

Introduction

Le comportement thermodynamique d'un échantillon quelconque de la matière, qui se trouve en état d'équilibre ou en état hors équilibre [1,2], dépend de la structure des composants qui le constituent ainsi que des interactions correspondantes. Plusieurs facteurs jouent des rôles déterminants dans l'étude mécano-statistique de la matière. Pour la majorité des substances qui présentent un intérêt en sciences physiques, biologiques ou autres, ces structures et ces interactions sont compliquées; ainsi ces substances sont classées comme des systèmes physiques complexes. Les fluides chargés, en particulier les colloïdes chargés forment une catégorie importante de systèmes physiques complexes. Les suspensions colloïdales sont des systèmes multi-composants formés de particules mésoscopiques (colloïde) et autres microscopiques suspendues dans un solvant moléculaire [3,4]. La taille des colloïdes peut varier dans l'intervalle étendue de plusieurs nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Ces particules peuvent posséder plusieurs formes. En raison des chocs avec le solvant, ces macroparticules continuent à subir le mouvement Brownien [5]. Comme les colloïdes présentent des dimensions qui sont à la fois plus grandes que celles des molécules et plus petites que celles des objets macroscopiques, ces systèmes possèdent des propriétés thermodynamiques, rhéologiques et optiques particulières. Sur la figure 1 nous donnons le spectre des diamètres qui donne l'ordre de grandeur de diverses particules en suspension y compris les colloïdes.

Il n'existe pas de définition exacte des colloïdes, le mot colloïde a été proposé pour la première fois par Thomas Graham (1805-1869) et ceci pour désigner des substances qui ne diffusent pas à travers une membrane semi-pénétrable à cause de leurs constituants géants.

Les colloïdes existent dans tous les aspects de la vie. En biologie [6,7], les globules rouges, les bactéries, les virus sont des systèmes qui appartiennent au régime colloïdal. Ils sont présents dans l'industrie (peinture, encre), dans l'alimentation (mayonnaise, beurre, caséine du lait) et dans l'industrie pharmaceutique. La figure 2 montre quelques formes typiques de particules colloïdales, ces dernières peuvent être de symétrie sphérique, linéaires, sous forme d'étoiles ou à interaction stérique. La taille, la forme, la composition et la richesse des interactions entre particules colloïdales a fait de cette catégorie de systèmes chargés un

choix privilégié pour physiciens, chimistes et biologistes afin d'appliquer les connaissances. Ces systèmes représentent aussi un sujet de très grand intérêt pour l'expérience [8] et la simulation numérique [4, 9-11].

Du point de vue expérimental, les colloïdes sont plus volontiers étudiés que les autres systèmes, ceci revient évidemment au fait qu'ils soient facilement mis en évidence dans les laboratoires (grande taille, temps de relaxation large). L'expérience nous fournit suffisamment d'informations sur ces macroions dont le comportement en partie n'a pas encore été suffisamment expliqué théoriquement. A titre d'exemple, dans une suspension colloïdale chargée diluée, le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales peut être altéré et passer d'une interaction répulsive mole de longue portée à une interaction entre cœurs durs et vis versa en ajustant la quantité du sel ajouté ou en ionisant le solvant [12- 17].

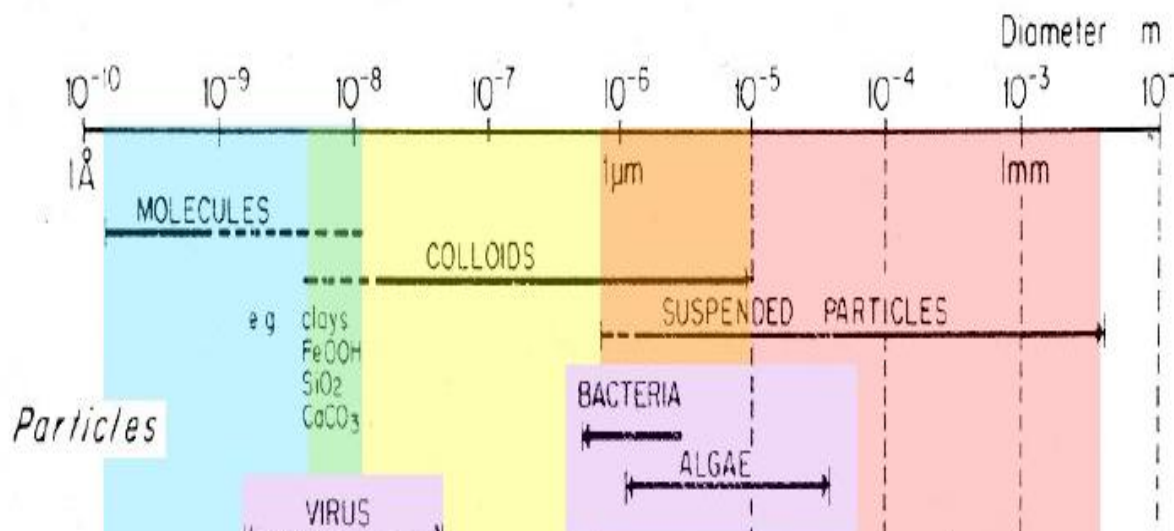


Fig 1. Spectre de diamètre donnant l'ordre de grandeur de plusieurs particules y compris les colloïdes. Graphe extrait de l'article de W. Stumm [18]

L'étude théorique et expérimentale de systèmes qui appartiennent au vaste régime colloïdal est très importante. En effet la comparaison des prédictions théoriques avec les résultats expérimentaux fournit des informations sur les interactions et la distribution des particules dans l'espace. A titre d'exemple, la comparaison des mesures expérimentales des facteurs de structure avec ceux calculées théoriquement, permet une meilleure compréhension de l'effet des agents physico-chimiques (effets de la densité des colloïdes, sels, pH) qui

gouvernent les processus de cristallisation de protéines globulaires, appartenant au régime colloïdal, telle que l'urate oxydase¹ [19,20], l'insuline [21], etc...

Comprendre la nature des interactions [19, 20] et par suite les processus de cristallisation peut par exemple permettre de mieux vectoriser sous forme solide des médicaments protéiques tel que l'insuline [22] ou encore de mieux appréhender les maladies génétiques ayant pour origine la cristallisation de protéines, telle qu'une cataracte² qui peut être causée par la cristallisation des γ -cristallines [23] ou la drépanocytose³, maladie faisant intervenir la cristallisation d'hémoglobines [24].

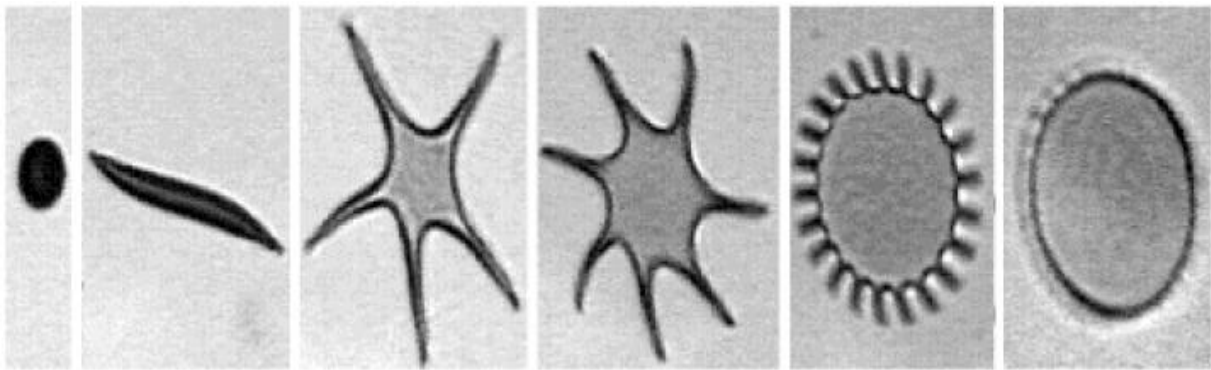


Fig 2. Quelques formes de particules colloïdales.

Prédire et comprendre les propriétés des systèmes colloïdaux du point de vue microscopique est généralement compliqué. Une partie de cette complexité revient à l'asymétrie de taille et de charge entre les colloïdes (macroparticules ou polyions) et les autres composants (microparticules) de la suspension. Cette double asymétrie rend le traitement et la description de l'ensemble des particules formant la suspension colloïdale dans la même base statistique une tâche difficile, raison pour laquelle des modèles à grains grossiers ont été développés. Le premier de ces modèles, appelé le Modèle Primitif (MP), néglige la structure moléculaire du solvant et garde la nature discrète des espèces ioniques. Quoique ce modèle capte les principales caractéristiques de la suspension, son application à la simulation

¹ L'urate oxydase est une enzyme que l'on retrouve dans de nombreux organismes allant des bactéries aux mammifères. Chez les mammifères supérieurs cette protéine intervient dans la transformation de l'acide urique en allantoiné composé plus soluble.

² Le cristallin est constitué d'une solution de trois classes de protéines solubles appelées cristalline α , β et γ . La cataracte est la principale cause de cécité dans le monde. La perte de transparence du cristallin est due à l'altération de la distribution spatiale des protéines cristallines.

³ La drépanocytose est une maladie héréditaire qui se caractérise par l'altération de l'hémoglobine, la protéine assurant le transport de l'oxygène dans le sang.

numérique et aux théories standards (formalisme des équations intégrales, ...) reste limitée [25]. Pour contourner ce problème, une autre description à grains grossiers basée sur la dérivation de *potentiels de paires effectifs* [26-28] entre macroparticules chargées a été développée. Celle-ci connue par la théorie DLVO (ces auteurs sont Derjaguin, Landau [29], Verwey et Overbeek [30]) exploite la physique déjà développée pour le modèle à un seul composant (connue par son abréviation anglaise OCM One Component Model) ; Elle traite la suspension colloïdale comme un *nouveau système effectif*. La DLVO est une théorie originalement dérivée pour traiter des phénomènes linéaires présents dans des systèmes colloïdaux dilués et/ou faiblement chargés dont les composants sont caractérisés par des symétries sphériques. Cependant, cette théorie a été étendue loin de ces frontières originales pour le traitement de phénomènes non linéaires, plus complexes tels que le phénomène de condensation des contreions. Dans ce type de situation, la théorie DLVO doit être complétée par la théorie de renormalisation de la charge [31]. L'approximation de superposition linéaire a permis l'extension de cette dernière démarche pour le traitement des mélanges dont les interactions sont plus riches [32].

La théorie DLVO qui est basée sur l'équation du champ moyen de Poisson Boltzmann (PB) [31-34], considère que le potentiel d'interaction possède deux contributions [31]. La première est d'origine électrostatique, conséquence de la charge superficielle de la macroparticule et dépend fortement de certains agents tels que la force ionique du milieu. La deuxième, une interaction attractive de courte portée de type London Van-der Waals, est due à la différence de polarisabilité des macroparticules. Dans le cas où la dispersion colloïdale est caractérisée par des amplitudes de charge importantes et par des forces ioniques petites (ceci est le cas de notre travail), la contribution dominante au potentiel est celle du type électrostatique. Les particules dans ce cas peuvent interagir à de très grandes distances puisque le potentiel et par suite les forces qui dérivent de ce dernier sont de longues portées. Quoique les taux de remplissage η pour lesquels se manifeste l'ordre spatial sont extrêmement petites ($\eta \leq 10\%$) [7, 10] comparées à celles des liquides moléculaires, ces dispersions appartiennent aux fluides colloïdaux.

Dans le nouveau système effectif, un macroion avec l'ensemble de microions attachés à sa surface forment un objet chargé effectif de charge plus petite en amplitude que la charge du colloïde nu et de taille plus grande. Le nuage ionique de chaque objet consiste en deux couches. La première est formée par les contreions intimement liés au macroion, et la deuxième couche est formée des ions moins liés au colloïde, ce schéma est connue sous le nom de *Double Couche Diffuse (DCD)* [7, 10, 31, 33]. Le passage du PM au OCM consiste à la réduction des degrés de liberté des petits ions dans la fonction de partition colloïde-colloïde [7, 26]. Les nouveaux objets chargés sont gouvernés par un Hamiltonien effectif. Ce dernier est la somme d'une énergie de volume et des potentiels effectifs entre DCD d'ordre deux, trois, etc. L'énergie de volume influence les grandeurs thermodynamiques mais n'influe pas sur les propriétés structurales. Le potentiel effectif de paires peut être déterminé soit en

utilisant des simulations de Monté Carlo, soit en résolvant l'équation de Poisson Boltzmann (PB) des microions, comme est le cas dans notre travail. La résolution de l'équation de PB nous fournit des informations sur le potentiel électrostatique entre deux couches diffuses qui à son tour nous informe sur la nature des interactions entre les macroparticules chargées couronnées par leurs nuages ioniques. Toutefois la résolution générale de cette équation, comme nous le verrons plus loin, n'est pas toujours évidente, nous sommes obligés à un stade donné de la résoudre sous certaines approximations liées à un modèle. Chaque modèle cerne le problème de condensation des microions (renormalisation de la charge) en adoptant certaines stratégies.

Les modèles les plus connus sont le modèle des cellules et le modèle de Jellium renormalisé [7, 10, 37]. Ces modèles empiriques nous donnent la possibilité de définir, en termes de paramètres renormalisés les potentiels effectifs de paires. Dans les chapitres trois et quatre nous présentons respectivement l'équation de PB et les modèles utilisés pour la résoudre. Nous expliquerons l'origine des interactions coulombiennes exponentiellement écrantées entre DCD qui a la forme d'un potentiel Yukawa.

Les modèles de cellules et de Jellium renormalisé tiennent en compte la structure des microions d'une façon implicite. En effet, le modèle des cellules considère que les colloïdes sont arrangés selon un réseau quasi-cristallin, chaque colloïde est emprisonné dans une cellule de Wigner-Seitz supposée sphérique dont le diamètre est proportionnel à la densité des colloïdes. Le modèle de Jellium renormalisé considère que les colloïdes adoptent la distribution du gaz idéal. Malheureusement, ces deux modèles sont incapables de tenir compte des corrélations spatiales colloïde-colloïde. Pour des états fluides où les corrélations spatiales entre objets mésoscopiques deviennent significatives, ces modèles perdent leur consistance d'où la nécessité d'autres corrections. Un des modèles proposés pour quantifier les corrélations spatiales entre colloïdes en termes de fonction de distribution de paires est le modèle de Jellium modifié [38]. Ce dernier délimite la zone de la DCD en fonction de la distance moyenne entre colloïdes.

Ce travail rejoint les contributions théoriques sur l'étude des suspensions colloïdales stables chargées. Nos objectifs se focalisent sur la détermination des fonctions de structure et de corrélation ainsi que sur les propriétés d'équilibre des systèmes appartenant au régime colloïdal dont les corrélations microion-microion sont négligées. Pour cela nous avons adopté le formalisme des Théories des Equations Intégrales (TEI) des fluides [35] qui nécessite une connaissance préalable des potentiels d'interaction de paires. Comme le point de départ de ce formalisme est un potentiel pair effectif, nous sommes obligés dans notre cas de compléter l'étude par la résolution de l'équation de PB. Notre approche se base sur l'utilisation de l'équation du champ moyen de PB pour la détermination des paramètres renormalisés qui définissent les interactions de paires effectives entre les macro-objets chargés formant le système réduit et le formalisme des Equations Intégrales qui fait appel à l'équation

d'Ornstein-Zernike pour la reproduction de la structure des colloïdes, reliée aux fonctions de distribution et de corrélation de paires.

La fonction de distribution de paires $g(r)$ est considérée comme étant la notion clé essentielle pour la détermination des propriétés d'équilibre. Elle peut être déterminée expérimentalement, à travers la mesure du facteur de structure [1, 2, 36], ou par simulation numérique (dynamique moléculaire ou de Monté Carlo) ou bien théoriquement par les méthodes des Equations Intégrales [36]. Connaissant la forme de la fonctionnelle du potentiel d'interaction entre particules, le formalisme des TEI nous permet de déterminer $g(r)$ à travers une série d'équations intégrales reliant les fonctions de structure et de corrélation au potentiel d'interaction. Le même formalisme (TEI inverses) ou autre tel que les méthodes de Monté Carlo inverses peut être utilisé pour accéder à des potentiels inter-particulaires à travers certains algorithmes, à partir des fonctions de structure expérimentales [80]. Dans nos traitements, la longueur d'onde Λ de de Broglie⁴ associée est contrôlée de tel sorte à ce que les positions et les quantités de mouvement des particules restent définies à tout instant t , autrement dit, les corrections quantiques seront écartées et le traitement de base est purement classique.

$g(r)$ peut être reliée au potentiel d'interaction de paires par l'équation intégrale exacte d'Ornstein Zernike qui contient les fonctions de corrélation totale $h(r) = g(r) - 1$, et directe $c(r)$ qui a la même portée que le potentiel d'interaction $u(r)$. A cette étape et afin de résoudre le problème de la structure, quelques approximations doivent être évoquées. Pour se faire, une équation intégrale doit être générée. Cette dernière est dérivée de l'équation qui donne le développement de $g(r)$ en ordre croissant de la densité des particules et qui s'écrit en terme du potentiel d'interaction, des fonctions de corrélation et des séries d'intégrales de convolution contenant $u(r)$, $h(r)$ et $c(r)$ connues comme fonction ou série de pont $B(r)$. Le nom TEI n'est autre qu'une approximation effectuée sur la forme des séries $B(r)$ [2, 35, 36].

La crédibilité d'une TEI donnée est mesurée par une contrainte connue comme la Condition de la Consistance Thermodynamique (CCT). En général, cette condition est implémentée en exigeant que le coefficient de la compressibilité isotherme, calculé à travers plusieurs voies (théorème du viriel, fluctuation, énergie interne) vérifie la même valeur. Cependant, il n'existe pas de TEI capable de reproduire la structure indépendamment de la nature du potentiel utilisé. Ceci revient au fait que les approches effectuées sur la fonction pont répondent à des commodités mathématiques.

Le problème de l'inconsistance thermodynamique a stimulé les auteurs d'écrire un nouveau type de théories d'équations intégrales self consistantes. Dans ce type de théories intégrales, la fonction pont est écrite en termes de certains paramètres, ces paramètres sont

⁴ La longueur d'onde de de Broglie est définie comme $\Lambda = (\beta h^2 / 2\pi m)^{1/2}$ où h est la constante de Planck, β est l'inverse de l'énergie thermique $k_B T$.

optimisés en exigeant le critère de la consistance thermodynamique. Ces processus que nous appelons formalisme standard des TEI sont applicables lorsque le potentiel utilisé est simple (cas du modèle des sphères dures, puits carré, potentiel Lennard-Jones). Le caractère particulier des potentiels dans notre cas, potentiel effectif gouverné par des effets d'écrantage et de neutralité, implique des modifications dans le formalisme des TEI standards. En effet pour certaines conditions (densité colloïdale, concentration du sel), lorsque l'écrantage est gouverné par les contrions, le potentiel DLVO est une fonction dépendante de la densité des colloïdes, par conséquent, la CCT ne peut pas être implémentée aveuglement. Les développements présentés dans le chapitre cinq s'intéressent aux TEI. Le chapitre six contient les résultats des paramètres renormalisés des potentiels d'interaction effectifs ainsi que les structures de suspensions colloïdales. Les systèmes que nous avons étudiés sont des suspensions à un seul composant colloïdal et quelques mélanges binaires. A travers nos applications sur la structure, nous exposons les modifications qui affectent l'implémentation de la CCT dans le cas où le potentiel effectif DLVO dépend de la densité.

Schéma de présentation des travaux

Cette thèse est composée de cinq chapitres et qui sont structurés comme suit:

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de certaines notions fondamentales de la physique statistique de l'état fluide. Dans un premier volet, nous présentons les fonctions utilisées pour décrire la densité de probabilité, les fonctions de distribution, le facteur de structure statique et sa relation avec la fonction de corrélation directe. Nous montrons comment ces fonctions décrivant des fluides simples ont été étendues pour décrire des particules mésoscopiques telles que les colloïdes. Dans un deuxième volet, nous rappelons les expressions des grandeurs thermodynamiques pour le cas d'un système simple à un seul composant et leurs extensions pour des mélanges, sans oublier le cas du potentiel dépendant de la densité.

Comme le point de départ du formalisme des TEI de la structure est le potentiel d'interaction de paires entre particules, il a fallu traiter ce concept de potentiel avec beaucoup de soin et prudence. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes descriptions à grains grossiers (MP et théorie DLVO) utilisées pour modéliser les suspensions colloïdales stables chargées ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque approche qui vont permettre de choisir une d'entre elles ; dans notre cas c'est la théorie DLVO qui est choisie. Le cœur de ce chapitre est situé dans la section destinée aux développements de l'équation de PB et sa relation avec la notion de renormalisation de la charge. Dans le troisième chapitre, nous exposons l'état actuel de la théorie de la renormalisation de la charge, autrement dit les modèles utilisés pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann. Nous citons le

modèle de cellules développé pour des phases denses, le modèle de Jellium renormalisé réservé pour les états dilués et la version améliorée du modèle de Jellium proposée par Mr R. Castaneda-Piegro, et qui tient en compte des corrélations spatiales entre colloïdes, connue sous le nom de Jellium-modifié.

Les TEI basées sur l'équation d'OZ sont décrites dans le cinquième chapitre. Dans le but de rendre l'équation effective d'OZ utile, nous présentons les relations de clôtures, approches nécessaires pour fermer cette dernière. L'originalité de notre travail réside dans l'extension d'une relation de fermeture auto-consistante qui tient compte du caractère répulsif des interactions coulombiennes exponentiellement écrantées entre colloïdes chargés. Notre relation de clôture « *Double Self Consistent Verlet Modified* » [36], connue par SC2VM, est une relation self-consistante, c'est une forme paramétrique de la relation de fermeture de Verlet-Modifiée, écrite originalement pour décrire des interactions fortement répulsives. Nous donnons de l'importance au problème de la consistance thermodynamique et nous mentionnons les modifications qui doivent être apporté au formalisme.

Nos résultats des paramètres renormalisés décrivant le potentiel d'interaction effectif et nos prédictions des fonctions de structure seront présentés et commentés dans le cinquième chapitre. Nous discutons la consistance des traitements théoriques proposés pour des suspensions contenant un seul composant colloïdal et nous présentons trois applications sur la structure de systèmes binaires contenant deux types de colloïdes.

Nous terminerons par une conclusion générale des résultats obtenus ainsi que les perspectives qui ont émergé de ces travaux.