

## Chapitre 5

# RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats des propriétés d'équilibre des systèmes colloïdaux chargés stables. La résolution de l'équation de Poisson Boltzmann approchée donne le potentiel de paires effectif en fonction des paramètres renormalisés (charge renormalisée, paramètre d'écrantage effectif). La reproduction de la structure du système colloïdal original, défini par l'état thermodynamique  $(\rho_c, T)$ , est réalisée en résolvant l'équation intégrale effective d'Ornstein-Zernike, du système conjugué correspondant (OZ-OCM) décrit par le potentiel de paires effectif défini préalablement. L'implémentation de la CCT dépend de la nature du potentiel effectif, dépendant ou indépendant de la densité colloïdale  $\rho_c$ . Lorsque le potentiel est indépendant de  $\rho_c$ , la CCT standard est directement appliquée sur les fonctions de structure du OCM. Dans le deuxième cas, la CCT doit être reformulée tenant compte des équations d'états approchées de la suspension colloïdale issues de la résolution numérique de l'équation de PB.

Les systèmes qui nous intéressent sont caractérisés par des corrélations microion-microion faibles, qui sont donc exprimés par des paramètres de couplage faibles  $\lambda_B/a \ll 1$ . Expérimentalement, cette limite correspond à des systèmes formés de gros colloïdes chargés plongés dans une mer d'ions monovalents et des molécules neutres. Cette description est un bon modèle de référence qui capte l'essentiel des propriétés de certains systèmes biologiques protéiques globulaires tels que l'enzyme urate oxydase, la  $\beta$ -Lactoglobuline<sup>1</sup>, la protéine malate déshydrogénase halophile (*Hm* MalDH), etc. Les systèmes pour lesquels la limite  $\lambda_B/a \gg 1$ , qui correspond à des fluides formés de gros colloïdes plongés dans un sel multivalent ou des micelles immergés dans un sel monovalent, sont écartés. Ceci revient évidemment au fait que pour  $\lambda_B/a \gg 1$ , les corrélations microion-microion sont importantes par conséquent, les modes de réduction du système original (suspension) à un autre OCM par la théorie DLVO n'est pas justifié.

Dans une première partie de ce chapitre, nous nous intéressons à des systèmes à un seul composant colloïdal. Dans un premier volet, nous analysons les paramètres effectifs du potentiel d'interaction entre DCD. Cette analyse est effectuée pour les trois modèles des

---

<sup>1</sup>  $\beta$ -Lactoglobuline ( $\beta$ -LG) est une protéine globulaire chargée issue du lait des mammifères. En fonction de son état (monomère, dimère, etc...), elle est la cause de certaines allergies au niveau du système digestif chez les nourrissons.

cellules, Jellium renormalisé et Jellium modifié pour plusieurs états thermodynamiques  $(\rho_c, T)$ . Nous considérons l'effet de la densité des colloïdes à travers la dépendance du potentiel de la constante d'écrantage  $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B(2c_s + Z\rho_c)}$ . La température, qui intervient à travers la constante de Bjerrum  $\lambda_B = e^2/\varepsilon_s k_B T$ , est considérée comme un paramètre. En pratique, fixer la valeur de  $\lambda_B$  revient à fixer la température. Dans un deuxième volet, nous résolvons numériquement l'équation intégrale effective d'OZ couplée aux relations HNC et SC2VM pour la reproduction de la structure du OCM. Nos résultats seront comparés à des données de simulations de Monté Carlo. La deuxième partie du chapitre est destinée à quelques applications sur certaines suspensions colloïdales chargées binaires.

Notre système est une suspension colloïdale de volume  $V$ , formée de  $N$  particules colloïdales sphériques de diamètre  $\sigma = 2a$ ; chaque particule porte une charge superficielle uniforme d'amplitude  $-Ze$ . Le système contient aussi des contrions ponctuels de charge  $+e$ . Notre système est en contact avec un réservoir de sel monovalent symétrique 1:1 de densité  $c_s$ , séparé par une membrane semi-pénétrable donnant ainsi  $N_s$  ions monovalents ponctuels de charge  $\pm e$ . Seules les microparticules peuvent migrer du réservoir vers le système et vis versa jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La densité moyenne des colloïdes est donné par  $\rho_c = N/V$  et la densité des microions est  $\rho_m = N_m/V$ , où  $N_m$  le nombre total des microions (contrions et les ions du sel ajouté). Pour garantir la neutralité globale du système, la densité des contrions libres est égale à  $\rho = Z\rho_c$  alors que la densité du sel dans le système est  $c_s = N_s/V$ . La densité des conterions libres est reliée à la densité des colloïdes  $\rho$  et la densité du sel par l'équation de la neutralité suivante:  $\rho_m = Z\rho_c + 2c_s$ .

## 5.1 Paramètres effectifs du potentiel d'interaction à un seul composant colloïdal

### 6.1.1 Modèle des cellules

L'avantage de la symétrie sphérique du modèle des cellules est le fait que le problème non linéaire de l'équation (2.1b) devient un problème à une seule dimension et qui s'écrit en coordonnée sphérique comme :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) \right] = \kappa_{res}^2 \sinh[\phi(r)],$$

$$\phi'(a) = Z\lambda_B/a^2; \phi'(R) = 0,$$

où  $\phi(r)$  représente le potentiel électrostatique sans dimension à l'intérieur de la cellule et  $\kappa_{res}^2 = 8\pi\lambda_B c_s$ . Le rayon de la cellule,  $R$ , est définie en utilisant l'expression suivante  $R = a(\eta_{max}/\eta)^{1/3}$ , avec  $\eta_{max} \approx 0.74$  est la fraction de remplissage du cristal du potentiel des sphère dures. Ce problème avec ces conditions initiales peut être résolu numériquement, voir annexe A.

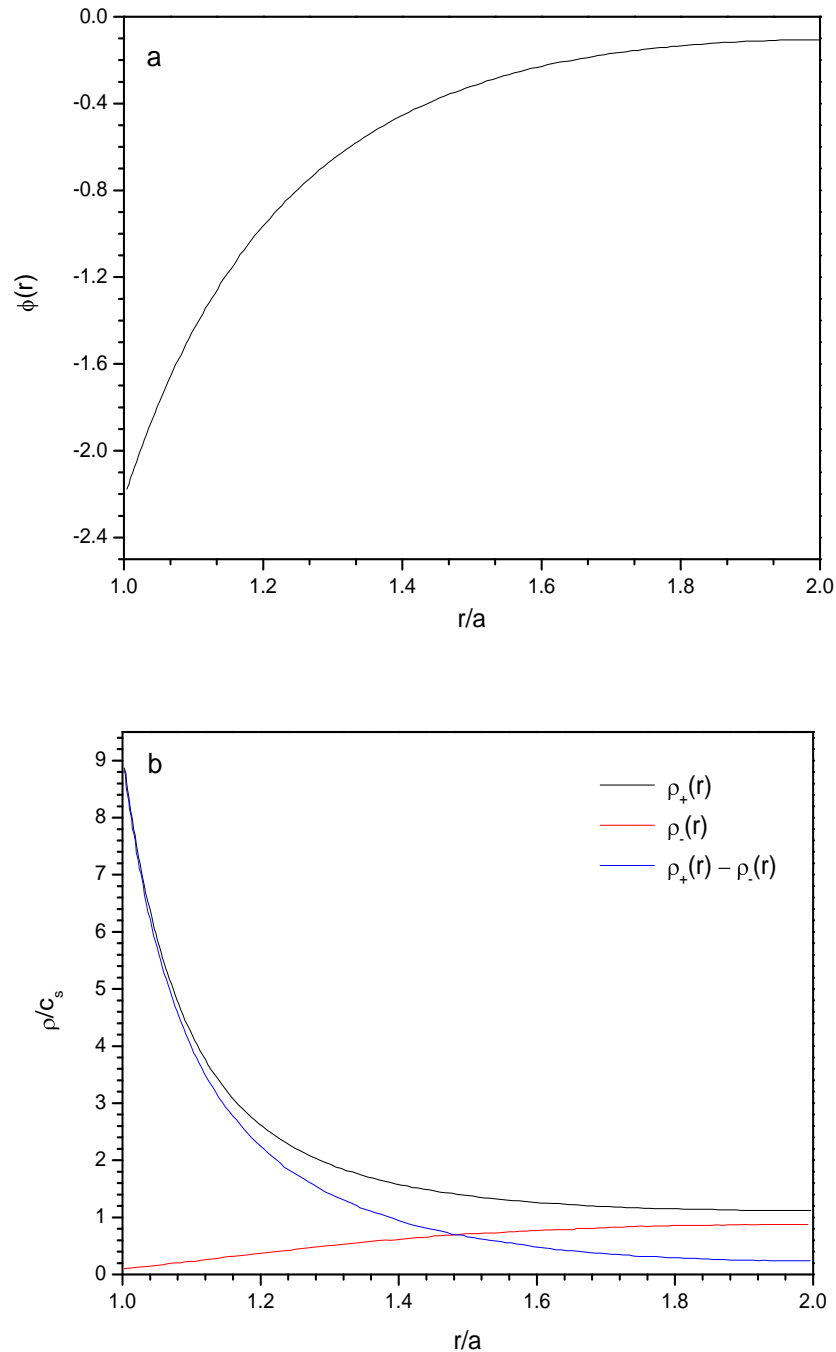


Fig 5.1. Solution de l'équation de PB selon le modèle des cellules d'un système colloïdale définie par les paramètres :  $Z = 1000$ ,  $\eta = 0.093$  c-à-d ( $R = 2a$ ),  $\kappa_{res}a = 3$  et  $\lambda_B/a = 10^{-2}$ . La courbe du haut représente le potentiel électrostatique en fonction de la distance  $r/a$  à l'intérieure de la cellule, les courbes du bas illustrent les profils de densités des microions  $\rho_{\pm}(r)$  et la densité de charge  $\rho(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r)$ .

La figure 5.1 illustre une solution typique d'une suspension formée de particules colloïdales de charge nette  $Z = 1000$  définie par un taux de remplissage  $\eta = 0.093$  (c-à-d  $R = 2a$ ) et une constante d'écrantage  $\kappa_{res}a = 3$ . Le paramètre de couplage est fixé à

$a = 100\lambda_B$ . La première dérivée du potentiel au niveau de la surface du colloïde est définie par la charge nette du colloïde  $Z$  alors que la première dérivée du potentiel pour  $r = R$  est égale à zéro exprimant ainsi la neutralité globale de la cellule. La figure 5.1a, montre le comportement du potentiel  $\phi_c(r)$  à l'intérieur de la cellule et la figure 5.1b illustre la variation du profil des densités ioniques prédits selon l'équation de Boltzmann  $\rho_{\pm}(r) = c_s \exp(\mp \phi_c(r))$ . La ligne noire représente la densité des ions positifs (contreions plus les ions positifs du sel), la ligne rouge montre la densité des microions négatifs alors que la ligne bleu illustre le profile de la densité de charge  $\rho(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r)$ .

L'analyse du profile des différentes densités, voire figure 5.1b, donne : Au voisinage de la surface colloïdale ( $r/a \cong 1$ ), la quantité  $\rho_+/c_s$  prend ces plus grandes valeurs. Ceci signifie qu'un nombre important d'ions positifs entourent la surface colloïdale. en s'éloignant du colloïde,  $\rho_+/c_s$ , commence à diminuer jusqu'à atteindre la valeur 1. Ce comportement traduit le fait qu'un nombre important de contreions restent liés à la surface du colloïde. Autre ions positifs, libres du champ d'action du colloïde peuvent bouger dans le milieu. Comme les coions possèdent le même signe de charge que le macroion, il y'a absence complète de ces derniers au voisinage immédiat du colloïde. Pour une distance  $r/a \cong 1.08$ , nous observons que  $\rho_-/c_s$  commence à prendre des valeurs différentes de zéro et qui traduit la présence d'un nombre limité de coions. Lorsque  $r/a \rightarrow 2$ , autrement dit en s'approchant de la frontière de la cellule, nous obtenons  $\lim(\rho_+/c_s) = \lim(\rho_-/c_s) = 1$ . Ce résultat est compatible au comportement de la densité totale des microions qui tend vers zéro traduisant ainsi la neutralité globale de la cellule. Les interprétations du profil des densités sont exprimées par la figure 5.2.

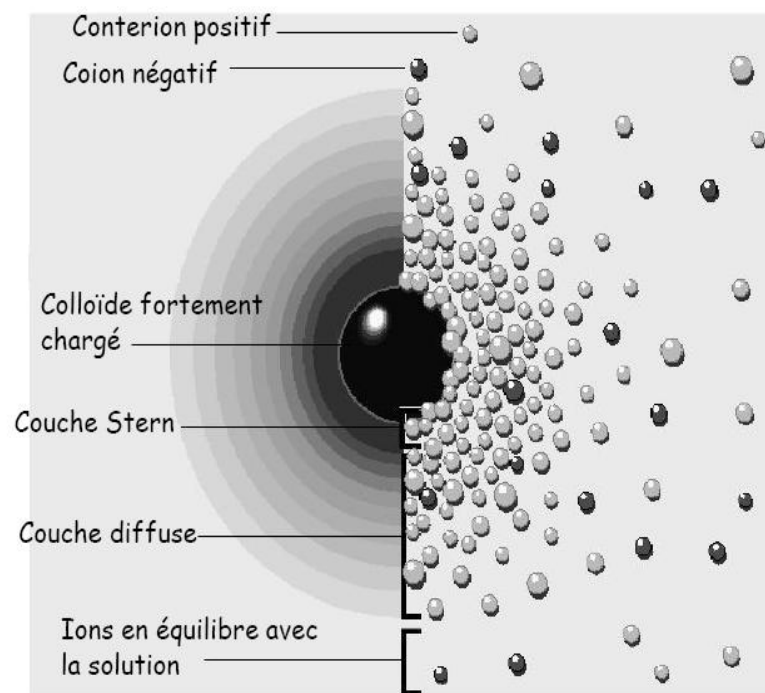


Fig 5.2. Répartition des microions autour du colloïde.

Au voisinage immédiat du colloïde, occupé par les contrions, l'énergie thermique qui favorise la distribution homogène des microparticules, n'est pas importante comparée à l'énergie électrostatique, cette zone forme la première couche de la double couche diffuse, la couche Stern. Au delà de cette zone, l'énergie thermique rentre en compétition avec l'énergie électrostatique, par conséquent, nous obtenons une région peuplée par des microions dont les majorités sont des coions de signe négatif, la couche Gouy Chapman. Loin de la superficie colloïdale, une minorité d'ions, qui ont pu échappés de la zone de la DCD baignent dans le milieu

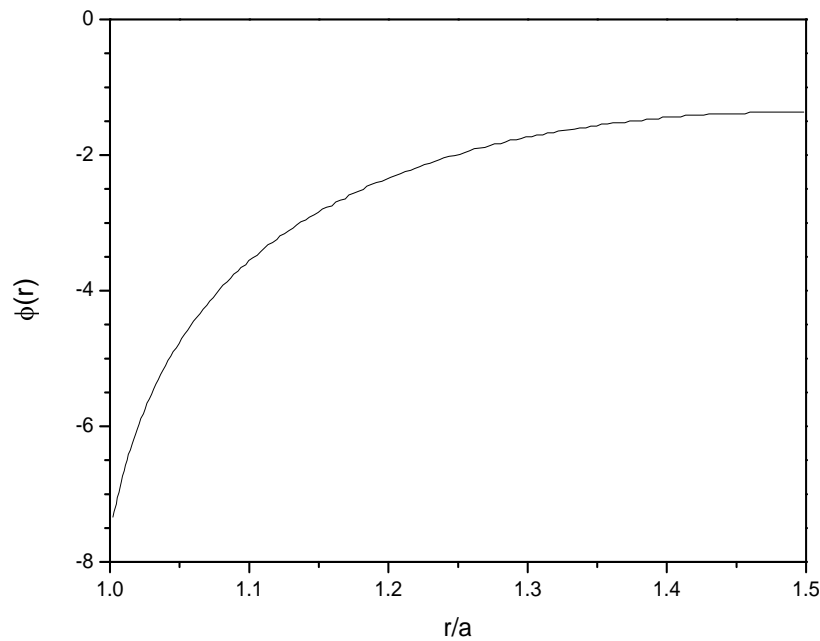


Fig 5.3. Potentiel électrostatique sans dimension d'un système colloïdale typique avec  $Z = 10^4$ ,  $a = 100\lambda_B$ ,  $\kappa a = 3$ ,  $R/a = 1.5$ . L'amplitude de la charge effective que voie un colloïde voisin situé à l'extérieure de la cellule est dans ce cas égale à  $Z_{eff} = 2201$ , ce qui correspond à une charge effective réduite  $Z_{eff}\lambda_B/a = 22.01$ .

La figure 5.3, montre le potentiel électrostatique sans dimension d'un autre système typique. Chaque colloïde porte une charge nette d'amplitude  $Z = 10^4$ , de rayon  $a = 100\lambda_B$ , la valeur de  $\eta$  est fixée par  $R/a = 1.5$ , en s'approchant de la limite  $R/a \rightarrow 1$ , le système devient de plus en plus dense, pour le cas  $R/a = 1.5$ ,  $\eta = 0.21$ . Le paramètre d'écrantage  $\kappa_{res}a = 3$ , la valeur 3 signifie que la concentration du sel dans cette suspension est importante. La résolution de l'équation de PB donne une valeur  $Z_{eff} = 2201$ . Cela signifie que l'amplitude de charge effective que voie un colloïde de charge nette  $Z = 10^4$ , situé à l'intérieur d'une cellule voisin est égale à  $Z_{eff} = 2201$ , ce qui correspond à une charge

effective réduite  $Z_{eff}\lambda_B/a = 22.01$ . En multipliant la charge effective par  $\lambda_B/a$ , nous évitons que  $\lambda_B/a$  soit un paramètre additionnel indépendant.

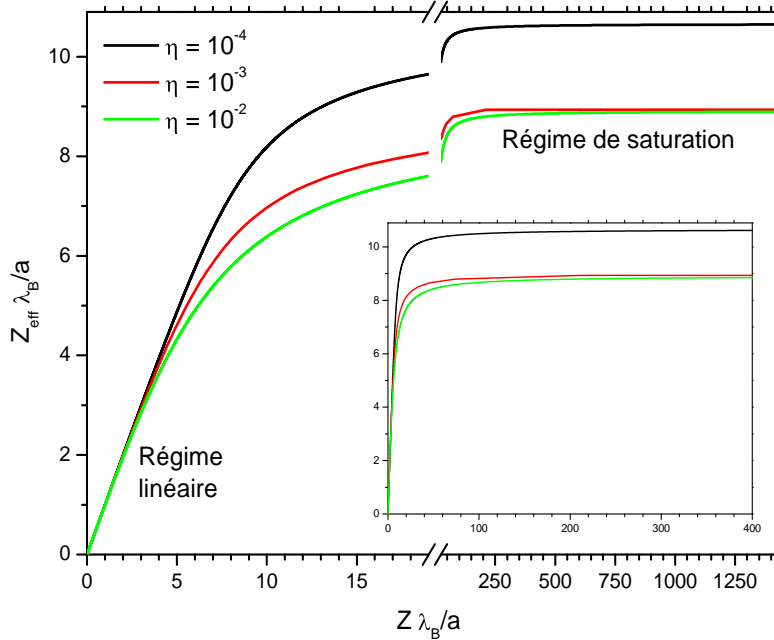


Fig 5.4. Comportement de la charge effective réduite  $Z_{eff}\lambda_B/a$  en fonction de la charge nue réduite  $Z\lambda_B/a$  pour trois valeurs de la fraction de remplissage dans le cas sans sel selon le modèle des cellules.

Sur la figure 5.4, nous représentons la courbe de la charge effective réduite  $Z_{eff}^* = Z_{eff}\lambda_B/a$  en fonction de la charge nue réduite du colloïde  $Z^* = Z\lambda_B/a$  pour trois valeurs du taux de remplissage ( $\eta = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ ) dans le cas sans sel,  $\kappa_{res}a = 0$ . Pour les petites valeurs de  $Z^*$ , nous observons un régime linéaire pour le quel  $Z_{eff}^* \approx Z^*$ . Cela signifie que les ions qui ont été initialement attachés à la surface colloïdale se dissocient complètement d'elle et la quitte l'orque le colloïde rentre en contact avec un solvant. Cependant, lorsque  $Z^*$  commence à augmenter, nous observons que le régime linéaire commence à se perdre ; cela signifie qu'un nombre considérable de contrions se trouve localiser proche de la surface du colloïde, éliminant ainsi quelques charges qui se trouvent sur la superficie du macroion. Nous concluons que la charge effective est toujours plus petite en amplitude que la charge nue. Lorsque la charge nette du colloïde prend des valeurs considérables,  $Z^* \rightarrow \infty$ , la charge effective tend vers une valeur de saturation,  $Z_{eff}^{sat}$ . Cela signifie que la distribution des ions sur

la surface du colloïde est complètement compensée par les ions qui appartiennent à la DCD. Dans le régime de saturation, la charge effective dépend seulement de  $\eta$  et  $\kappa_{res}$  (cas sel ajouté). Le comportement de la charge effective est approximée comme:

$$Z_{eff} = \begin{cases} Z_{back} & Z \rightarrow 0 \\ Z_{eff}^{sat} & Z \rightarrow \infty \end{cases}$$

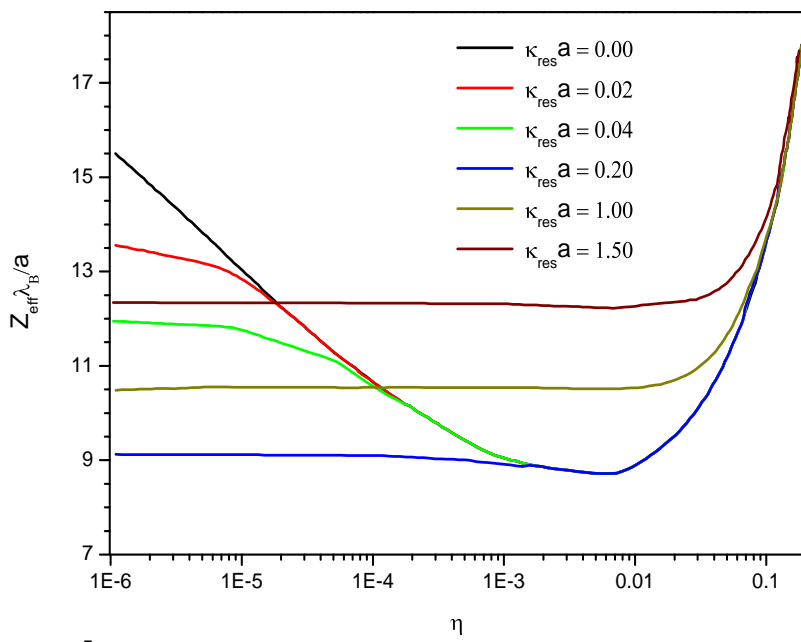


Fig 5.5. Comportement de la charge effective réduite de saturation  $Z_{eff} \lambda_B / a$  en fonction de la fraction de remplissage exprimée en échelle logarithmique pour plusieurs valeurs de la concentration du sel ajouté d'une suspension colloïdale selon le modèle des cellules.

La figure 5.5, présente les résultats de l'étude du comportement de la charge effective de saturation en fonction de la variation de  $\eta$  pour plusieurs valeurs de la concentrations du sel ( $\kappa_{res} a = 0, 0.02, 0.04, 0.2, 1.0, 1.5$ ), partant d'une valeur nulle jusqu'à une concentrations du sel grande ( $\kappa_{res} a = 1.5$ ). Le cas sans sel ( $\kappa_{res} a = 0$ ) est d'une importance cruciale car d'une part il permet d'expliquer le comportement des groupes ioniques qui ont quitté la surface du colloïde, contrions. D'autre part dans ce cas,  $Z_{eff}$  dépend que des contrions présent dans la suspension, son étude est relativement simple comparée au cas où du sel est ajouté.

Dans le cas sans sel ajouté, nous observons que dans la limite  $\eta \rightarrow 0$ , la charge effective de saturation augmentent. Cela signifie que dans une suspension très diluée, deux colloïdes donnés fortement chargés sont fortement reliés. Ceci peut être interprété comme : (i) dans un système très dilué, la longueur d'écrantage est toujours plus grande que la distance moyenne entre colloïdes. (ii) Avec des charges effectives grandes (régime de saturation), le facteur du potentiel effectif ayant la forme de l'équation (2.10) prend des valeurs considérables. Par conséquent le potentiel possède une longue portée. Pour des valeurs moyennes de  $\eta$ , l'amplitude de la charge effective commence à diminuer jusqu'à atteindre une valeur minimale autour de  $\eta = 0.01$ . Cette diminution de charge est justifiée par la présence des forces entropiques. En effet, lorsque la densité des macroions augmente dans le système, la pression repousse les contrions très proches de la surface du colloïde éliminant ainsi une partie de la charge nue du colloïde. Par contre, pour des valeurs  $\eta > 0.01$ , le comportement de  $Z_{eff}^*$  change de caractère,  $Z_{eff}^*$  augmente proportionnellement à  $\eta$ . Le comportement de  $Z_{eff}^*$  est interprété comme : Le nombre des contrions qui peut entourer un colloïde est gouverné par la compétition entre les forces entropiques et les forces électrostatiques. Lorsque  $\eta < 0.01$ , les forces entropiques permettent aux contrions de joindre la superficie colloïdale et qui est traduit par une diminution de  $Z_{eff}^*$ . Pour  $\eta > 0.01$ , les forces entropiques se manifestent en expulsant les contrions qui ne peuvent pas être distribués proche du colloïde. Par conséquent, ces contrions devienne libre du champ d'action du colloïde. Dans la limite  $\eta \rightarrow 1$ , nous avons  $Z_{eff} \rightarrow \infty$ , cependant  $Z_{eff}$  ne pourra jamais attendre la limite  $\infty$  puisque le système se cristallise bien avant d'atteindre cette limite.

Pour les petites concentrations du sel ( $\kappa_{res}a = 0.02, 0.04$ ), le comportement de la charge effective réduite de saturation,  $Z_{eff}^*$  est similaire au cas sans sel sauf pour des valeurs de  $\eta < 10^{-6}$  ou nous observons certaines différences. Dans cette zone, quoi que la concentration du sel est petite mais le nombre des ions du sel est très grand devant le nombre de contrions et des colloïdes du système au point ou c'est le sel qui définit la valeur de la charge effective et par suite l'écrantage.

Pour des concentrations du sel plus grandes, la charge effective  $Z_{eff}^*$  présente une valeur constante pour un intervalle considérable de  $\eta$ . Dans ce cas, l'écrantage dépend uniquement de la valeur de la concentration du sel. Dans le cas de système fortement dense, le comportement de la charge effective est le même que dans le cas sans sel.



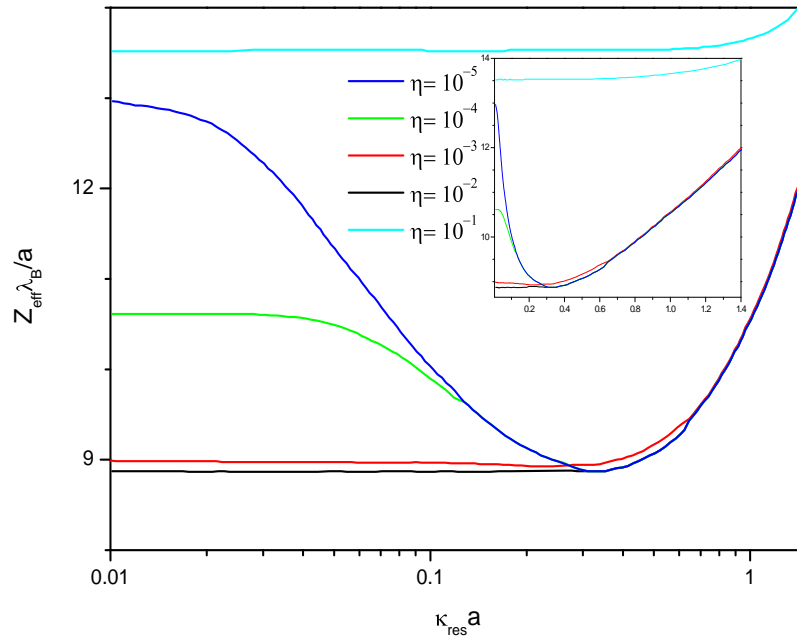


Fig. 5.6. Comportement de la charge effective réduite de saturation  $Z_{eff}^* \lambda_B / a$  en fonction de la concentration du sel pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage d'une suspension colloïdale selon le modèle de PB-cellules. La concentration du sel est exprimée en échelle logarithmique (grand cadran) et linéaire (petit cadran).

La figure 5.6 illustre le comportement de  $Z_{eff}^*$  en fonction de la concentration du sel pour plusieurs valeurs de  $\eta$  allant de  $10^{-5}$  jusqu'à la valeur  $10^{-1}$ . Il est clair que cette figure confirme la discussion précédente sur le comportement de  $Z_{eff}^*$  en particulier la valeur minimale de  $Z_{eff}^* \approx 9$ . Les figures 5.5 et 5.6 montrent que la charge effective de saturation  $Z_{eff}^*$  dépend du couple  $(\eta, \kappa_{res})$ , cela signifie que le paramètre d'écrantage renormalisé  $\kappa_{eff}$  et par suite le potentiel de paires effectif dépendent eux aussi des valeurs de  $(\eta, \kappa_{res})$ . Nous pouvons comprendre que l'accroissement de  $Z_{eff}^*$  à basse densité colloïdale est définie par l'énergie électrostatique des contrions de la DCD. Pour les hautes densités, cet accroissement est d'origine purement entropique ; la pression arrache les microions de la superficie des colloïdes pour les expulser loin du colloïde.

Le modèle des cellules est acceptable pour reproduire la structure des systèmes colloïdaux fortement chargés relativement ordonnés, les physiciens pensent que ces dans cette limite qu'il donne des paramètres consistants.

### 5.1.2 Modèle de Jellium renormalisé

La figure 5.7 représente la courbe de  $Z_{eff}^*$  en fonction de la charge nette réduite  $Z^*$ , pour le cas sans sel pour trois valeurs de la fraction de remplissage (même conditions que la figure 5.4). Nous observons que  $Z_{eff}^*$  adopte le même comportement que dans le cas du modèle des cellules binaire (voir figure 5.4). Nous constatons l'apparition de deux régimes différents, un linéaire qui correspond aux petites valeurs de  $Z^*$  et un autre non linéaire dit aussi régime de saturation. La seule différence entre les résultats des deux modèles est l'amplitude de la charge effective de saturation qui est toujours petite dans le cas du modèle de Jellium renormalisé. Cela revient au fait que par hypothèse, le modèle de Jellium renormalisé tient compte directement des forces entropiques entre particules mésoscopiques. En effet ce résultat à été confirmé par Dobnikar et ces collaborateurs dans le premier test effectué dans [37], sur la crédibilité des deux modèles empiriques, des cellules et de Jellium renormalisé, à reproduire des potentiels de paires effectifs. La comparaison des forces qui dérivent de potentiels Yukawa (définies par les modèles des cellules et de Jellium renormalisé) avec les forces exactes qui agissent sur un colloïde, obtenues par des simulations numériques intensives de Monté Carlo, effectuée dans [37], a abouti au résultat suivant: Le modèle de Jellium renormalisé sous-estime les paramètres effectifs exactes alors que le modèle des cellules les surestime .

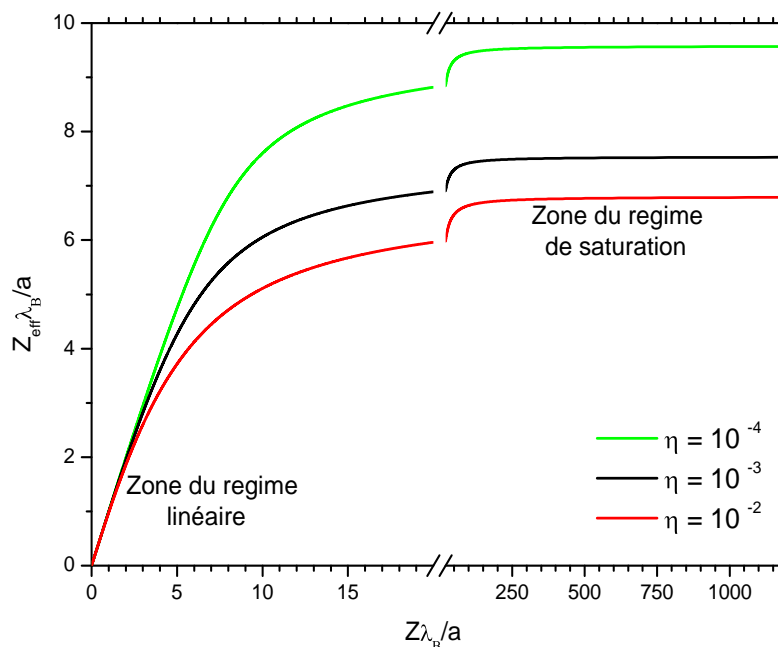


Fig 5.7. Charge effective réduite  $Z_{eff} \lambda_B / a$  en fonction de la charge nette réduite  $Z \lambda_B / a$  pour trois valeurs du taux de remplissage pour le cas sans sel selon le modèle de Jellium renormalisé.

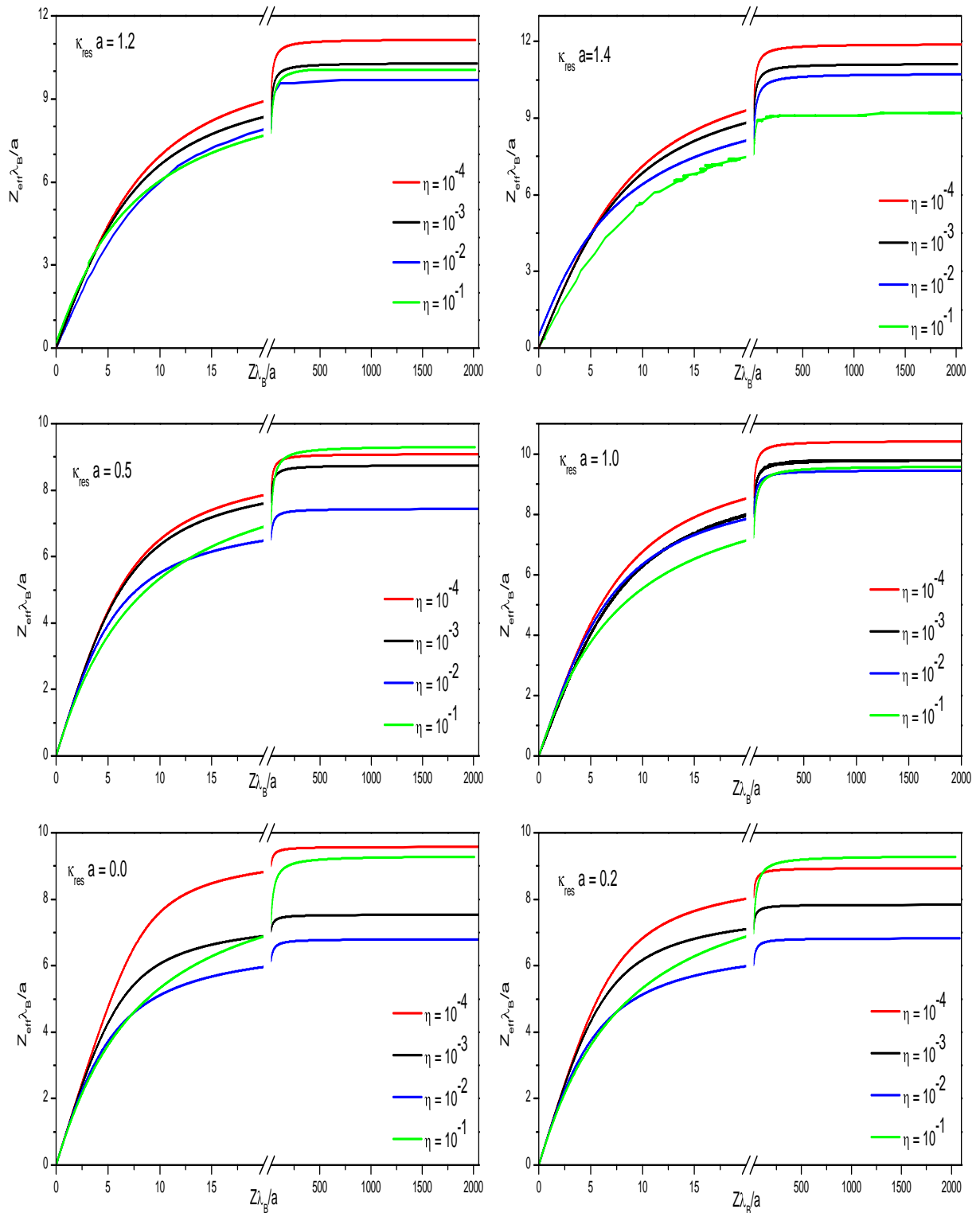


Fig 5. 8. Comparaison du comportement de  $Z_{eff} \lambda_B / a$  en fonction de  $Z \lambda_B / a$  pour plusieurs valeurs de concentration du sel et de la fraction de remplissage.

Sur la figure 5.8 nous comparons le comportement de  $Z_{eff}^*$  en fonction de  $Z\lambda_B/a$  pour plusieurs valeurs de la concentration du sel. Pour chaque valeur de  $\kappa_{res}a$  nous avons exploré l'effet de la fraction de remplissage. L'amplitude de  $Z_{eff}^*$  de saturation est sensible aux valeurs de  $\kappa_{res}a$  et de  $\eta$ . Pour le cas  $(\eta, \kappa_{res}a) = (10^{-4}, 0)$ ,  $Z_{eff}^*$  de saturation varie autour de la valeur 9, cette amplitude diminue pour des valeurs  $\eta \leq 10^{-2}$ . Lorsque  $\eta = 10^{-1}$ ,  $Z_{eff}^*$  augmente de nouveau. Le comportement de  $Z_{eff}^*$  peut être généralisé pour les petites valeurs de  $\kappa_{res}a$  mais avec des amplitudes de charge effective de saturation différentes. Pour des valeurs de concentration du sel modérées,  $\kappa_{res}a = 0.5$ , l'amplitude de la charge effective de saturation est moyennement constante pour  $\eta = 10^{-4}$  et  $\eta = 10^{-3}$ . la charge effective décroît pour  $\eta = 10^{-2}$  en suite elle commence à croître pour la valeur  $\eta = 10^{-1}$ .

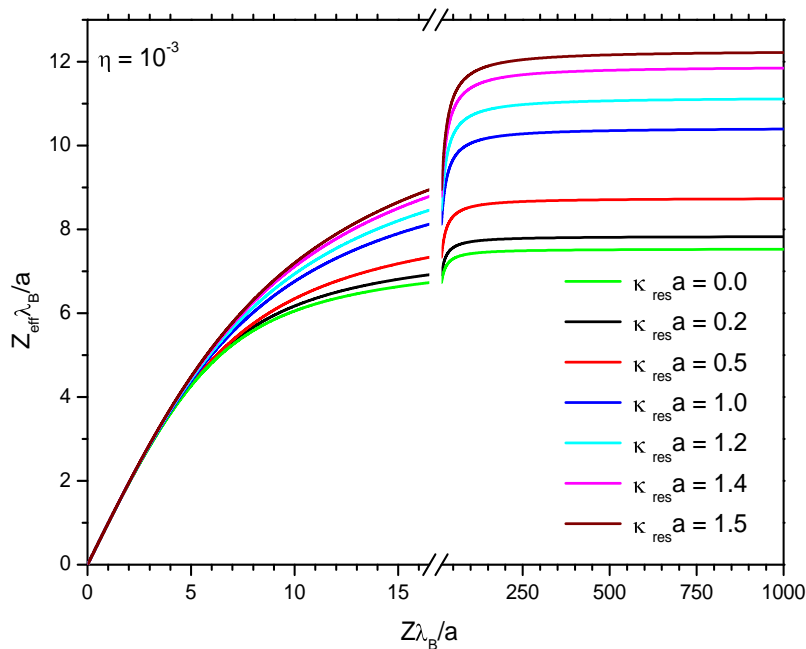


Fig 5.9. Variation de la charge effective en fonction de la charge nette pour une valeur  $\eta = 10^{-3}$  pour plusieurs valeurs de la concentration du sel du modèle de Jellium renormalisé.

Dans le but d'explorer l'effet du sel sur la charge effective pour une valeur de  $\eta = 10^{-3}$ , nous avons tracé sur la figure 5.9 le comportement de  $Z_{eff}\lambda_B/a$  en fonction de  $Z\lambda_B/a$  pour plusieurs valeurs de concentration du sel. Nous observons que  $Z_{eff}^*$  de saturation prend sa plus petite amplitude, autour de 7.50 pour  $\kappa_{res}a = 0$ . Cette amplitude commence à croître progressivement avec l'accroissement de  $\kappa_{res}a$ . La différence de l'amplitude de la charge effective de saturation pour les cas  $\kappa_{res}a = 0.0$  et  $\kappa_{res}a = 0.2$  n'est pas importante,

cette différence est de l'ordre de  $\Delta Z_{eff}^{sat} \lambda_B / a = 0.2$ . Pour des valeurs de la concentration du sel  $\kappa_{res} a > 0.2$ , la différence de l'amplitude de charge effective réduite de saturation avec le cas sans sel commence à prendre des valeurs considérables.

Les comportements précédents de la charge effective dans le régime de saturation  $Z_{eff}^*$  peuvent être regroupés dans la figure 5.10 où nous avons tracé en fonction de  $\eta$  la variation de  $Z_{eff}^*$  pour plusieurs valeurs de  $\kappa_{res} a$ . Il est clair que le modèle de Jellium renormalisé reproduit qualitativement le même comportement de la charge effective de saturation que le modèle de cellules mais avec des amplitudes de charge plus petites. Cela signifie que les mécanismes qui contrôlent la variation de la charge effective, sont les mêmes mécanismes cités pour le modèle des cellules. L'unique différence réside dans l'apparition d'un minimum qui a tendance à se diriger vers la droite lorsque la concentration du sel augmente dans le système. Ceci revient au fait que le modèle de Jellium tient compte explicitement de la contribution de l'entropie du gaz idéal des macroions.

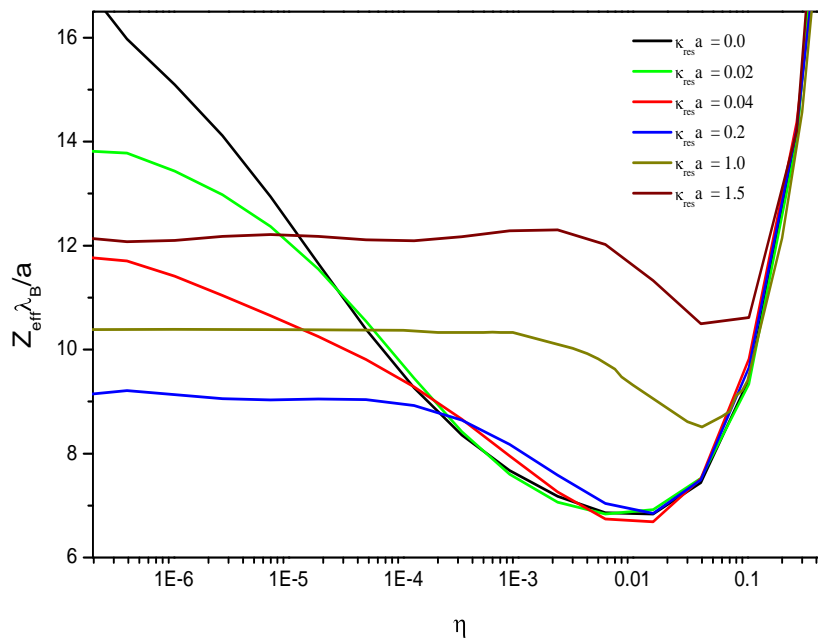


Fig 5.10. Variation de la charge effective de saturation en fonction de la fraction de remplissage pour plusieurs valeurs de la concentration du sel selon le modèle de Jellium renormalisé.

La figure 5.11 illustre l'effet du sel sur la variation de la charge effective de saturation pour différentes valeurs de le taux de remplissage,  $\eta = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  pour un rang de  $\kappa_{res} a$  étendu sur l'intervalle  $\kappa_{res} a = [0.01, 1.50]$ . Nous observons que pour les faibles valeurs de la fraction de remplissage,  $\eta = 10^{-5}$ , l'amplitude de  $Z_{eff}^* \lambda_B / a$  est une fonction dépendante de la concentration du sel. Partant d'une valeur  $Z_{eff}^* \lambda_B / a \approx 12.2$  lorsque  $\kappa_{res} a = 0.01$ , l'amplitude de la charge effective de saturation diminue en fonction de

l'accroissement de la concentration du sel jusqu'à atteindre sa plus petite valeurs autour de 9. Au-delà de cette valeur,  $Z_{eff}\lambda_B/a$  change de caractère, elle devient une fonction monotone croissante en fonction de la concentration du sel. Pour des états plus denses, nous observons deux régimes distincts. Un régime où la charge effective de saturation est indépendante de la concentration du sel et un autre régime où  $Z_{eff}\lambda_B/a$  présente une dépendance en fonction de  $\kappa_{res}a$ .

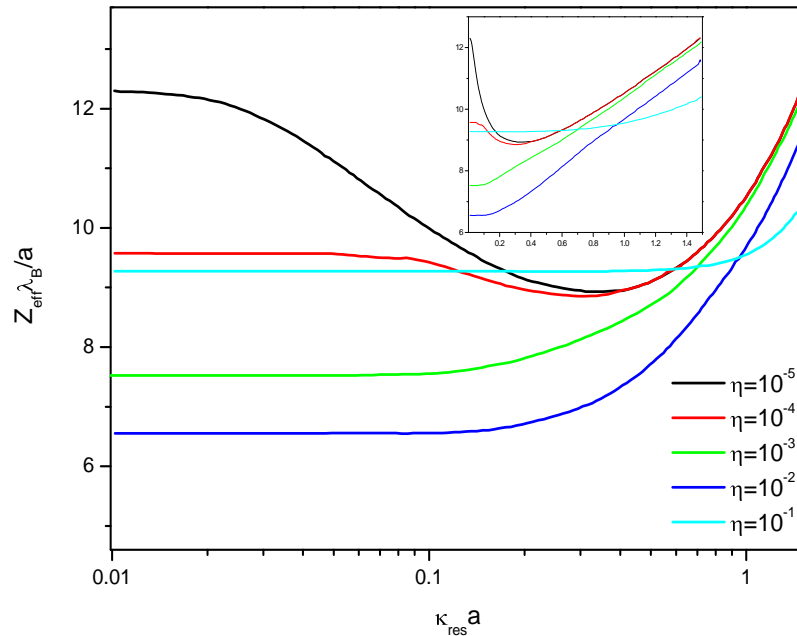


Fig 5.11. Variation de la charge effective réduite de saturation  $Z_{eff}\lambda_B/a$  en fonction de la concentration de sel pour plusieurs valeurs de  $\eta$  d'un système colloïdal selon le modèle Jellium renormalisé. La concentration du sel est exprimée en échelle logarithmique (grand cadran) et linéaire (petite cadran).

Des figures 5.10 et 5.11, nous pouvons déterminer des valeurs de  $(\eta, \kappa_{res})$  pour lesquelles l'écrantage est dominé par les ions du sel ajouté donnant ainsi des charges effectives indépendante de la densité des contrions autrement dit des potentiels d'interaction indépendants de la densité des colloïdes. Cependant, pour autre valeurs de  $(\eta, \kappa_{res})$ , les contrions sont plus nombreux que les ions du sel, dans ce régime la charge effective et par suite l'écrantage sont dominés par les contrions. Par conséquent, le potentiel devient une fonction dépendante de la densité des colloïdes. Pour le modèle de Jellium, la fraction de remplissage critique  $\eta^*$ , entre les deux régimes d'écrantage est estimée par [37]:  $\eta_{jel}^* \approx \kappa_{res}^2 a^3 / Z_{eff}\lambda_B$ . Pour le modèle des cellules la fraction de remplissage critique  $\eta_{cel}^*$  est plus petite que celle du modèle de Jellium renormalisé. Dans le cas du modèle des cellules  $\eta_{cel}^*$  est déterminée d'une façon empirique, elle est égale à la valeur  $\eta_{cel}^* \approx 0.2\eta_{jel}^*$  pour  $\lambda_B/a = 0.01$ .

### 5.1.3 Modèle de Jellium modifié

Contrairement aux modèles précédents, le modèle de Jellium modifié tient compte des corrélations spatiales entre colloïdes. Dans le but de tester la consistance des trois approximations effectuée sur l'équation de PB, les résultats du comportement de la charge effective de saturation seront confrontés à autres valeurs issues de l'expérience.

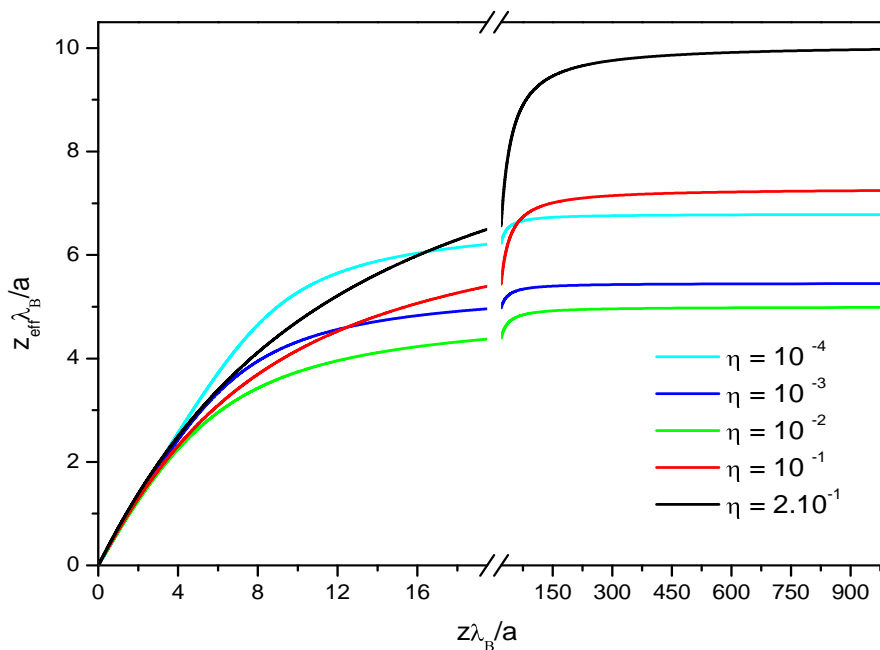


Fig 5.12. Comportement de la charge réduite renormalisée  $Z_{eff} \lambda_B / a$  en fonction de la charge nue du colloïde d'un système colloïdal aqueux sans sel pour plusieurs valeurs de  $\eta$ , selon le modèle de PB Jellium modifié [91].

Sur la figure 5.12 nous représentons la charge effective réduite, d'une suspension colloïdale aqueuse sans sel, en fonction de la charge nue du colloïde pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage ( $\eta = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 2 \cdot 10^{-1}$ )[91]. Nous observons que la charge effective présente qualitativement le même comportement que les modèles de cellules et de Jellium renormalisé mais avec des amplitudes plus petites que les valeurs précédentes correspondantes.

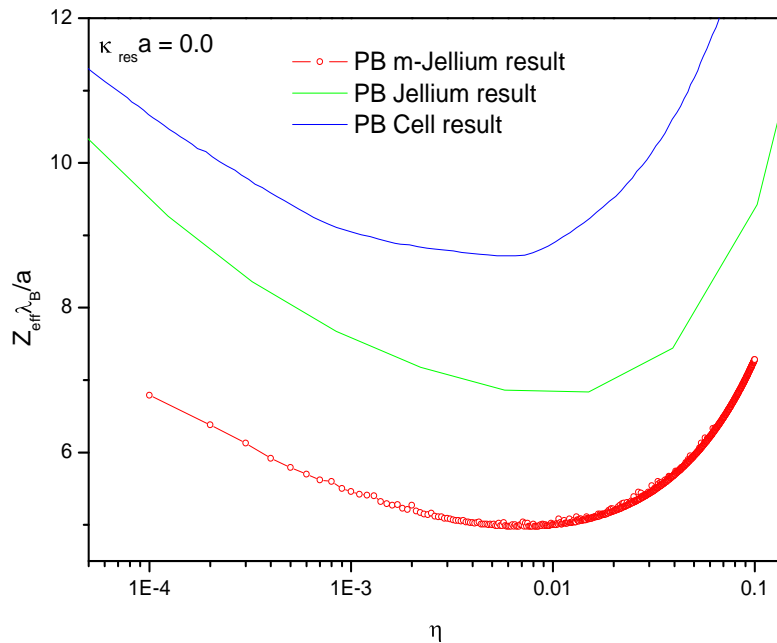


Fig 5.13 . Comparaison du comportement de la charge effective de saturation prédite par les trois modèles pour le cas sans sel. Les trois courbes présentent un minimum autour de la valeur  $\eta \approx 10^{-2}$  mais avec des amplitudes différentes.

Sur la figure 5.13, nous comparons le comportement de la charge effective réduite de saturation d'un système colloïdal sans sel en fonction de la fraction de remplissage obtenue par les trois modèles. Nous observons que pour toutes les valeurs de  $\eta$ , l'allure de la courbe de  $Z_{eff}^{*sat}$  du modèle de m-Jellium modifié est similaire à celle des modèles de Jellium renormalisé et des cellules.  $Z_{eff}^{*sat}$  du modèle de Jellium modifié présente un minimum au voisinage de la valeur  $\eta \approx 10^{-2}$  comme il est le cas pour les autres modèles, mais avec des amplitudes différentes. Cela signifie que le comportement de la charge effective est dominé par les mêmes mécanismes des modèles antérieurs combinés par l'influence des corrélations spatiales des macroions. La variation de l'amplitude de la charge dans les trois modèles revient principalement à l'approximation effectuée sur la forme de  $g(r)$ . Le modèle des cellules considère que le trou de corrélation, est inférieur à la distance moyenne entre colloïdes,  $g(r) = 0$  pour  $r < R$ . Le modèle de Jellium renormalisé, suppose qu'il n'existe pas de corrélations entre colloïdes, et que ces derniers sont distribués uniformément comme un gaz idéal. Finalement le modèle de m-Jellium est une combinaison des deux approximations précédentes, dans ce modèle, la zone trou de corrélation est donnée en fonction de la distance moyenne entre colloïdes. Cela explique les différents résultats issus de chaque approximation.



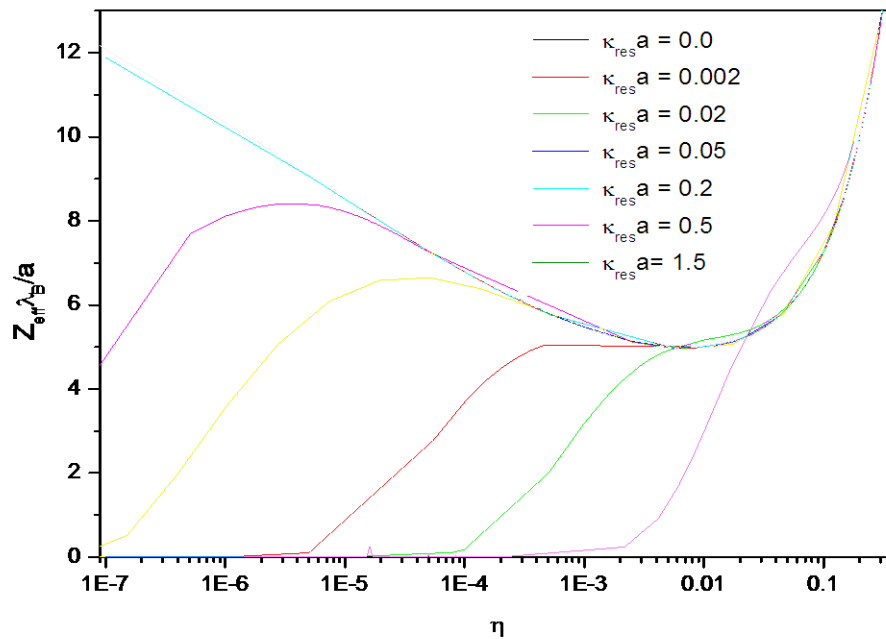


Fig 6.14. Variation de la charge effective de saturation en fonction du taux de remplissage pour plusieurs valeurs de la concentration du sel selon le modèle Jellium modifié [91].

La figure 5.14 illustre le comportement de la charge effective de saturation  $Z_{eff}^{*sat}$  en fonction de  $\eta$  pour plusieurs concentrations du sel ( $\kappa_{res} a = 0 \rightarrow 1.5$ ) [91]. Nous observons que : A l'exception du cas sans sel et des cas de très faibles concentrations du sel,  $Z_{eff}^{*sat}$  présente un comportement différent comparé aux modèles précédents. Au moment où la charge effective de saturation passe par un minimum pour des fractions de remplissage au voisinage de  $\eta \approx 10^{-2}$  et qui croit pour des valeurs grandes et petites à  $\eta = 10^{-2}$  dans le cas des modèles des cellules et de Jellium renormalisé, nous constatons que pour  $\eta > 10^{-2}$  le modèle de m-Jellium détermine une charge effective dont le comportement suit les autres modèles alors que pour des valeurs  $\eta < 10^{-2}$ , la situation devient différente. En effet pour des petites densités colloïdales, l'amplitude de la charge effective de saturation prend de petites valeurs ( $\kappa_{res} a = 0.02, 0.05$ ), cette amplitude commence à croître progressivement pour suivre les mêmes comportements prédits par les modèles de cellules et de Jellium renormalisé. En augmentant la valeur de la concentration du sel, ( $\kappa_{res} a = 0.2 \rightarrow 1.5$ ), nous constatons que  $Z_{eff}^{*sat}$  de saturation est presque nulle pour toute valeur de  $\eta < 10^{-2}$ . Au voisinage de  $\eta \approx 10^{-2}$ , la charge  $Z_{eff}^{*sat}$  commence à croître de nouveau et se comporte de la même façon que les courbes des charges effectives prédites par les autres modèles. Ces observations peuvent être interprétées comme suit: Pour les petites concentrations de sel, ( $\kappa_{res} a < 0.05$ ), la charge effective est dominée par les contrions. Cependant, pour des concentrations de sel plus élevées et à cause de la pression exercée par le sel, ces contrions se

redistribuent complètement autour du macroion éliminant ainsi sa charge nette. Par contre pour des fractions de remplissage plus grandes, le rôle affecté à la pression est inversé, dans ce type de situations, la pression expulse et arrache les contrions de la surface du colloïde donnant ainsi lieu à une augmentation de la charge effective comme il est prédit par les deux autres approximations. Le comportement de la charge effective prédite par le modèle de M-Jellium a été observé expérimentalement par Rojas-Ochoa et ses collaborateurs [92].

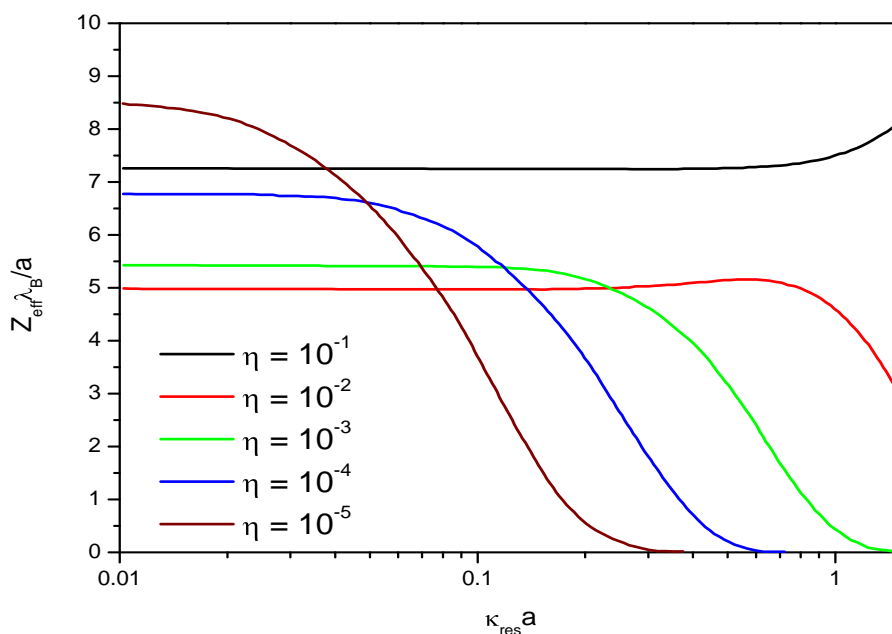


Fig 5.15. Variation de la charge effective de saturation en fonction de la concentration du sel pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage selon le modèle de Jellium modifié.

La figure 5.15 montre l'effet de la concentration du sel sur le comportement de la charge effective de saturation pour différentes valeurs de  $\eta$ . Nous observons que pour des systèmes colloïdaux dilués ( $\eta = 10^{-5}, 10^{-4}$ ), la charge effective tend rapidement vers une valeur nulle. Ce comportement traduit les processus d'annulation de la charge nue du colloïde par les contrions, poussés par la pression exercée par le sel, qui à leurs tours sont condensés dans le voisinage immédiat du polyon. Lorsque la fraction de remplissage augmente, nous constatons que pour un rang ( $10^{-2} < \kappa_{res} a < 10^{-1}$ ), la charge effective de saturation présente des valeurs presque constantes. De nouveau, ces amplitudes tendent vers la valeur nulle lorsque la quantité du sel ajouté devient importante ( $\kappa_{res} a > 10^{-1}$ ). Nos interprétations de ces différents comportements sont les suivantes : l'effet des contrions appartenant à la DCD du macroion commence à s'éliminer mutuellement par les microions du système, de telle sorte que la charge effective persiste constante. Ces phénomènes ont été récemment observés par Lobaskin [93], dans des simulations numériques de Monte Carlo intensives sur le modèle

primitif. Pour des systèmes colloïdaux plus denses, l'amplitude de la charge effective augmente de valeur puisque la pression exercée par le sel devient suffisante pour pouvoir expulser les contrions à l'extérieur de la DCD autrement dit vers le milieu. Les différents comportements de la charge effective de saturation (annulation et accroissement de l'amplitude de charge effective) en fonction du couple  $(\eta, \kappa_{res})$  expliquent le comportement du potentiel effectif qui peut être altéré d'une interaction répulsive mole de longue portée à une interaction répulsive entre sphères dure neutres effectives.

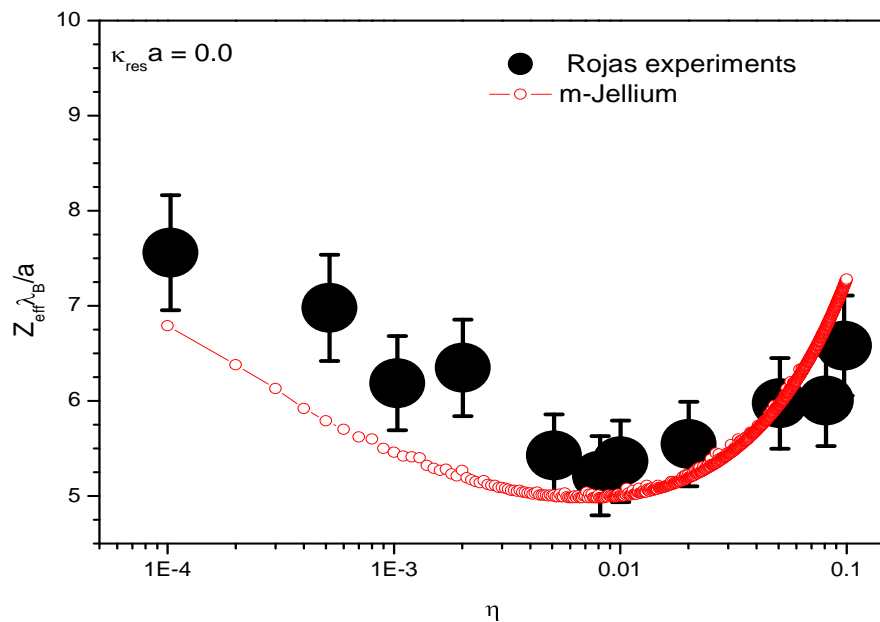


Fig 5. 16. Comparaison des résultats de la charge effective de saturation en fonction de la fraction de remplissage, du cas sans sel, obtenue par le modèle de Jellium modifié [91] avec les résultats expérimentaux de Rojas Ochoa [92].

La Figure 5.16 montre une comparaison des résultats de la charge effective de saturation dans le cas sans sel du modèle de Jellium modifié [91], avec les résultats issues d'une expérience de diffusion de la lumière effectuée par Rojas-Ochoa [92] sur un système formé de particules sphériques de polystyrène de Latex. Le rayon des particules est de l'ordre de  $(55 \pm 5.5) \text{ nm}$  et le paramètre  $\lambda_B / a = 0.2$ . Il est clair que le modèle de m-Jellium reproduit bien le comportement de la charge effective lorsque le rôle des corrélations spatiales entre colloïdes devient significatif.

## 5.2 Propriétés de Structure

La fonction de partition du système colloïdal original coïncide avec celle du système réduit décrit par le OCM. Cela signifie que, sous certaines considérations, le OCM préserve les propriétés thermodynamiques du système original. Le passage du système original formé de colloïdes, contrions et les ions du sel ajouté au système OCM formé de macroions couronnés par leurs nuages ioniques (macro-objets) doit conserver les amplitudes de tout operateur dépendent uniquement des vecteurs positions et quantités de mouvement des macro-objets. La description de la structure des particules colloïdales par le OCM à travers un Hamiltonien  $H_{eff}$ , est totalement équivalente à la description de la structure par le système original.

Pour une suspension colloïdale chargée homogène et isotrope, décrite par le OCM dont les interactions entre macro-objets sont données par le potentiel pair effectif  $u_{eff}(r)$ , le système d'équation à résoudre se réduit à:

$$\begin{cases} h(r) - c^{eff}(r) = \gamma^{eff}(r) = \rho_c \int dr' h(r) c^{eff}(|r - r'|) & OZ \\ h(r) = \exp[\gamma^{eff}(r) - \beta u_{eff}(r) - B^{eff}(r)] - 1 & RF \end{cases},$$

où  $h(r) = g(r) - 1$  indique la fonction de corrélation totale colloïde-colloïde du système réduit qui coïncide avec celle du système original.  $c^{eff}(r)$  et  $\gamma^{eff}(r)$  représentent respectivement les fonctions de corrélation directes et indirecte effectives entre paire de macro-objets.  $\rho_c$  est la densité des macro-objets qui est égale à la densité moyenne des colloïdes et  $B^{eff}(r)$  représente la fonction pont effective. Ecrire  $B^{eff}(r) = 0$  définit l'équation intégrale HNC, la relation de fermeture SC2VM suppose que la fonction pont est écrite comme:

$$B^{eff}(r) = -\xi(r, \tau)(\gamma^{eff})^2(r)/2[1 - \alpha\gamma^{eff}(r)].$$

Nous rappelons que dans cette expression  $\xi(r, \tau)$  et  $\alpha$  sont respectivement définies comme  $\xi(r, \tau) = 1 - [1 + \tanh(r - a)][(\tau - 1)/2]$  et  $\alpha = \vartheta(1.1 - \rho_c a^3/3)$ .  $\tau$  et  $\vartheta$  sont des paramètres d'optimisation numérique utilisés dans l'implémentation de la Condition de la Consistante Thermodynamique que nous détaillons ultérieurement. Pour des commodités de programmation numérique, il est préférable de réécrire le potentiel d'interaction effectif sous une forme réduite comme :

$$\beta u_{eff}(\tilde{r}) = C_v \frac{e^{-\kappa_{eff} a(\tilde{r}-2)}}{\tilde{r}},$$

où  $\tilde{r} = r/a$  et la valeur du contacte du potentiel ;  $C_v$  est définie comme:

$$C_v = \frac{1}{\lambda_B/a} \left( \frac{Z_{eff} \lambda_B/a}{1 + \kappa_{eff} a} \right)^2.$$

L'expression du paramètre d'écrantage effectif peut être arrangée comme suit:

$$(\kappa_{eff} a)^2 = (\kappa_1 a)^2 \left[ \left( 1 + \frac{\kappa_{res} a}{\kappa_1 a} \right)^4 \right]^{1/2},$$

avec  $(\kappa_1 a)^2 = 3\eta \hat{Z}_{eff}$  et  $(\kappa_{res} a)^2 = 8\pi \lambda_B c_s a^2$ . Notons que l'écriture précédente du potentiel facilite l'identification du potentiel Zeta qui est une quantité mesurable par l'expérience [94] et qui donne des informations sur l'agglomération et la stabilité du système colloïdal.

Nous avons résolu numériquement l'équation d'Ornstein Zernike effective couplée aux relations de fermetures SC2VM et HNC. La méthode de résolution numérique utilisée est basée sur l'algorithme de Labick [88] détaillé dans l'annexe B. L'intégration numérique est effectuée en utilisant  $2024\Delta r$  (ou  $\Delta k$ ) pas dans l'espace réel  $\mathbf{r}$  et l'espace de Fourier  $\mathbf{k}$ . Toutes les fonctions de structure ont été calculées à l'échelle des colloïdes (rayon  $a$ ). Pour une suspension aqueuse à une température  $T = 293 K$ , nous avons  $\lambda_B = 7.198\text{\AA}$ .

Système	$\lambda_B/a$	$Z_{eff} \lambda_B/a$	$\kappa_{eff} a$	$C_v$	$a$ (Å)
<b>a</b>	0.3558	5.877	0.419	48.14	20
<b>b</b>	0.1779	5.093	0.360	75.36	40
<b>c</b>	0.0445	4.972	0.386	289.09	160

Tableau 5.2. Paramètres du potentiel d'interaction des systèmes de la figure 5.17.

La figure 5.17 illustre la fonction de distribution paire colloïde-colloïde  $g(r)$  en fonction de la distance réduite  $r/a$  de trois systèmes colloïdaux aqueux fortement chargés sans sel définies pour une fraction de remplissage  $\eta = 0.01$ . La charge effective, le paramètre de couplage, le rayon des colloïdes ainsi que la valeur du contacte du potentiel de chaque système sont regroupés sur le tableau 5.2. Les paramètres renormalisés ont été calculés selon le modèle de Jellium modifié. Les valeurs de  $Z_{eff}\lambda_B/a$  choisies correspondent au régime de saturation dicté par la figure 5.14. Les lignes continues représentent les résultats de la SC2VM, les lignes discontinues montrent les résultats de la HNC alors que les cercles illustrent les données de simulation numérique intensive de Monte Carlo réalisés par Linse [95]. Pour ce cas,  $\eta = 0.01$  et  $\kappa_{res}a = 0.0$ , les trois valeurs de  $Z_{eff}\lambda_B/a$  sont autour du minimum de la courbe de la charge effective de saturation de la figure 5.14 (ligne noire). De la figure 5.17, nous observons que la HNC donne des résultats moins bons que la relation SC2VM comparées aux données de Monté Carlo. Ceci revient au fait que la HNC n'est pas consistante. En effet quoique la HNC possède des expressions analytiques de l'énergie libre et du potentiel chimique, son application pour le potentiel Yukawa souffre d'une inconsistance entre les équations d'état, du viriel et de la compressibilité, ceci a été vérifié dans le travail réalisé par López [26].

En général, le traitement du problème de la consistance thermodynamique des TEI auto consistantes consiste à calculer des fonctions de distribution paires qui dépendent de certains paramètres. Ces paramètres sont déterminés numériquement par des processus d'optimisation jusqu'à obtention d'une consistance souvent partielle entre les équations d'états calculées à partir de plusieurs voies -(viriel-compressibilité), (viriel- potentiel chimique), (viriel- énergie interne)-. Dans le travail original de Lomba [36],  $\tau$  et  $\vartheta$  sont des paramètres utilisés pour forcer le critère de la consistance. D'une part, le paramètre  $\tau$  est utilisé pour forcer la consistance en comparant la compressibilité isotherme  $\chi$  calculée à partir des théorèmes de fluctuation et de viriel. Le deuxième paramètre est exploité pour forcer la consistance entre la pression de viriel et le potentiel chimique via la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem. Dans notre cas et à cause de la complexité du traitement, La Condition de la Consistance Thermodynamique pour la relation de fermeture SC2VM doit être reformulée.

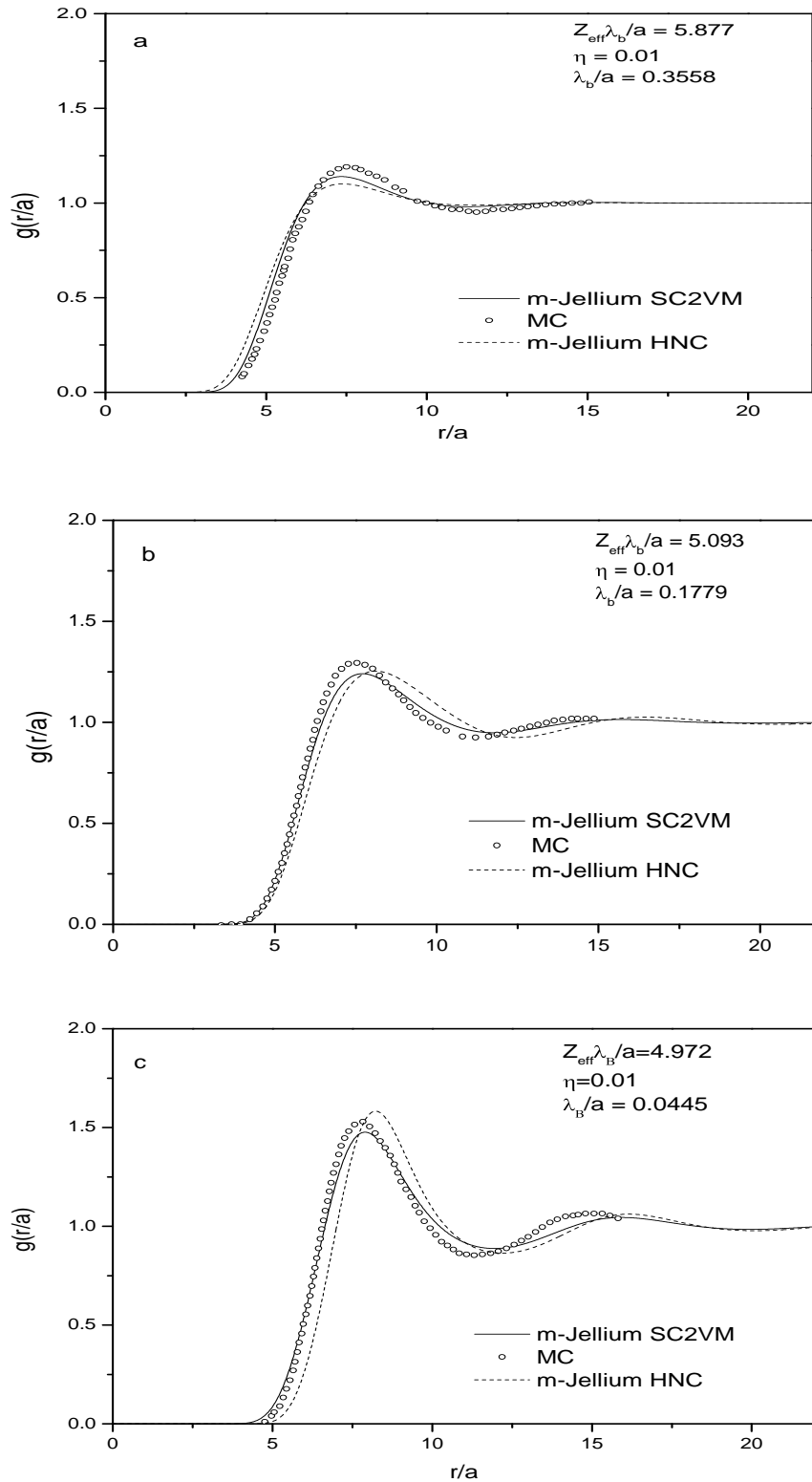


Fig 5. 17. Fonction de distribution paire colloïde-colloïde en fonction de la distance d'un système colloïdal fortement chargé aqueux sans sel définie par une fraction de remplissage de valeur  $\eta = 0.01$ . Les paramètres du potentiel d'interaction sont respectivement :  $\lambda_B/a = 0.3558$  et  $Z_{eff}\lambda_B/a = 5.877$ , cas (a),  $\lambda_B/a = 0.1779$  et  $Z_{eff}\lambda_B/a = 5.093$ , cas (b) et  $\lambda_B/a = 0.0445$  et  $Z_{eff}\lambda_B/a = 4.972$  cas (c).

### 5.2.1 Condition de la Consistance Thermodynamique pour la relation SC2VM

Dans le cas *des potentiels de paires effectifs dépendant de la densité*, l'implémentation de la condition de la consistance thermodynamique doit être réalisée avec beaucoup de soin et prudence. Pour ce type de potentiels, le théorème de fluctuation ne peut pas être appliqué audacieusement. Dans ce sens, l'implémentation de la condition de la consistance thermodynamique dans le cas où le potentiel DLVO dépend de la densité n'est pas une tâche facile. Dans le but de surmonter ce problème, nous avons éliminé le deuxième critère de consistance (viriel- potentiel chimique), le choix de  $\vartheta$  est empirique et nous avons gardé le premier paramètre.  $\tau$  est définie en imposant la contrainte suivante :

$$(\chi)_{OZ} = (\chi)_{OR},$$

dans cette relation,  $(\chi)_{OZ}$  représente le coefficient de la compressibilités osmotiques provenant du formalisme des TEI,  $(\chi)_{OZ} = 1 + \rho_c \hat{h}(0)$ . Ici  $\hat{h}(0)$  est la transformé de Fourier de la fonction de corrélation totale du système réduit. La quantité  $(\chi)_{OR}$  représente la contribution du coefficient de la compressibilité osmotique du système original (système colloïdal). Les développements proposés par Dobnikar et collaborateurs [37], permettent de définir  $(\chi)_{OR}$ . En effet, dans le cas où le potentiel DLVO est indépendant de la densité des colloïdes (cas où l'écrantage appartient au régime dominé par les ions du sel),  $(\chi)_{OR}$ , peut être approximée par la compressibilité osmotique de viriel du système OCM réduit,  $(\chi)_{OCM}$ . Par contre dans le cas où le potentiel effectif DLVO dépend de la densité des colloïdes (cas où l'écrantage appartient au régime dominé par les contrions), la plus grande contribution de la pression provient des microions , cette dernière a été définie ( voire chapitre 3 ) en terme de paramètres effectifs résultant de la résolution numérique de l'équation de PB approchée. Dans ce cas,  $(\chi)_{OR} \approx (\chi)_{PB}$ . Selon Dobnikar et ces collaborateurs [37], lorsque l'écrantage est dominé par les contrions, approximée le coefficient de la compressibilité isotherme osmotique par  $(\chi)_{OR} \approx (\chi)_{PB} = 1/Z_{eff}$  est acceptable. La connaissance du coefficient de la compressibilité isotherme osmotique du système colloïdal original est utilisée dans le cas où le potentiel dépend de la densité comme critère de consistance thermodynamique pour la détermination de la Fonction de Distribution Paire (FDP) des objets chargés du nouveau système réduit. La FDP du OCM est fidele, selon des considérations données, à la structure réelle des particules mésoscopique de la suspension colloïdale.

Sur la figure 5.18 nous avons tracé les fonctions de corrélation total  $h(r)$  et directe effective  $c^{eff}(r)$  en fonction de la distance  $r/a$  d'une suspension colloïdale aqueuse sans sel de fraction de remplissage  $\eta = 0.01$ . Les paramètres de couplage sont illustrés sur chaque graphe. Les paramètres effectifs des figures 5.18a et /5.18b correspondent respectivement aux paramètres effectifs des figures 5.17a et 5.17c. Nous Observons que dans les deux cas, la fonction  $c^{eff}(r)$  est caractérisée par une longue portée comparée à la portée de la fonction  $h(r)$ . Ceci n'est pas le cas pour autre potentiels tels que le potentiel de Lennard Jones, du puits carré et le potentiel des sphères dures.



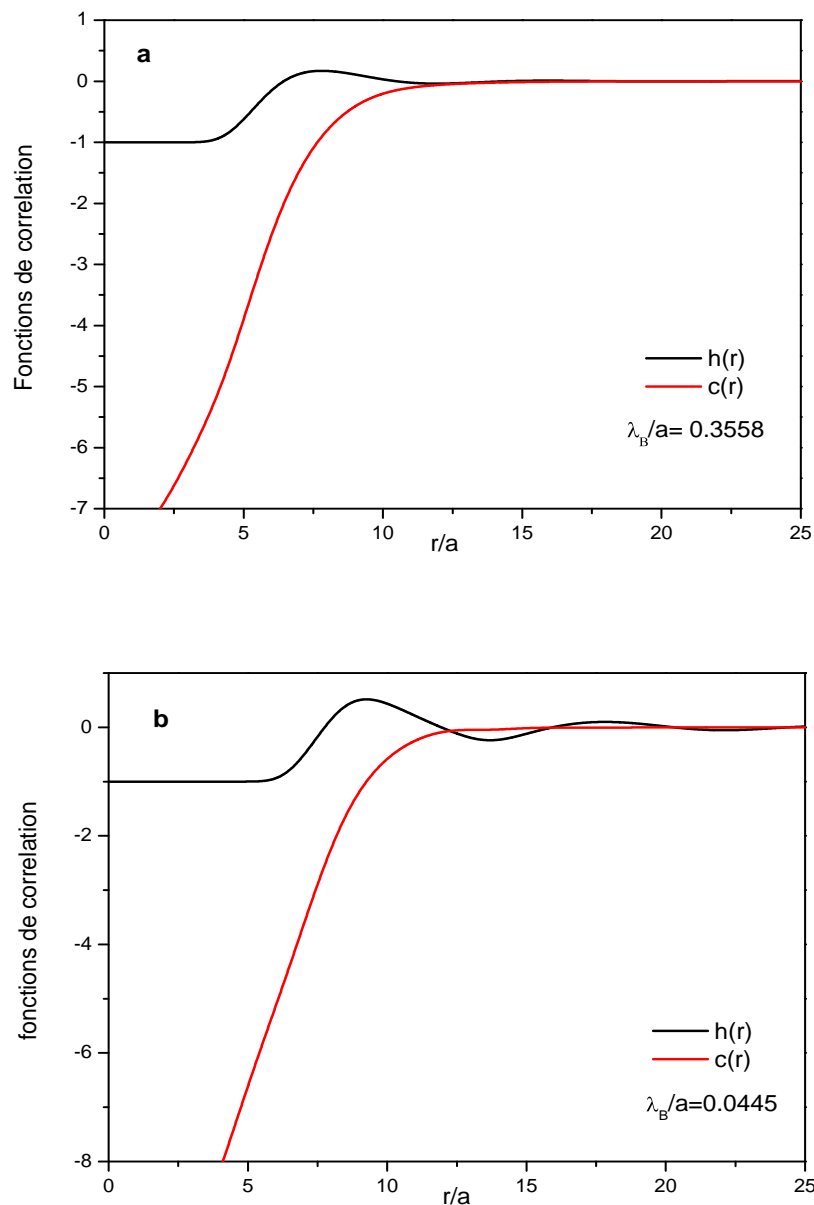


Fig 5.18. Comportement des fonctions de corrélation total  $h(r)$  et directe  $c(r)$  en fonction de la distance  $r/a$  d'une suspension colloïdale aqueuse sans sel de fraction de remplissage  $\eta = 0.01$ . Les paramètres effectifs des figures 5.18a et 5.18b correspondent respectivement aux paramètres effectifs des figures 6.17a et 6.17c.

Contrairement aux potentiels simples, la fonction de corrélation directe effective du potentiel DLVO dans le cas sans sel ajouté est de longues portées. Comme  $c^{eff}(r)$  est proportionnelle au potentiel, ce comportement revient à la partie coulombienne exponentiellement écranté du potentiel DLVO. Dans le cas où une quantité de sel est ajoutée, la situation peut changer. Vu qu'une quantité considérable du sel ajouté peut écranté la charge nette du colloïde, la partie électrostatique du potentiel DLVO dans ce cas devient minimale, la contribution des sphères dures gouverne les interactions effectives et par suite les traitements

standards des TEI sur le critère de la consistance thermodynamique peuvent directement être appliqués [35, 42].

Dans le but de comparer les portées des fonctions de structure du potentiel DLVO avec le potentiel simple de Lennard Jones (LJ), nous avons calculé les fonctions de corrélation totale et directe d'un système colloïdale décrit par le potentiel de Lennard Jones. Nous avons tracé sur la figure 5.19 ces fonctions de corrélation. Ces dernières sont générées par la relation de fermeture PY à la température réduite  $T^* = (k_B T / \epsilon) = 1.2$  et pour la densité réduite  $\rho^* = \rho a_{LJ}^3 = 0.6$ . Il est clair que, au delà de la distance  $r = 2a_{LJ}$ , la fonction  $c(r) \rightarrow 0$  traduisant ainsi la courte portée du potentiel LJ. La fonction  $h(r)$  présente respectivement un premier maximum et un deuxième maximum (pic) pour  $r/a_{LJ} = 1.13$  et 2.18, ces pics sont des signatures des premiers et des deuxièmes proches voisins d'une particule centrale. Le comportement asymptotique, de longue portée, de la fonction  $h(r)$  du potentiel LJ reflète l'effet des corrélations indirectes entre les macromolécules.

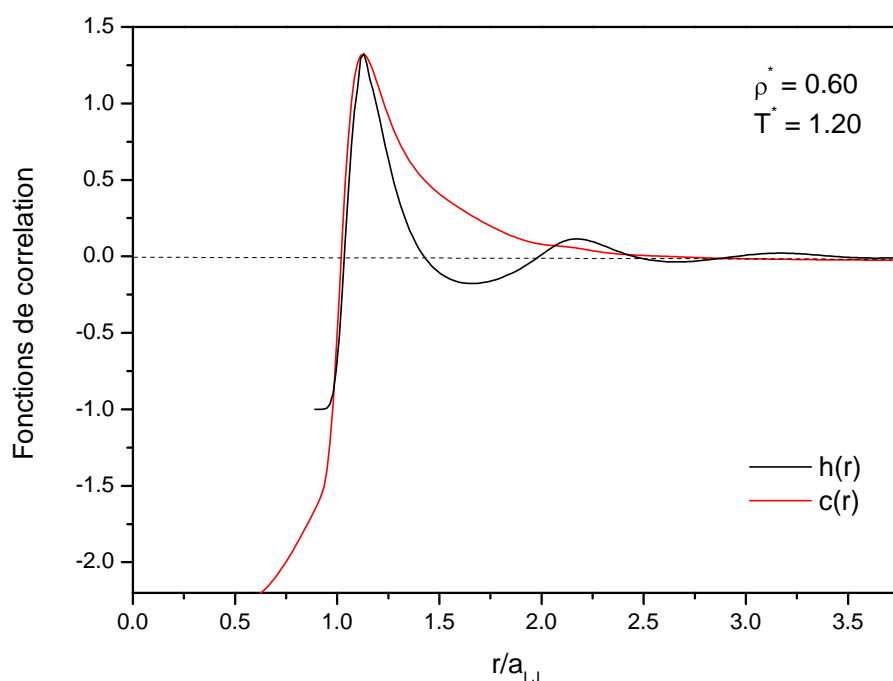


Fig 5. 19. Fonctions de corrélation totale et directe générées par la PY du potentiel Lennard-Jones à la température réduite  $T^* = (k_B T / \epsilon) = 1.2$  et pour la densité réduite  $\rho^* = \rho \sigma_{LJ}^3 = 0.6$ .

Puisque l'ajout du sel à la suspension colloïdale chargée stable est traduit par l'annulation de la charge effective, les interactions entre DCD peuvent être approximées par ceux entre sphères dures. La figure 6.20, illustre le comportement de la fonction de distribution paire du potentiel des Sphères Dures (SD) en fonction de la distance  $r/a_{SD}$ . Ici  $a_{SD}$  est le diamètre des particules colloïdales dures et  $\rho^* = \rho a_{SD}^3$  représente la densité réduite. La connaissance des fonctions de distribution paires du potentiel des Sphères Dures est utile pour la compréhension de la structure du potentiel Yukawa dans le cas où l'écrantage est gouverné par les ions du sel ou de n'importe quel potentiel  $u(r)$  dans la limite  $\beta u(r) \gg 1$ .

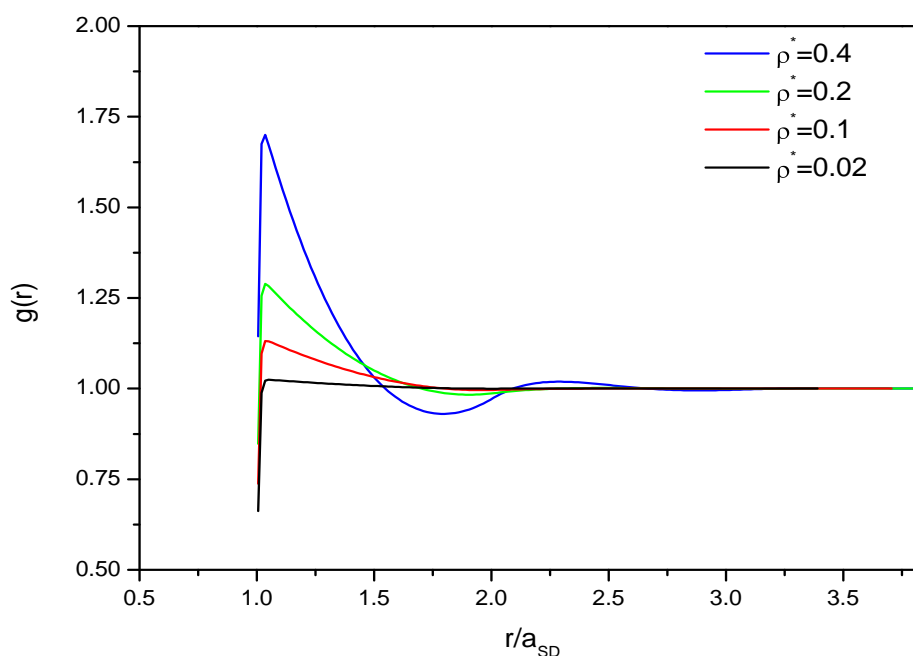


Fig 6.20. Fonction de distribution de paires du potentiel des sphères dures pour différentes valeurs de la densité réduite  $\rho^* = \rho a_{SD}^3$  générée par la PY,  $a_{SD}$  désigne le rayon des sphères dures.

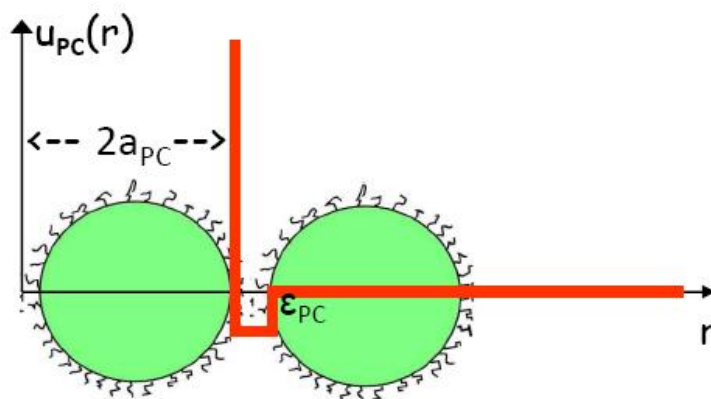


Fig 5. 21. Interaction stérique décrite par le modèle du puits carré.

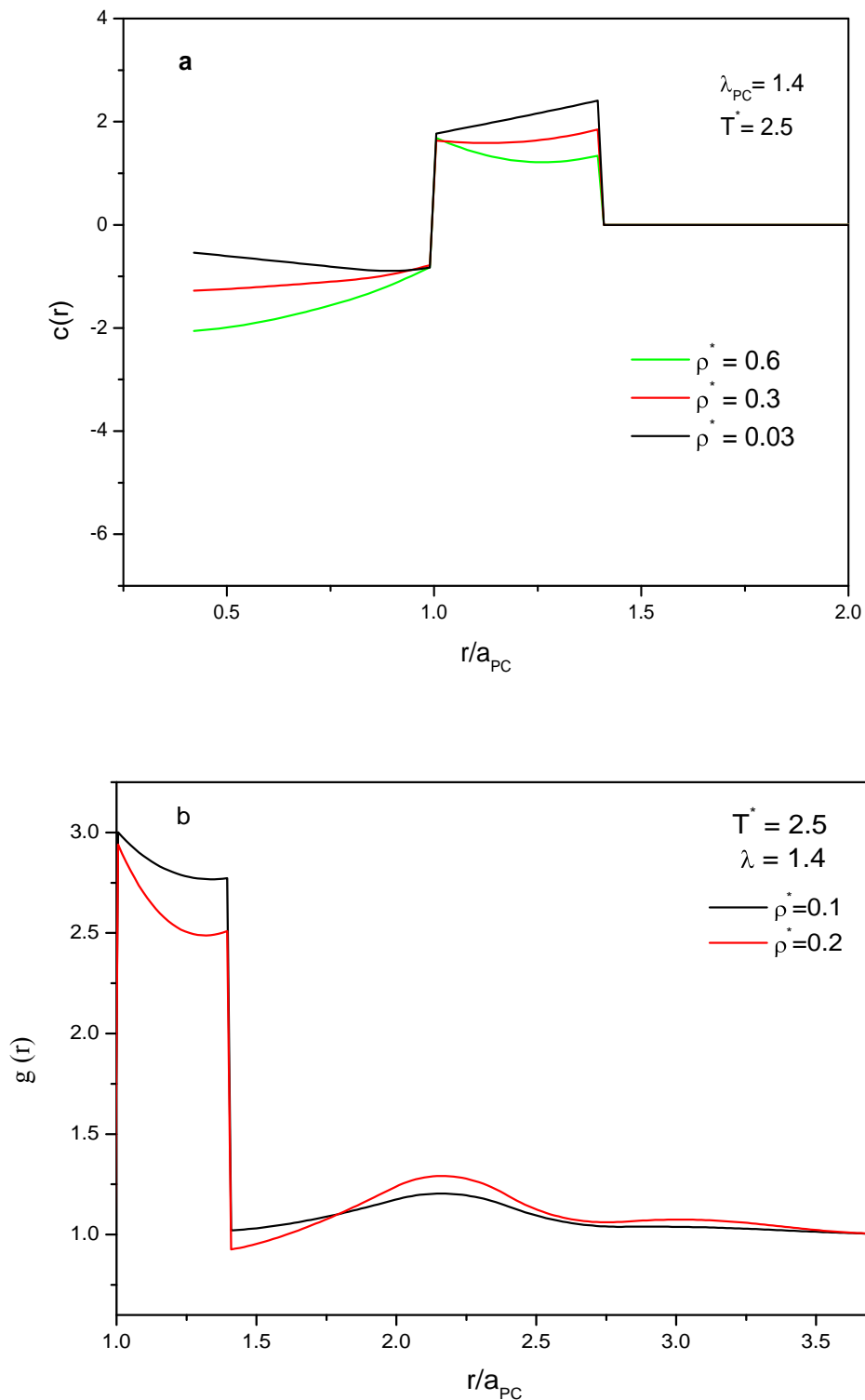


Fig 6.22. Fonction du structure de corrélation directe **(a)** et de distribution de paires **(b)** d'une suspension colloïdale modélisée par le potentiel puits carré, Les états thermodynamique sont illustrés sur chaque courbe,  $T^* = k_B T / \epsilon$  et  $\rho^* = \rho a_{PC}^3$  représentent respectivement la température et la densité réduites du système.

Notons que pour certains potentiels, l'étude de la portée de la fonction de corrélation directe est suffisante pour définir la structure et les propriétés thermodynamiques de systèmes physiques. Dans notre article [44] nous avons déterminé la structure et les propriétés thermodynamiques du potentiel puits carré à partir de la portée de la fonction de corrélation directe de ce dernier. Ce potentiel est l'extension la plus simple du potentiel des SD, voir fig 5.21, il est infinie à l'intérieur des particules sphériques de rayon  $a_{PC}$ , il prend une valeur de profondeur  $-\varepsilon_{PC}$  entre  $a_{PC}$  et  $a_{PC} + \lambda_{PC}$  et il est nul ailleurs. Ce potentiel est attractif ou répulsif selon le signe de  $\varepsilon_{SW}$ .  $\lambda_{PC}$  est un paramètre spécifique du potentiel, il est relié à  $\varepsilon_{PC}$  et  $a_{PC}$  par  $\varepsilon_{SW} = \lambda_{PC} / (a_{PC} + \lambda_{PC})$ . Le potentiel puits carré est récemment utilisé comme modèle pour décrire les interactions effectives stériques d'origine entropique entre particules colloïdales neutre de taille différentes [32]. Les travaux d'Asakura et Oosawa [96] sur les mélanges binaires asymétriques neutres ont montré que les forces entropiques entre les particules mésoscopiques neutres dérivent d'un potentiel effectif ayant la forme du potentiel puits carré. Sur la figure 6.22 sont illustrés quelques de nos résultats des fonctions de corrélation directe -figure 6.22a- et de distribution paire -figure 6.22b- du potentiel puits carré pour les états thermodynamiques  $T^* = 2.5$  et  $\lambda_{PC} = 1.4$ , les densités réduites sont illustrées sur les graphes correspondants.

### 5.2.2 Effet de la fraction du remplissage des colloïdes sur la structure

Sur la figure 6.23, nous traçons la fonction de distribution de paires d'un système colloïdal sans sel ajouté ( $\kappa_{res}a = 0$ ) reproduite en utilisant nos résultats de SC2VM (lignes continues) que nous comparons avec nos résultats de la HNC (lignes discontinues) et les données de simulations de Monté Carlo (cercles) effectué par Linse [95] pour plusieurs valeurs du taux de remplissage, les valeurs utilisées du bas vers le haut sont respectivement  $\eta = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04$  et  $0.08$ . Les valeurs de la charge effective de saturation correspondantes peuvent être tirées de la figure 5.14, la valeur du paramètre de couplage est fixé par  $\lambda_B/a = 0.3558$ . De nouveau, nous trouvons un bon accord entre nos résultats de la SC2VM et les résultats de MC pour toutes les concentrations. Comparé aux fluides moléculaires, la structure des fluides colloïdaux chargés commence à apparaître pour des faibles fractions de remplissage qui correspondent aux densités  $\rho_c = 3\eta/4\pi a^3$ . Pour l'état  $\eta = 0.08$ , la distance trou de corrélations est  $r/a \approx 2.5$  alors que la distance d'approche minimale entre deux colloïdes est de l'ordre  $r/a \approx 4$ .

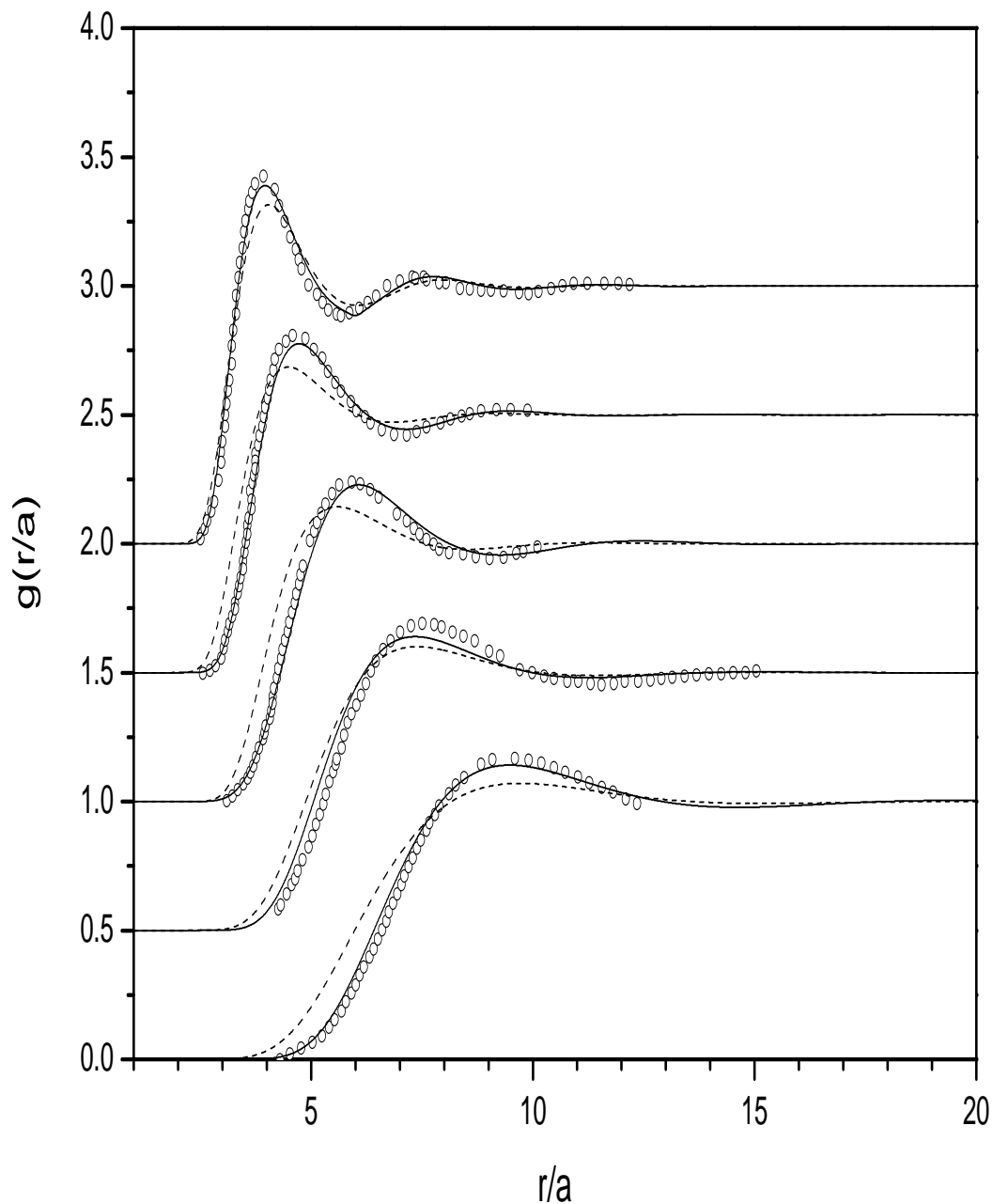


Fig 6.23. Effet de la fraction de remplissage sur la fonction de distribution de paire colloïde-colloïde en fonction de la distance d'une suspension colloïdale fortement chargée aqueuse sans sel,  $\lambda_B/a = 0.3558$ . Les fractions de remplissage utilisées du bas vers le haut sont respectivement  $\eta = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04$  et  $0.08$ . Les valeurs de la charge effective de saturation correspondantes peuvent être tirées de la figure 5.14. Pour des raisons de clarté, les courbes sont décalées par 0.5. Les lignes continues et discontinues représentent respectivement nos résultats de la SC2VM et de la HNC, les cercles représentent les données de simulations de MC réalisé par Linse [95].

### 6.2.3 Effet de la concentration du sel sur la structure

La présence du sel dans la suspension influe la répartition des contrions qui définit l'épaisseur de la DCD (voir figures 5.6, 5.11, 5.15). Sachant que les interactions effectives, définies précédemment dans le cadre d'un modèle donné, ne sont autre que des interactions entre DCD, l'effet du sel sur la structure des macroions doit être étudié.

Sur la figure (5.24), nous avons tracé la fonction de distribution paire colloïde-colloïde à une température ambiante ( $\lambda_B \approx 7.2$ ) d'une suspension colloïdale aqueuse en contact avec un réservoir contenant un électrolyte symétrique 1 :1. Dans le but de comparer nos résultats avec les résultats de Lobaskin et al [93], nous avons utilisé une fraction de remplissage  $\eta = 0.0084$ . Le paramètre de couplage est fixé à  $\lambda_B/a = 0.36$ . La concentration du sel dans le réservoir du gauche vers la droite sont respectivement données par :  $\kappa_{res}a = 3.28$ ,  $\kappa_{res}a = 1.04$  et  $\kappa_{res}a = 0.00$ . Les valeurs de la charge effective réduite correspondantes sont respectivement  $Z_{eff}\lambda_B/a = 19.50$ ,  $Z_{eff}\lambda_B/a = 9.22$  et  $Z_{eff}\lambda_B/a = 6.05$ . De nouveau la HNC présente des résultats pauvres devant la SC2VM comparées aux données de Monté Carlo de Lobaskin.

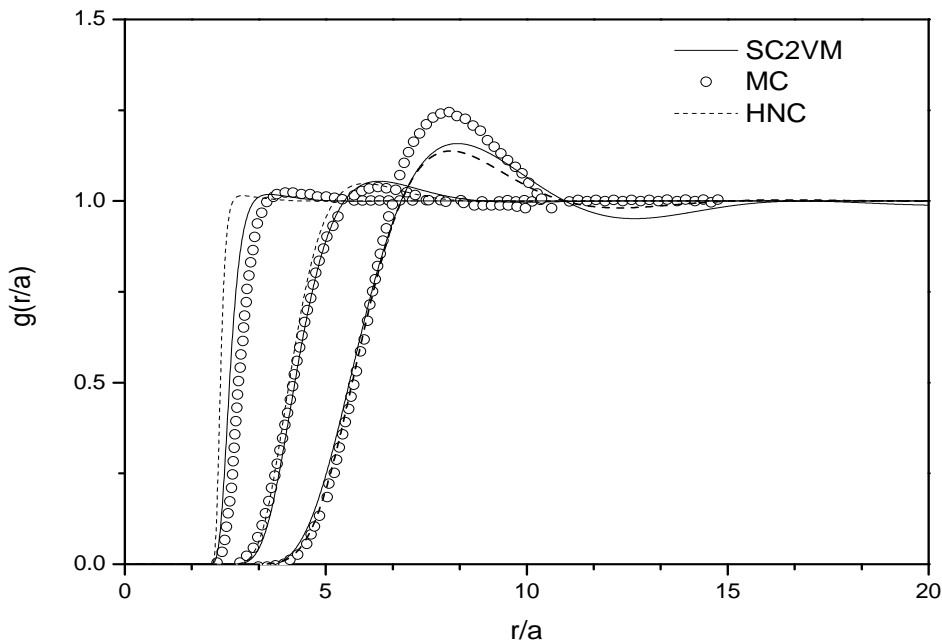


Fig 5.24. Fonction de distribution paire colloïde-colloïde d'une suspension colloïdale aqueuse en contact avec un réservoir contenant un électrolyte symétrique 1 :1.  $\eta = 0.0084$ ,  $\lambda_B/a = 0.36$ . Les valeurs de la concentration du sel dans le réservoir du gauche vers la droite sont respectivement données par :  $\kappa_{res}a = 3.28$  avec  $Z_{eff}\lambda_B/a = 19.50$ ,  $\kappa_{res}a = 1.04$  avec  $Z_{eff}\lambda_B/a = 9.22$  et  $\kappa_{res}a = 0.00$  avec  $Z_{eff}\lambda_B/a = 6.05$ . Les lignes continues et discontinues représentent respectivement

nos résultats de la SC2VM et de la HNC alors que les cercles montrent les données de simulation de MC de Lobaskin [93].

L'analyse des courbes de la figure 6.24 montre que dans le cas de systèmes contenant un électrolyte symétrique monovalent 1 :1, la fonction de distribution de paires suit des tendances générales. Comme il a été prédit préalablement, un accroissement de la concentration du sel abouti à un large écrantage et par suite une perte de la structure colloïdale. Dans le régime où l'écrantage est dominé par le sel, les fonctions de corrélation deviennent presque indépendantes de la densité des colloïdes. Pour ces cas, la charge effective des colloïdes ainsi que le potentiel effectif présentent une lente variation en fonction de la fraction de remplissage des colloïdes, ceci explique la variation lente des fonctions de structure pour les hautes concentrations du sel. Autre caractéristique importante de ce type de suspensions colloïdales est le fait que pour des concentrations de sel très élevées, la structure des colloïdes devient sans importance car l'écrantage important exige à la structure de se comporter comme un gaz dans le sens où un colloïde ne ressent pas l'effet de charges voisines.

#### 5.2.4 Effet du paramètre de couplage $\lambda_B/a$ sur la structure : cas sans sel

Dans le but d'explorer l'effet de la variation du paramètre de couplage sur la structure de suspension colloïdale ionisée, nous avons tracé sur la figure 5.25 la Fonction de distribution paire colloïde-colloïde d'un système sans sel de fraction de remplissage fixée à  $\eta = 0.01$  pour différentes valeurs de  $\lambda_B/a$ . Les valeurs des paramètres renormalisés de la figure 5.25 sont prises de l'article de Lu [79], la charge effective est dans ce cas égale à 22.28. Les valeurs du paramètre de couplage utilisées du bas vers le haut sont respectivement  $\lambda_B/a = 0.0222, 0.0445, 0.0889, 0.1779, 0.3558$  et  $0.7115$ . De la figure 5.25 nous constatons un bon accord entre nos résultats de la SC2VM et les prédictions de MC. La supériorité des résultats de la relation SC2VM devant ceux de la HNC comparés aux données de MC est aussi claire, excepté le cas  $\lambda_B/a = 0.7115$ . En effet les autres cas sont caractérisés par des valeurs du paramètre du couplage petites devant l'unité, ceci garantit le fait que les corrélations microion-microion restent petites, ce qui permet de décrire le système colloïdal par le OCM. Pour la valeur  $\lambda_B/a = 0.7115$ , il ya un accord qualitatif entre nos résultats et les données de MC, ceci revient au fait que les corrélations microion-microion pour une valeur  $\lambda_B/a = 0.7115$  commence à devenir importante.



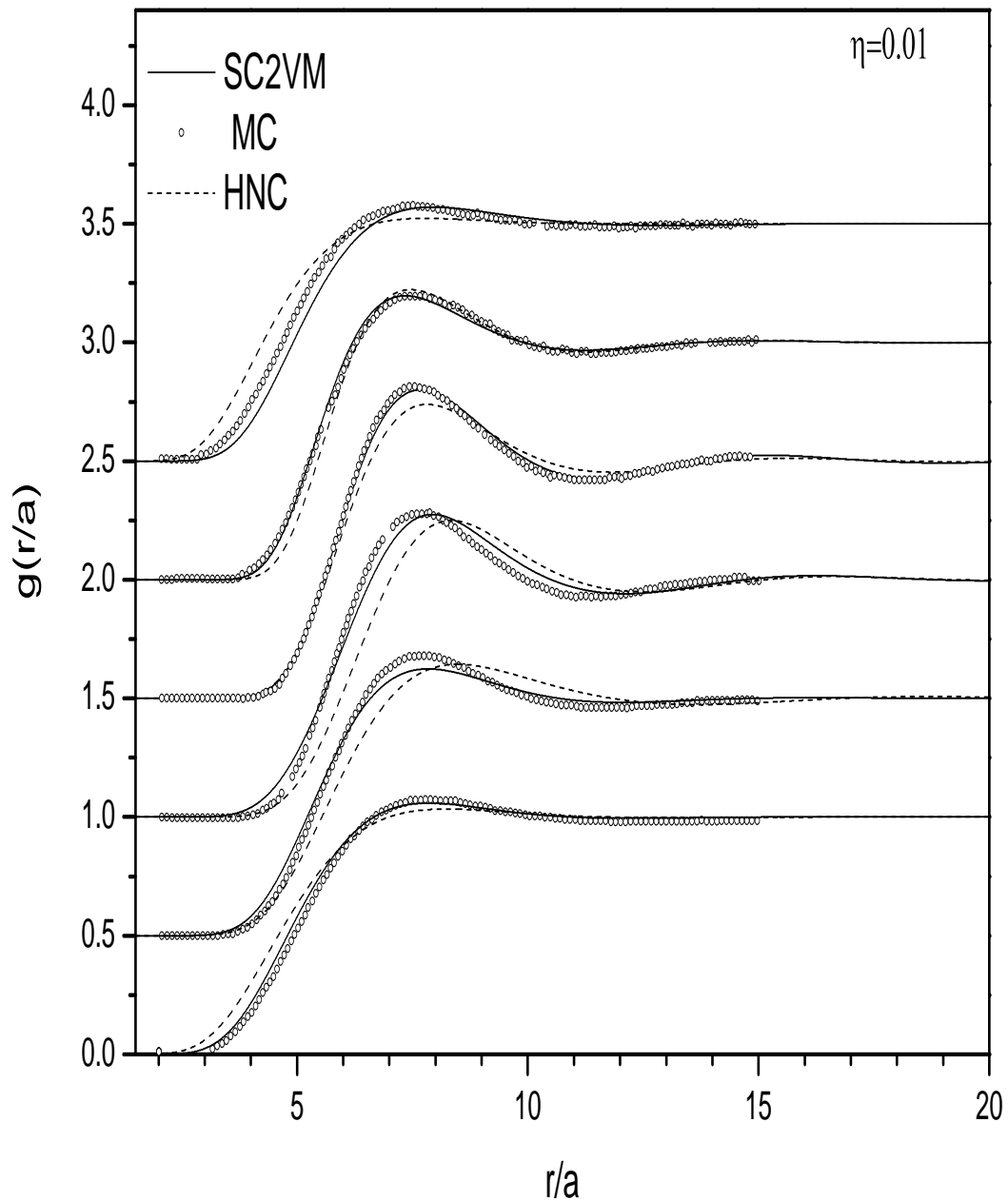


Fig 5.25. Fonction de distribution paire colloïde-colloïde en fonction de la distance d'un système colloïdale sans sel de charge effective  $Z_{\text{eff}} = 22.28$  et de fractions de remplissage  $\eta = 0.01$ . Les valeurs du paramètre de couplage utilisées du bas vers le haut sont respectivement  $\lambda_B/a = 0.0222, 0.0445, 0.0889, 0.1779, 0.3558$  et  $0.7115$ . Pour des raisons de clarté, les courbes sont décalées par 0.5. Les lignes continues et discontinues représentent respectivement nos résultats de la SC2VM et de la HNC, les cercles représentent les données de simulations de Monte Carlo [97].

### 5.2.5 Comparaison de la structure reproduite par les modèles de Jellium renormalisé et Jellium modifié

La précision de nos résultats de structure dépend d'une part de la capacité des  $B_{SC2VM}(r)$  à reproduire l'essentiel des caractéristiques des séries de configuration de l'équation (5.7). D'autre part cette exactitude dépend aussi de la consistance du modèle de réduction du OCM utilisé pour dériver les paramètres renormalisés utilisés à leurs tours pour définir le potentiel effectif et les équations d'états approchées du système dans le cas où le potentiel dépend de la densité.

Sur la figure 5.26 nous comparons la FDP colloïde-colloïde reproduite en utilisant la relation de fermeture SC2VM, de quatre systèmes colloïdaux sans sel de paramètre de couplage  $\lambda_B/a = 0.3558$ , les valeurs de la fraction de remplissage sont illustrées sur chaque courbe. La charge effective est calculée selon le modèle de m-Jellium (lignes continues) et le modèle de Jellium renormalisé (lignes discontinues). Les cercles représentent les résultats de simulation numérique de MC de sur le Modèle Primitif réalisés par Linse [95]. Les valeurs de la charge effective peuvent être extraite des courbes dictées par la figure 5.10 (modèle de Jellium renormalisé, ligne noir) et la figure 5.14 (modèle de Jellium modifié, ligne noir)

Nous constatons que les résultats du modèle de m-Jellium présentent un bon accord avec les données de simulation de MC comparés aux résultats du modèle de Jellium renormalisé. Comme le modèle de Jellium renormalisé ignore les corrélations spatiales entre colloïdes, les plus mauvais résultats de ce dernier correspondent à des états non dilués. Ces courbes confirment que la qualité des paramètres effectifs, autrement dit le mode de réduction du système original (système colloïdal) par le OCM régie par une théorie de renormalisation de la charge influe sur la structure.

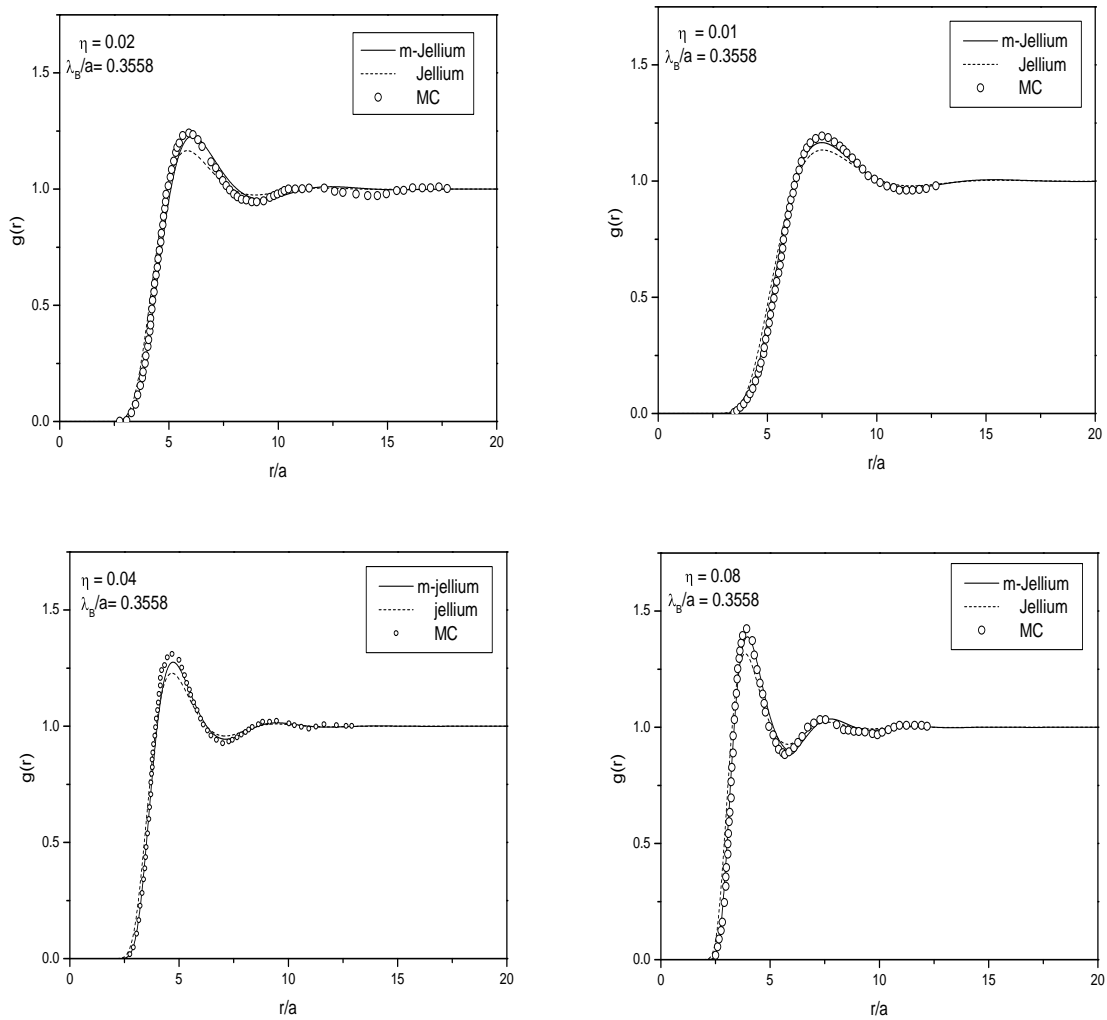


Fig 5.26. Fonction de distribution de paires colloïde-colloïde d’une suspension sans sel pour plusieurs valeurs de  $\eta$ ,  $\lambda_B/a = 0.3558$ . Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les résultats de la relation SC2VM de paramètre effectifs calculés selon le modèle de m-Jellium et le modèle de Jellium renormalisé. Les cercles représentent les données de simulation numérique de MC de Linse.

### 6. 3 Applications pour les Systèmes Colloïdaux Binaires Chargés

Comme les mélanges colloïdaux binaires contiennent plus de degrés de liberté comparés aux systèmes à un sel composant colloïdal, les interactions dans ces mélanges sont plus riches. L'étude du comportement des diagrammes de phase nécessite la connaissance de la structure de ce type de systèmes. Dans cette section, nous considérons quelques applications sur des systèmes binaires formés de deux espèces mésoscopiques différents chargés. Dans le cas de particules colloïdales chargées, les interactions attractives et répulsives d'origine électrostatique sont modélisées par des potentiels effectifs de type Yukawa. Dans un système colloïdal binaire, nous définissons la densité totale des particules  $\rho$ , la fraction molaire de chaque espèce  $x_i$ , avec  $\rho_i = \rho x_i$  est la densité partielle d'espèce  $i$ ,  $i=1, 2$ . Le rapport de taille entre particules  $\delta = a_1/a_2$ , les fractions de remplissage partielles  $\eta_i$  et totale  $\eta$ ,  $\eta_1 = \pi\rho_1/6$ ,  $\eta_2 = \pi\rho_2/6$  et  $\eta = \eta_1 a_1^3 + \eta_2 a_2^3$ . Dans nos applications notre intérêt est limité au cas de systèmes additifs dont le diamètre  $\sigma_{ij}$  est défini comme :  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ .

#### Mélange Yukawa binaire pour les colloïdes chargés

Dans un système colloïdal binaire chargé, il existe trois types d'interactions différentes entre particules mésoscopiques :  $u_{11}(r)$ ,  $u_{12}(r) = u_{21}(r)$ ,  $u_{22}(r)$  et qui sont données par la relation (3.28). Dans un calcul numérique, nous exprimons la barrière infinie des potentiels par la contrainte

$$h_{ij}(r) = -1 \quad \text{pour } r < \sigma_{ij},$$

les potentiels d'interaction donnés par l'équation (3.28) sont réécrites comme:

$$\beta u_{ij}(r) = \frac{1}{r} C_{vij} \exp[-\kappa(r - \sigma_{ij})] \quad \text{pour } r \geq \sigma_{ij},$$

où les  $C_{vij}$  et  $\kappa$  représentent respectivement les valeurs du contact et le paramètre d'écrantage du potentiel Yukawa binaire. Nous avons étudié la structure de trois systèmes désignés par (I)-(III). Les paramètres des trois systèmes proviennent de la référence [98] et sont regroupés sur le tableau (5.2).

Système	$\eta$	$x_1$	$a_1/a_2$	$C_{v11}$	$C_{v12}$	$C_{v22}$	$\kappa$
I	0.50	0.25	1.167	1.8662	1.2508	0.8333	1.75
II	0.50	0.75	1.167	1.5445	1.0352	0.6897	2.25
III	0.40	0.65	1.5000	1.5000	0.1111	0.1111	1.75

Tableau (5.2) Paramètres de trois mélanges décrites par le potentiel Yukawa binaire, l'échèle des longueurs est exprimé en fonction du rayon de la deuxième particule  $a_2$ .

Nous avons résolu numériquement l'équation d'OZ couplée à la relation SC2VM pour les trois systèmes. La figure 5.27, illustre les fonctions de distribution paires partielles  $g_{ij}(r)$  des trois systèmes colloïdaux binaires en fonction de la distance réduite  $r/a_2$ . Les trois mixtures sont caractérisées par des paramètres d'écrantage  $\kappa$  importants cela signifie que la dépendance du potentiel de la densité totale des colloïdes est courte. Les colloïdes du système I et II possèdent approximativement la même taille.

De la figure 5.27a nous constatons que la valeur au point de contact de la fonction de distribution croisé  $g_{12}(a_{12}^+)$  est supérieur aux deux autres valeurs de contact  $g_{11}(a_1^+)$  et  $g_{22}(a_2^+)$  qui à leurs tour possèdent approximativement les mêmes amplitudes. Nous déduisons que pour le système I la probabilité de contact entre deux colloïdes d'espèces différents est favorisée. De la figure 5.27b, nous avons  $g_{11}(a_1^+) > g_{12}(a_{12}^+) > g_{22}(a_2^+)$  cela signifie que pour le système II, il est plus fréquent de trouver des paires de particules colloïdales d'espèce 1. Comme  $g_{12}(a_{12}^+)$  est légèrement inférieure à  $g_{11}(a_1^+)$ , la probabilité de contact entre deux espèces différents est aussi favorisée. Le système III décrit par la structure donnée sur la figure 5.27d est caractérisé par une fraction de remplissage plus petite que les deux systèmes précédents et un rapport de taille  $\delta = 1.5$ . De la figure 5.27d nous observons que la valeur du contact des grosses particules est l'égerment supérieur à la valeur de contact des FDP partielles croisées. Ces deux quantités sont plus grandes en amplitude que  $g_{22}(a_2^+)$ , cela signifie que dans un mélange fluide colloïdale chargée dont les paramètres sont donnés par ceux du système III, la probabilité de trouver des paires formées de grosses particules chargés est plus favorisée.

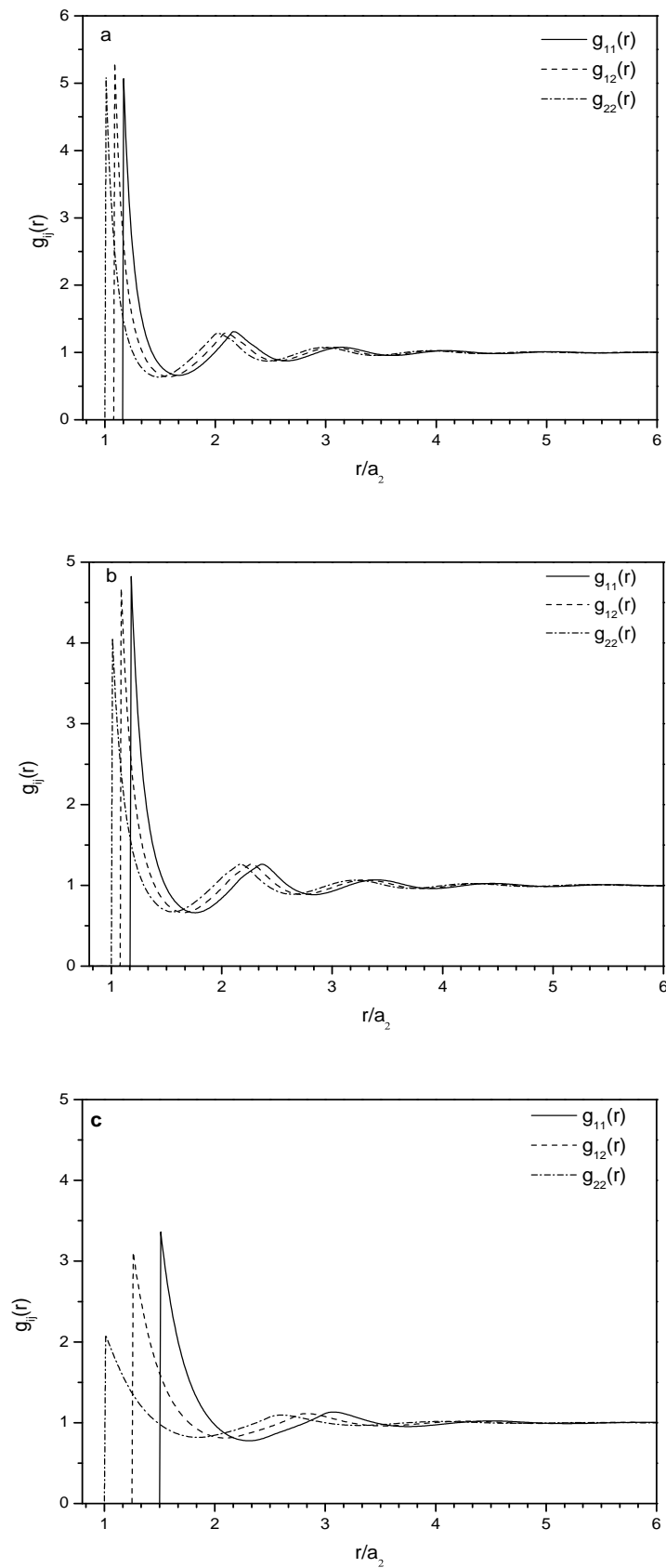


Fig 5.27. Fonctions de distribution de paires partielles en fonction de  $r/a_2$ . Pour les systèmes I-III [(a)-(c) les paramètres de chaque système sont regroupés sur le tableau (6.2)].