as the question of universal behaviour governed by the second virial coefficient $B^{(2)}$ and the combination of repulsive and attractive contributions. These analyses will raise questions on the universality of the dynamics and the interpretation of dynamics slowing down in low density colloids and of gellation by the formation of long-lived bonds.

In chapter IV, we present a study by MD of asymmetric mixtures, in the effective fluid approach, the effective potentials being computed from the RHNC integral equations, in which the group has accumulated experience for several years. The direct simulation of such mixtures is indeed limited to certain domains of concentrations and size ratios. We shall investigate in particular the role of the "solvent" density on the diffusion coefficient and the bond lifetime, as well as that of the range and the strength of the solvent-solute interactions whose importance has been evidenced clearly on the phase transition lines at

equilibrium. A comparison with the predictions of the MCT will also be presented.

The main results will be summarized in the concluding chapter, underlining the potential of molecular dynamics simulations in the study of the influence on the slowing down of the dynamics of some characteristics of the effective interaction potential in colloidal suspensions. This analysis will show some directions for future work.

Conclusion (English)

In this work we were interested in the role of certain characteristics of the effective interaction potentials in colloids on properties such as the diffusion coefficient or the bond lifetime. These quantities are those on which relies the present interpretation of the dynamics slowing down leading in particular to the phenomenon of gelation at low density. The theoretical framework was the effective fluid approach because of the difficulties in the direct treatment of mixtures of particles that different greatly in size. In this approach, the solutes form a one-component fluid of particles interacting through an effective potential induced by the solvent in addition to their direct interaction. After presenting and validating the methods used, short-range potentials have been studied by molecular dynamics, starting from phenomenological models having the characteristics expected in uncharged colloids or in charged ones with very short screening length. In order to study some generic aspects of these interactions, two models were considered: a standard one with a repulsive core followed by an attractive short-range tail beyond the well minimum, and a second well presenting also, after the well, a repulsive barrier. Different ad-hoc models were also considered to test specific features of the potentials or the combination of repulsive and attractive contributions on the dynamics.

This study has shown for standard models, without barriers a universal of the dynamics determined by the second virial coefficient. This holds both for the diffusivity and the bond lifetime provided that a common bonding length is used when comparing different potentials. However, the bond lifetime shows a weak dependence on density, in contrast with the diffusion coefficient. For the potentials with barriers, the diffusivity is clearly lower at fixed $B^{(2)}$, in comparison with the former case. It depends also on other characteristics such as the ratio of the well and barrier amplitudes. The effect of the barrier reinforces both the bonding in the well and the steric effect at a separation larger than the core diameter. Doubling its height increases the lifetime almost by an order of magnitude. Furthermore, τ is nearly independent of the density in contrast with D . For the standard potentials and even more for those with barriers, these different behaviours of diffusivity and bond lifetime shows the limits of a literal interpretation of the slowing down of the dynamics by the formation of

long-lived bonds between particle pairs. More likely it is a complex phenomenon possibly involving also the repulsive forces and collective effects beyond the two-body terms.

In order to go beyond the phenomenological models, we considered in the last chapter the effective potentials computed from the RHNC integral equations for asymmetric binary mixtures. Their impact on the dynamics was then studied by simulation. The hard-sphere mixture was considered first. The very simple model, suited for example to colloids sterically stabilized by densely packed surface layers, present however a quite rich behavior since the effective potential presents a short-range structure due to the solvent hard core. The complexity of the dynamics arising from the oscillatory nature of the potential is then illustrated by the behaviour of the number of pairs, depending on the bonding range being considered. This again shows that the idea of bonding cannot have the same meaning than the one attributed to "short-range attractions". Accordingly, bonds cannot be invoked right away for explaining dynamics slowing down in asymmetric binary mixtures.

The influence on the dynamics of residual interactions whose importance for static properties is well known was next investigated from the attractive Yukawa potential, often used to model an attractive interaction arising from the overlap of the surface layers of the solutes and the repulsive Yukawa one, possibly modeling Coulomb interactions with very short screening length. We then showed the importance of such residual interactions on the non-ergodicity transition lines.

Besides their interest for understanding the dynamics in complex systems, these observations might have a practical impact. They indeed suggest the possibility to control the extent of the non-ergodicity domain for specific applications. To this end, more realistic models should be necessary for being closer to the conditions in which these state with slow dynamics are useful. A more detailed understanding of the microscopic mechanisms should then be useful. The analysis of the situations in which the slowing down of the dynamics involves both components of the mixture, with the required methodological developments, are finally possible continuations of the work presented in this dissertation.