



HAL
open science

**Agrégation, percolation et séparation de phase d'une
assemblée de sphères dures browniennes adhésives.
Approche par Simulation hors réseau.**

Manuel Rottereau

► **To cite this version:**

Manuel Rottereau. Agrégation, percolation et séparation de phase d'une assemblée de sphères dures browniennes adhésives. Approche par Simulation hors réseau.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université du Maine, 2005. Français. NNT: . tel-00380854

HAL Id: tel-00380854

<https://theses.hal.science/tel-00380854>

Submitted on 4 May 2009

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.

Agrégation, Percolation et Séparation de phase d'une assemblée de sphères dures browniennes adhésives. Approche par Simulation hors réseau.

THÈSE

présentée le 11/01/2005

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université du Maine – Le Mans

(Spécialité Chimie et Physico-chimie des polymères)

par

Manuel Rottereau

Composition du jury

Monsieur Mohamed DAUD : CEA Saclay	: <i>Président du Jury</i>
Monsieur Rémi JULLIEN : Université Montpellier II	: <i>Rapporteur</i>
Monsieur Serge STOLL : Université de Genève	: <i>Rapporteur</i>
Monsieur Grégoire PORTE : Université Montpellier II	: <i>Examineur</i>
Monsieur Taco NICOLAI : Université du Maine	: <i>Directeur de thèse</i>
Monsieur Jean-Christophe GIMEL : Université du Maine	: <i>Directeur de thèse</i>

Table des matières

Chapitre I

Sphères dures sans interaction

I.1	Introduction	10
I.2	Ensemble de sphères dures	11
I.2.1	Potentiel de paire	11
I.2.2	Diagramme de phase	11
I.3	Méthode de simulation	13
I.4	Influence du paramètre s sur l'équilibre	13
I.4.1	Placement aléatoire	14
I.4.2	Placement régulier	17
I.4.3	Fonction de corrélation	20
I.5	Conclusion	23

Chapitre II

Percolation de sphères dures hors réseau

II.1	Introduction	26
II.2	Définition des fractions volumiques	30
II.3	Méthode de simulation	32
II.4	Résultats	34
II.5	Conclusion	38

Chapitre III

Agrégation irréversible limitée par la diffusion

III.1	Introduction	40
III.2	Méthode de simulation	41
III.3	Transition floculation-percolation	44
III.4	Développement du système	47
III.4.1	Approche champ moyen	47
III.4.2	Distribution des masses $N(m)$	48
III.4.3	Evolution du degré d'agrégation moyen en poids m_w	50
III.4.4	Connectivité	54
III.4.5	Fonction de corrélation	55
III.4.6	Facteur de structure	59
III.5	Structure du gel final	61
III.5.1	Fonction de corrélation	61

III.5.2	Facteur de structure	65
III.5.3	Connectivité moyenne	67
III.6	Conclusion	68

Chapitre IV

Agrégation réversible

IV.1	Introduction	72
IV.2	Potentiels d'interaction de paire	72
IV.2.1	Potentiel de sphères dures (HS)	73
IV.2.2	Potentiel puits carré ("Square Well Potentiel" (SW))	73
IV.2.3	Potentiel de Baxter ("Adhesive hard sphere model" (AHS))	73
IV.2.4	Potentiel carré de notre modèle	74
IV.3	Diagramme de Phase	76
IV.4	Percolation	80
IV.5	Diagramme de phase sur réseau	82
IV.6	Agrégation réversible : simulation	82
IV.6.1	Percolation	82
IV.6.2	Séparation de phase	86
IV.7	Conclusion	97

Conclusion

Annexe A

Influence des paramètres s , ε et L

A.1	Introduction	104
A.2	Modèle DLCA à $\varepsilon \rightarrow 0$: influence de s	104
A.2.1	Cinétique	104
A.2.2	Structure	106
A.3	Modèle DLCA : influence de ε	111
A.4	Modèle DLCA : influence de L	112
A.4.1	Conclusion	113
A.5	Modèle réversible : influence de s	114

Annexe B

Modélisation de sphères dures hors réseau : algorithme

B.1	Introduction	118
B.2	Données principales de l'algorithme	118
B.3	Placement des sphères dures	119
B.3.1	Méthode 1 : distribution aléatoire de sphères dures	119
B.3.2	Méthode 2 : distribution régulière de sphères dures	120
B.3.3	Mouvement Brownien	123
B.3.3.1	Méthode	123
B.3.3.2	Etape 1 : élimination des sphères	124
B.3.3.3	Etape 2 : Distance au tube de mouvement	126
B.3.4	Boites de simulation : bords et tailles de boites	128
B.3.5	Paramètre LL du second réseau	128
B.3.6	temps processeur, temps de simulation, temps physique	129
B.4	Conclusion	131

Annexe C

Modélisation des phénomènes d'agrégation : algorithme

C.1	Introduction	134
C.2	Principe de l'Algorithme du modèle DLCA	134
C.2.1	Monomères et amas	134
C.2.2	Liens	136
C.2.3	Mise a jour de la collection d'amas	138
C.2.4	mouvements de la collection d'agrégats	140
C.2.4.1	Initialisation du mouvement	141
C.2.4.2	Probabilité de mouvement	142
C.2.4.3	Sorties de boite	142
C.2.4.4	Voisinage et mouvement	142
C.2.4.5	Incrémentation	143
C.3	Conclusion	146

Symboles

Bibliographie

Introduction

Les fluides et systèmes complexes constituent une classe de "matériaux" au sens large dont l'originalité des propriétés statiques et dynamiques résulte à la fois de la structure chimique des particules élémentaires qui les constituent et de leur organisation dans l'espace en particulier aux échelles mésoscopiques. Ces systèmes sont souvent le lieu de phénomènes d'agrégation, de gélification et/ou de séparation de phase dus aux interactions entre les entités constituantes. Les structures complexes ainsi formées peuvent s'étendre sur des échelles allant du nanomètre au macroscopique et sont parfois transitoires ou réversibles ce qui génère l'apparition de propriétés rhéologiques remarquables.

Si les systèmes présentent une grande diversité au niveau des interactions responsables des structures et au niveau de leur énergie (polymères associatifs, systèmes hétérogènes nanophasés, mélanges de colloïdes et de polymères, gels chimiques et physiques, biopolymères), au-delà des spécificités propres à chaque système nous sommes particulièrement intéressés par la recherche de lois de comportements "universelles" résultant de l'organisation spatiale des structures.

L'objectif de cette thèse est de comprendre la formation de ces structures, leur façon de remplir l'espace, par modélisation des processus à l'aide de la simulation numérique. Les données de la simulation numérique permettent d'accéder à tout moment à la position de l'ensemble des particules dans l'espace. A partir de cette information, on peut déterminer des grandeurs structurales qui peuvent être mesurées directement par différentes techniques expérimentales. A titre d'exemple, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire du système ($g(r)$) correspond au facteur de structure du système ($S(q)$) accessible directement par les techniques de diffusion des rayonnements. De même une observation dans l'espace direct peut être comparée directement avec des photographies obtenues par différentes techniques de microscopie : microscopie électronique par transmission (TEM), microscopie à balayage électronique (MEB) ou microscopie confocale. Expérimentalement, les photographies obtenues sont numérisées. Les positions des particules sont alors déterminées à l'aide de cette numérisation. Dans les simulations numériques, les positions sont directement extraites des sorties du programme.

Quelques exemples

L'agrégation aléatoire de particules en solution est observée pour une large gamme de systèmes : particules sphériques (ex : sphères de polystyrène) [1, 2], protéines globulaires [3], émulsions [4], colloïdes d'or [5], particules minérales en forme de disques (ex : laponites) [6], micelles polymériques [7,8]. Ces processus d'agrégation conduisent à la formation de larges structures à partir de briques élémentaires par l'intermédiaire d'une interaction mutuelle attractive à courte portée. Dans certaines conditions, ces processus conduisent à la formation d'un gel.

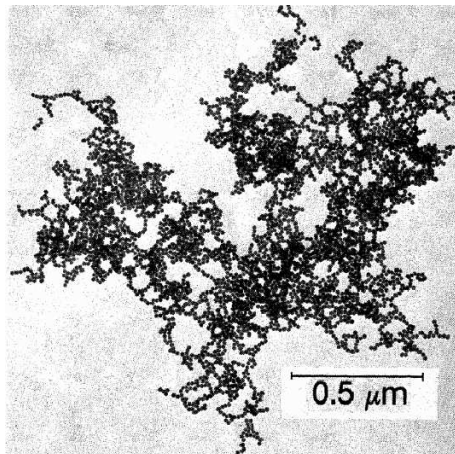


FIG. 1: Agrégation de colloïdes d'or dans le cas d'une agrégation rapide (DLCA). Photographie réalisée par microscopie électronique par D. Weitz [5]. Sur l'image l'amas contient 4739 particules d'or.

Dans le cas des colloïdes chargés dans l'eau et en l'absence d'écrantage des charges, la répulsion électrostatique masque la force attractive de van der Waals et confère à la solution une très grande stabilité. Les particules sont dans l'impossibilité de franchir la barrière de potentiel formée par la superposition de ces deux forces (voir fig.2). L'addition d'ions mobiles de charges opposées à celles des particules en suspension permet d'abaisser partiellement ou totalement la barrière répulsive. Lorsque l'écrantage est total, on retrouve une agrégation de type DLCA ("Diffusion Limited Cluster Aggregation") [9, 10], rapide et irréversible (voir fig.1) Pour des écrantages incomplets avec une barrière de potentiel légèrement supérieure à kT , l'agrégation irréversible devient possible mais elle est ralentie par le saut de la barrière répulsive qui augmente le nombre d'essais avant le collage définitif. On parle alors de processus RLCA ("Reaction Limited Cluster Aggregation") [11, 12]. La structure des agrégats formés est indépendante de la nature chimique des constituants et dépend uniquement du type de processus mis en jeu. Les colloïdes non chargés peuvent être stabilisés par des répulsions stériques. L'agrégation peut aussi être induite par l'ajout de polymères à travers le phénomène de déplétion.

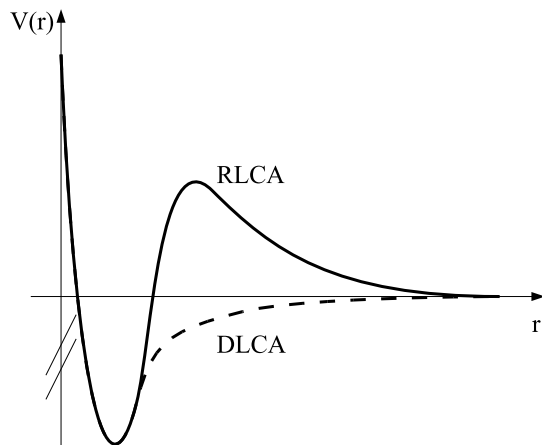


FIG. 2: Potentiel d'interaction entre 2 particules colloïdales non écrantées (ligne continue) et totalement écrantées (ligne en pointillée)

Dans le domaine des polymères associatifs téléchéliques, les polymères associatifs hydrosolubles sont constitués d'un squelette (polymère hydrophile) comportant des groupements fonctionnels hydrophobes (ex : le polyoxyéthylène (POE) modifié aux extrémités par des greffons hydrophobes). A très faible concentration, les macromolécules se trouvent sous forme isolée en solution. A partir d'une certaine concentration en polymère, la concentration micellaire critique (cmc), les extrémités hydrophobes s'associent au sein de micro-domaines pour donner des micelles de type fleur. Au delà de la cmc , lorsque la concentration augmente, les micelles s'agrègent : les extrémités hydrophobes d'une même chaîne lient 2 micro-domaines différents. La formation des agrégats se fait progressivement avec l'augmentation de la concentration par la transformation des boucles en ponts. On obtient ainsi une distribution d'agrégats de différentes tailles. Lorsque la concentration en polymères est suffisante, cette agrégation par pontage conduit à la formation d'un agrégat infini : un réseau temporaire apparaît dont les nœuds de réticulation sont les micro-domaines hydrophobes (voir fig.3). Dans certaines conditions, un phénomène de séparation de phase peut apparaître conduisant à une phase dense composée de micelles connectées et une phase liquide diluée. La fig.4 présente le diagramme de phase obtenu expérimentalement pour un mélange de POE bifonctionnel et monofonctionnel [7], c'est à dire modifié hydrophobiquement à 2 ou 1 extrémités. L'attractivité est modulée en faisant varier la fraction relative de POE bifonctionnel et la température [13].

L'agrégation de protéines peut être visualisée par microscopie confocale (fig.5) Les analyses d'images permettent d'obtenir la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Par dilution de ce système, l'analyse par des techniques de diffusion du rayonnement (lumière, neutrons, rayons X) permet de déterminer le facteur de structure des agrégats de protéines (voir intensité diffusée de la fig.6).

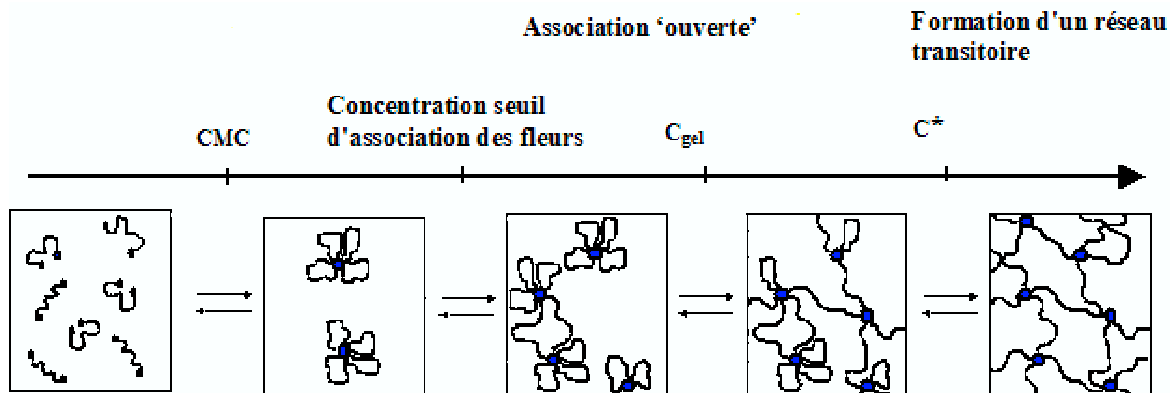


FIG. 3: Représentation schématique des différentes étapes de l'association de polymères associatifs téléchéliques.

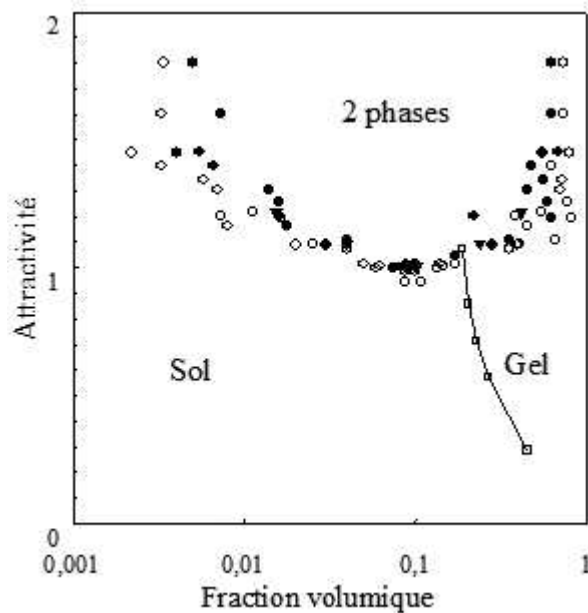


FIG. 4: Diagramme de phase expérimental pour des micelles de polymères (POE modifiés).

Modèle

Les simulations numériques permettent de mimer correctement l'ensemble de ces processus (agrégation, gélification, séparation de phase) et de caractériser les structures formées et leurs évolutions. Le développement d'un modèle à base de sphères collantes hors réseau vient directement de l'analogie avec les systèmes expérimentaux : les colloïdes, les protéines globulaires, et les polymères associatifs formant des micelles sphériques (la mi-

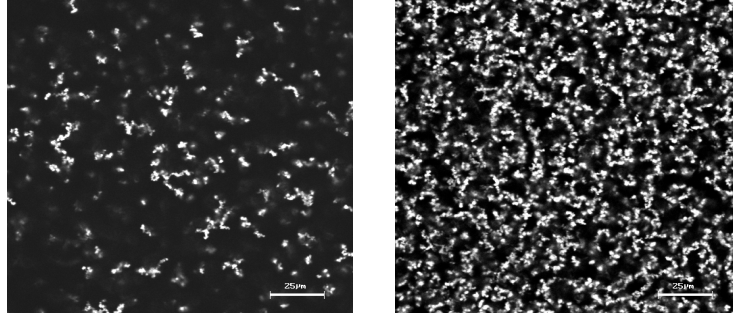


FIG. 5: Microscopie confocale d'agrégats de beta-lactoglobuline à 25g/L (a) et 50g/L (b) avec 200mM de NaCl.

celle constitue la brique élémentaire du processus). Si les forces attractives et répulsives présentes dans l'ensemble de ces systèmes sont de natures différentes, elles peuvent toutes être modélisées par l'intermédiaire d'un potentiel simple. Ce potentiel (fig.7) prend en compte la répulsion de cœur dur et l'attractivité à courte portée. Pour des simulation de type Monte Carlo, le potentiel est introduit dans la simulation par le biais de paramètres géométriques et par l'utilisation de probabilités. Le mouvement brownien est réalisé en déplaçant les amas formés avec une probabilité inversement proportionnelle à leur rayon de giration R_g , ce qui est en accord avec un coefficient de diffusion D_i pour un amas de taille i qui varie comme $D_i \propto 1/R_{gi}$.

La distance d'attractivité à courte portée est déterminée de façon géométrique par l'intermédiaire d'une couronne sphérique pénétrable d'épaisseur $d_0 \cdot \varepsilon/2$ entourant chaque particule sphérique impénétrable de diamètre d_0 . Lorsque 2 sphères possèdent une partie de leur couronne en commun, elles pourront alors former un lien et faire partie du même agrégat. Le paramètre ε permet de modifier la portée de l'interaction et ainsi de s'adapter à différents systèmes expérimentaux. La diversité des processus d'agrégation, qu'ils soient irréversibles (DLCA ou RLCA) ou réversibles est mimée par l'intermédiaire d'une probabilité de collage α et une probabilité de rupture β des liens précédemment formés. On retrouve ainsi un modèle de potentiel carré (fig.7(a)) et le modèle géométrique équivalent sur la fig.7(b). En ajustant ces 2 probabilités, α et β , le système peut alors mimer différents types d'agrégation.

Aucune agrégation Dans le cas où $\alpha = 0$, aucun collage n'est possible et le système est équivalent à un modèle de sphères dures sans force attractive.

Agrégation irréversible DLCA Dans le cas $\alpha = 1$ et $\beta = 0$ on obtient un modèle de type DLCA : tous couples de sphères à une distance $d < d_0(1 + \varepsilon)$ se colleront irréversiblement par l'intermédiaire de la formation d'un lien entre ces 2 sphères.

Agrégation irréversible RLCA Dans le cas $\alpha \rightarrow 0$ et $\beta = 0$, un certain nombre de chocs est nécessaire avant la formation d'un lien irréversible. L'agrégation est limitée

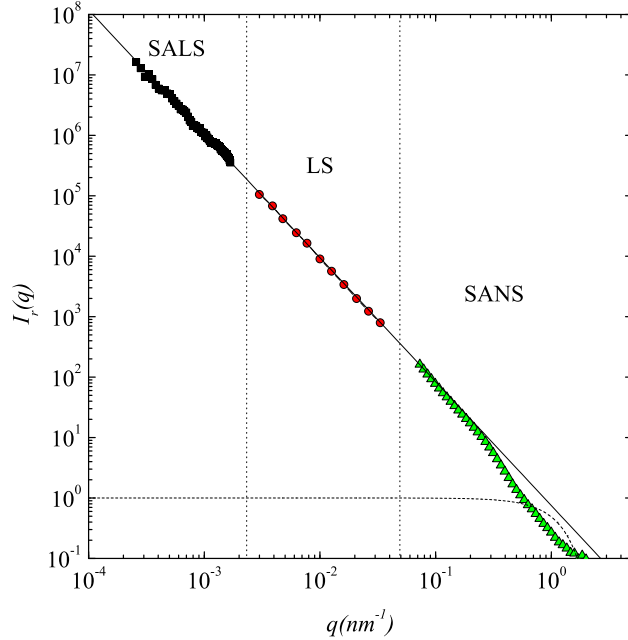


FIG. 6: Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q par une solution diluée d'agrégats de β -lactoglobuline à $pH7$, $0.1M$ [14]. La droite a une pente de -2.05 .

par la réaction.

Agrégation réversible Le couple $\alpha \leq 1$ et $\beta > 0$ donne la possibilité aux liens créés à une étape précédente de la simulation de se casser et autorise ainsi la réversibilité de l'agrégation. Sous certaines conditions, le système peut passer par un phénomène de restructuration avec l'apparition de zones denses et d'autres zones à plus faible densité en sphères. On voit alors apparaître un phénomène de séparation de phase.

Les amas sont considérés comme rigides et peuvent se déplacer de façon brownienne où balistique suivant le type de mouvements élémentaires choisis. Les déplacements s'effectueront sur des distances s dans des directions aléatoires. On néglige les interactions hydrodynamiques entre les amas.

A partir de cette modélisation, la simulation numérique donne accès à une large gamme d'informations. Le temps est directement corrélé à une distance quadratique moyenne parcourue et permet une analyse à la fois de la cinétique et de l'évolution des structures. Chaque sphère est repérée par ses coordonnées (x, y, z) à l'intérieur de la boîte de simulation. La construction de la fonction de corrélation $g(r)$ ainsi que le facteur de structure $S(q)$ donnent des informations sur les structures et leur évolution en temps. De plus, l'utilisation de particules sphériques comme briques élémentaires a l'avantage de donner des informations sur les structures qu'elles soient à grandes échelles ou locales. L'étude de

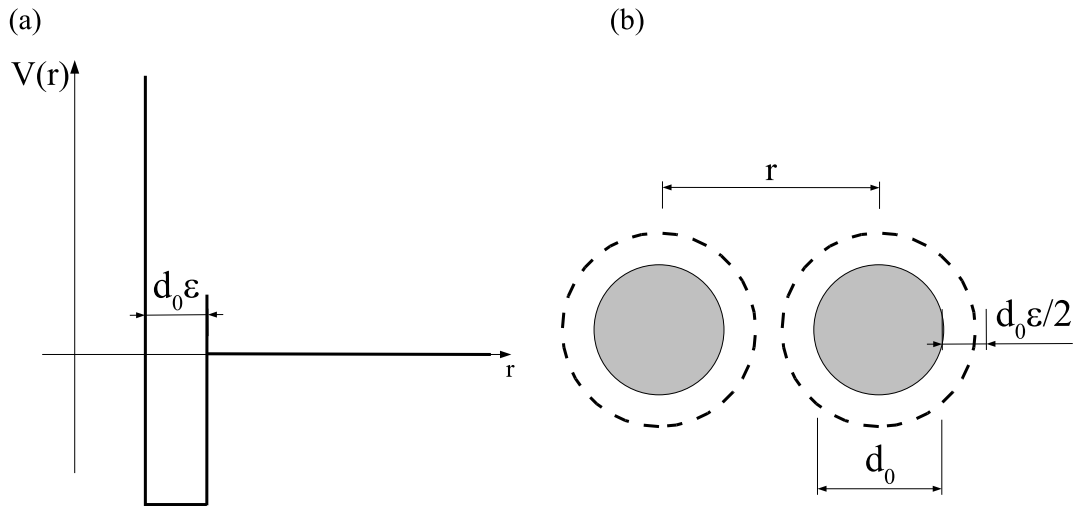


FIG. 7: (a) Potentiel d'interaction. (b) Représentation géométrique.

la connectivité permet d'appréhender le phénomène de séparation de phase. L'utilisation à l'intérieur du programme informatique de différentes structures chaînées par l'intermédiaire de pointeurs informatiques permet de caractériser la distribution des amas $N(m)$ de degré d'agrégation m ainsi que les valeurs moyennes (ou moments de la distribution) m_n , m_w , m_z .

Dans un premier temps le modèle de simulation d'un ensemble de sphères dures sans interaction est analysé et comparé aux résultats analytiques qui permettent de valider notre algorithme. Cette validation permettra d'encadrer les effets du pas brownien de taille s sur l'équilibre thermodynamique. Ce modèle de sphères dures sera ensuite utilisé pour une étude de la percolation statique en fonction de la probabilité de liens p_b et de la distance de connectivité ε pour différentes fractions volumiques ϕ . L'agrégation irréversible sera ensuite étudiée d'un point de vue cinétique et structural. En autorisant les liens à se casser avec une probabilité β , la cinétique de l'agrégation réversible sera mimée. La séparation de phase et la percolation obtenues avec notre modèle seront comparées aux modèles théoriques et expérimentaux.

I

Sphères dures sans interaction

Sommaire

I.1	Introduction	10
I.2	Ensemble de sphères dures	11
I.2.1	Potentiel de paire	11
I.2.2	Diagramme de phase	11
I.3	Méthode de simulation	13
I.4	Influence du paramètre s sur l'équilibre	13
I.4.1	Placement aléatoire	14
I.4.2	Placement régulier	17
I.4.3	Fonction de corrélation	20
I.5	Conclusion	23

I.1 Introduction

La première étape consiste à distribuer N_0 sphères dures, dans des boîtes de simulation de taille L^3 (voir images fig.I.1) et à les animer d'un mouvement brownien. Le mouvement brownien est mimé par des pas de taille s dans des directions aléatoires. Le potentiel d'interaction de sphères dures est introduit dans la simulation par l'intermédiaire de paramètres géométriques. Deux méthodes de distributions de sphères dures sont utilisées (voir annexe B). Ces techniques de distribution et le mouvement mimé par s doivent nous permettre d'obtenir l'équilibre thermodynamique d'un système de sphères dures sans interaction. Différentes propriétés de sphères dures permettent de vérifier la cohérence de notre algorithme : la distance moyenne au plus proche voisin à l'équilibre thermodynamique Δ_e , la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et le facteur de structure $S(q)$.

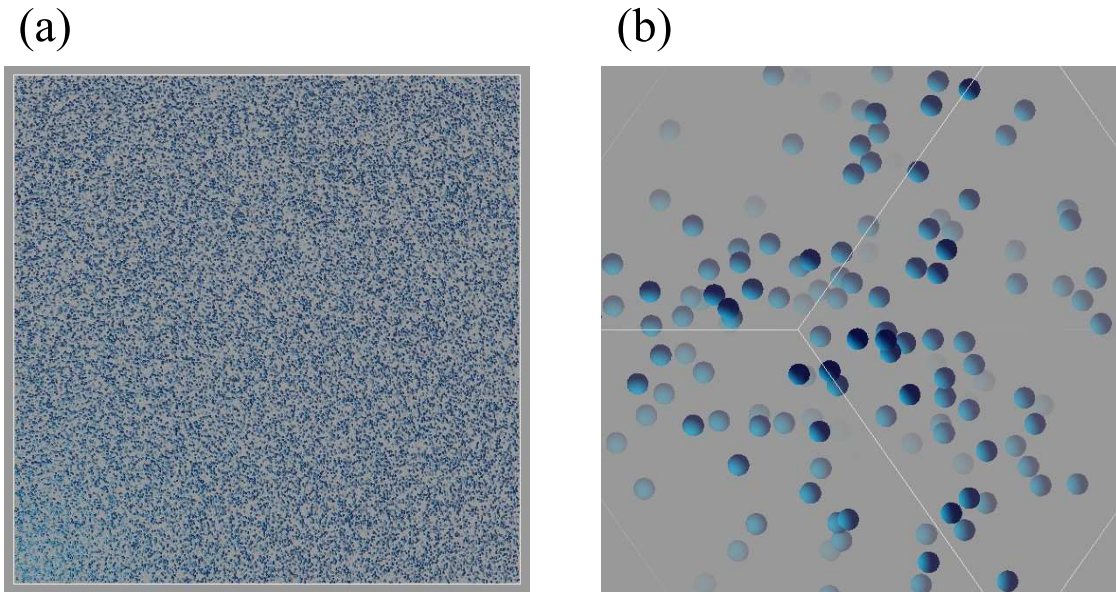


FIG. I.1: (a) $N_0 = 150000$, $L = 200$, fraction volumique $\phi = 0.01$. (b) zoom interne $L = 20^3$.

Cette validation de notre modèle est une étape primordiale dans la conception du programme informatique : elle permettra par la suite d'utiliser notre algorithme pour une étude de la percolation statique de sphères dures entourées d'une couronne pénétrable. Ce modèle de percolation est dépendant de la distribution aléatoire des sphères. Dans le cas des phénomènes d'agrégation irréversible ou réversible, les structures formées au cours de l'agrégation et l'évolution cinétique de différentes grandeurs macroscopiques dépendent étroitement des conditions initiales.

I.2 Ensemble de sphères dures

I.2.1 Potentiel de paire

Dans le cas de sphères dures sans interaction, les sphères sont uniquement soumises à une répulsion infinie pour des distances inférieures ou égales à leur diamètre d_0 . Le potentiel $V(r)$ est donné par :

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq d_0 \\ 0, & r > d_0 \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

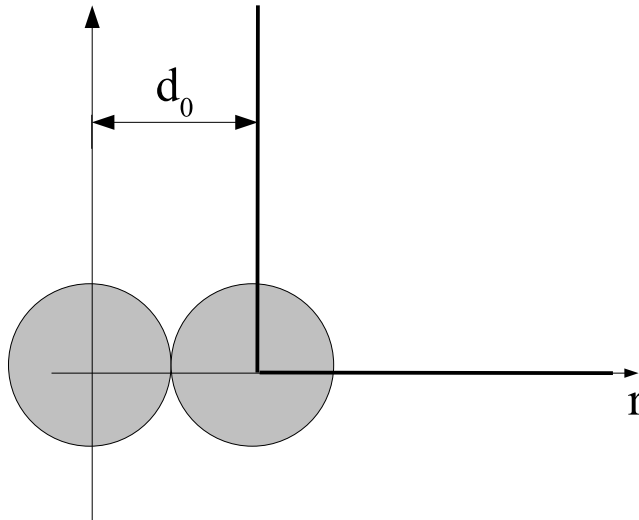


FIG. I.2: Potentiel de sphères dures.

Afin de respecter l'éq.I.1, les sphères de diamètre $d_0 = 1$ sont impénétrables. Le mouvement brownien est simulé par des pas de taille s dans des directions aléatoires. Si un chevauchement se produit, le mouvement est tronqué au contact.

I.2.2 Diagramme de phase

Les modèles de sphères dures constituent des approximations d'un grand nombre de systèmes réels : liquides simples [15], verres [16], milieux granulaires, suspensions colloïdales [17]. Le type de phases obtenues à partir d'un ensemble de sphères dures est directement lié à la fraction volumique ϕ du système. Expérimentalement, les systèmes de particules sphériques de Poly-Methyl-Methacrylate (PMMA) donnent une parfaite illustration des différentes phases en fonction de la fraction volumique. La fig.I.3 résume les différents états en fonction de ϕ .

Pour $0 < \phi < 0.494$, le système est composé d'une seule phase liquide thermodynamiquement stable. Dans la gamme $0.494 < \phi < 0.545$, 2 phases coexistent : 1 phase liquide

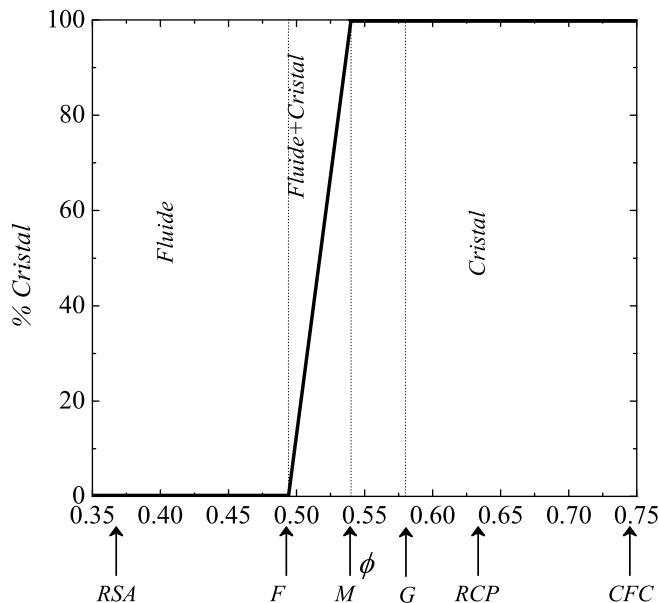


FIG. I.3: Diagramme de "phase" de sphères dures en fonction de la fraction volumique ϕ . RSA, F, M, G, RCP, CFC sont respectivement la "Random Sequential addition", "Freezing", "melting", "Glass", "Random Close Packing", "Face centered Cubic".

($\phi = 0.494$) et une phase solide (cristal à $\phi = 0.545$). À $\phi > 0.545$, toutes les sphères devraient théoriquement se trouver dans une seule phase de type cristal (gonflé). Cependant, cela ne correspond pas toujours à la situation expérimentale. Si l'entropie favorise la formation d'une phase cristalline, le système peut néanmoins rester dans un état moins favorisé. Pusey et van Megen [17] ont observé l'apparition d'une phase verre amorphe au dessus d'une certaine fraction volumique ($\phi_g = 0.58$) qui ne cristallisait pas même après plusieurs mois dans des conditions de gravité normale. Par contre, les expériences réalisées en microgravité par Zhu et al [18] montrent une cristallisation totale en moins de 2 semaines. Ce résultat est confirmé par les expériences effectuées sur des échantillons centrifugés [19]. Au début de la cristallisation, 2 structures coexistent : cubique faces centrées (FCC) et hexagonal compact (HCP) avec une prédominance pour ce dernier. Au cours du temps, la fraction en FCC augmente au détriment du HCP. La structure FCC apparaît plus stable que la structure HCP principalement parce que la fraction de FCC ne diminue pas durant la cristallisation [20–22]. À $\phi = \pi/\sqrt{18} \approx 0.74$, seule la phase ordonnée subsiste correspondant à une structure de type FCC ou HCP.

2 autres fractions volumiques sont indiquées sur le diagramme :

- $\phi = 0.38$: c'est la fraction volumique maximum d'une distribution séquentielle aléatoire ("Random Sequential Addition", RSA) de sphères dures en 3 dimensions [23].

- $\phi \approx 0.64$: c'est la fraction volumique maximum pour un système métastable totalement désordonné [24, 25].

I.3 Méthode de simulation

Les boites de simulation sont des cubes de taille L^3 dans lesquelles on distribue N_0 sphères de diamètre $d_0 = 1$. La fraction volumique obtenue est :

$$\phi = \frac{N_0}{L^3} \times \frac{\pi}{6} \quad (\text{I.2})$$

avec $N_0/L^3 = C$, la concentration en nombre de sphères. La procédure itérative de mouvement est la suivante :

- une sphère est choisie aléatoirement parmi N_0 et déplacée sur une distance s dans une direction aléatoire de l'espace. Tout chevauchement durant le mouvement stoppe la sphère au contact le long de sa trajectoire de mouvement.
- une autre sphère est ensuite choisie aléatoirement et déplacée.
- Le temps de simulation noté t_{sim} est incrémenté d'une unité après N_0 déplacements. L'unité de temps physique est le temps pour qu'une sphère diffuse sur une distance égale à son diamètre $d_0 = 1$: $\langle r^2 \rangle = 1$ pour $t = 1$. Expérimentalement, dans le cas d'un mouvement brownien la distance quadratique moyenne parcourue $\langle r^2 \rangle$ pendant le temps physique t est donné par la relation d'Einstein :

$$\langle r^2 \rangle = 6D_0t \quad (\text{I.3})$$

avec D_0 le coefficient de diffusion. Dans notre système d'unité, on a $D_0 = 1/6$. Après t_{sim} étapes de mouvement, chaque sphère s'est déplacée sur une distance moyenne de :

$$\langle r^2 \rangle = t_{sim}s^2 \quad (\text{I.4})$$

En identifiant l'éq.I.3 et l'éq.I.4, on obtient :

$$t = t_{sim}s^2 \quad (\text{I.5})$$

Mathématiquement, le mouvement brownien est défini pour $s \rightarrow 0$. Malheureusement, comme $t_{sim} \propto s^{-2}$, on ne peut pas matériellement utiliser des valeurs de s trop petites. Ainsi pour parvenir à $t = 1$ avec $s = 0.1$ il faut $100 \times N_0$ déplacements de sphères et pour $s = 0.01$, $10^4 \times N_0$ déplacements sont nécessaires.

I.4 Influence du paramètre s sur l'équilibre

Afin d'illustrer cette discussion, les fig.I.4(a) et (b) représentent 2 exemples de systèmes de sphères dures à l'équilibre pour 2 fractions volumiques ϕ_1 et ϕ_2 ($\phi_1 < \phi_2$). Considérons

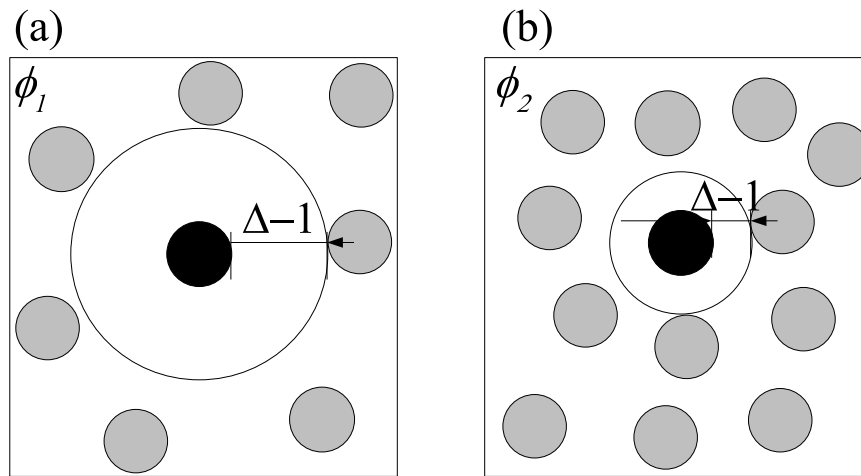


FIG. I.4: Représentation schématique de la distance moyenne au plus proche voisin Δ en fonction de la fraction volumique ϕ . on doit adapter s à la distance moyenne au premier voisin Δ . Δ diminue lorsque ϕ augmente.

les mouvements de la sphère centrale (sphère noire). Afin de conserver un mouvement brownien entre 2 chocs, la sphère centrale doit effectuer des pas élémentaires plus petits que la distance la séparant des sphères voisines. Appelons Δ la distance moyenne au premier voisin. Δ diminue lorsque ϕ augmente. Ainsi, pour chaque ϕ , il convient d'adapter s à la distance moyenne au premier voisin $\Delta(\phi)$.

Nous allons maintenant étudier l'influence de s sur les équilibres obtenus en utilisant 2 méthodes de distribution des N_0 sphères dures.

I.4.1 Placement aléatoire

Cette première méthode consiste à distribuer une à une et aléatoirement N_0 sphères à l'intérieur de la boîte de simulation en interdisant à chaque itération tout chevauchement entre les sphères. On obtient alors des systèmes présentés sur la fig.I.5. Cette méthode de distribution permet d'atteindre des fractions volumiques de $\phi_{max} = 0.38$. On obtient des systèmes désordonnés caractérisés par une distance moyenne au premier voisin Δ à $t = 0$. Appelons Δ_e la distance moyenne au premier voisin à l'équilibre thermodynamique ($s \rightarrow 0$).

Appliquons maintenant différents pas de taille s sur ces systèmes désordonnés. Un exemple est donné sur la fig.I.6 pour $\phi = 0.1$. Pour $s \leq 0.01$, $\Delta_e = 1.24$ et correspond exactement à la distance moyenne au premier voisin obtenue lors du placement séquentiel aléatoire initial : $\Delta(RSA) = \Delta(s \rightarrow 0) = \Delta_e$. Par contre pour $s > 0.01$, l'équilibre est modifié et $\Delta < \Delta(t = 0)$. Les mouvements effectués pour des pas de taille s trop grands entraînent une diminution de la distance moyenne au premier voisin à l'équilibre par rapport à la distance moyenne à l'équilibre thermodynamique. On peut donc utiliser

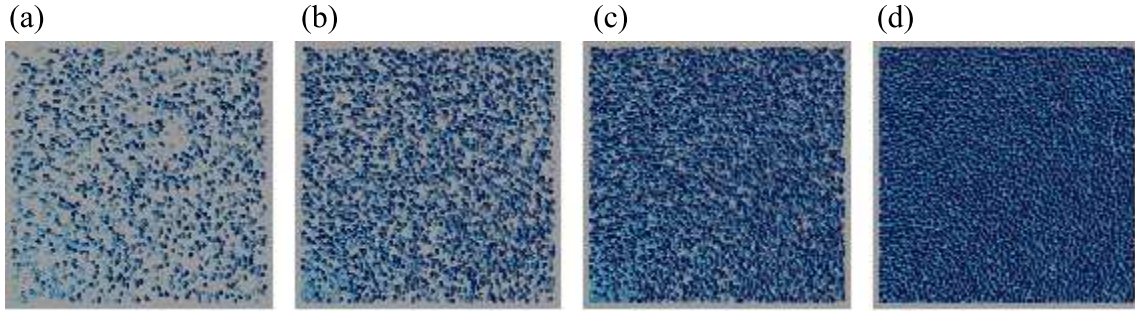


FIG. I.5: Distribution aléatoire de sphères dures pour (a) : $\phi = 0.01$, (b) : $\phi = 0.05$, (c) : $\phi = 0.1$ et (d) : $\phi = 0.3$ dans des boîtes de simulation de taille $L = 50$. Δ diminue lorsque ϕ augmente.

directement les valeurs $\Delta(t = 0) = \Delta_e$ calculées à partir du placement initial aléatoire. Les valeurs Δ_e ainsi obtenues pour différentes fractions volumiques sont représentées sur la fig.I.7

Pour les faibles fractions volumiques, le système peut être considéré comme une distribution aléatoire de points matériels sans volume exclu. Δ_e suit alors une loi de la forme [26] :

$$\Delta_e = \Gamma(4/3)/(4\pi C/3)^{1/3} \quad (\text{I.6})$$

On obtient $\Delta_e = 0.45 \times \phi^{-1/3}$. Nos données correspondent à cette équation pour $\phi < 0.01$ (voir fig.I.7). Pour $\phi > 0.01$, le système ne peut plus être considéré comme un ensemble de points matériels sans volume et Δ_e ne correspond plus à l'éq.I.6.

Torquato a établi une expression permettant de calculer Δ_e à partir de l'expression de la probabilité d'exclusion $E(r)$ [27–29] et de la fonction de distribution des distances au plus proche voisin $H(r)$:

- $H(r)dr$: probabilité que le centre de la sphère la plus proche d'une sphère de référence placée en $r = 0$ se trouve à une distance $[r, r + dr]$.
- $E(r)dr$: probabilité pour qu'en se plaçant au centre d'une sphère, aucun autre centre de sphère ne soit contenu dans la région sphérique de rayon r centrée sur la sphère considérée.

$E(r)$ est associée à $H(r)$ par la relation :

$$E(r) = 1 - \int_0^r H(y)dy \quad (\text{I.7})$$

En considérant un milieu homogène et isotrope, on peut donner une expression de Δ_e à partir de $E(r)$:

$$\Delta_e = d_0 + \int_{d_0}^{\infty} r \cdot E(r)dr \quad (\text{I.8})$$

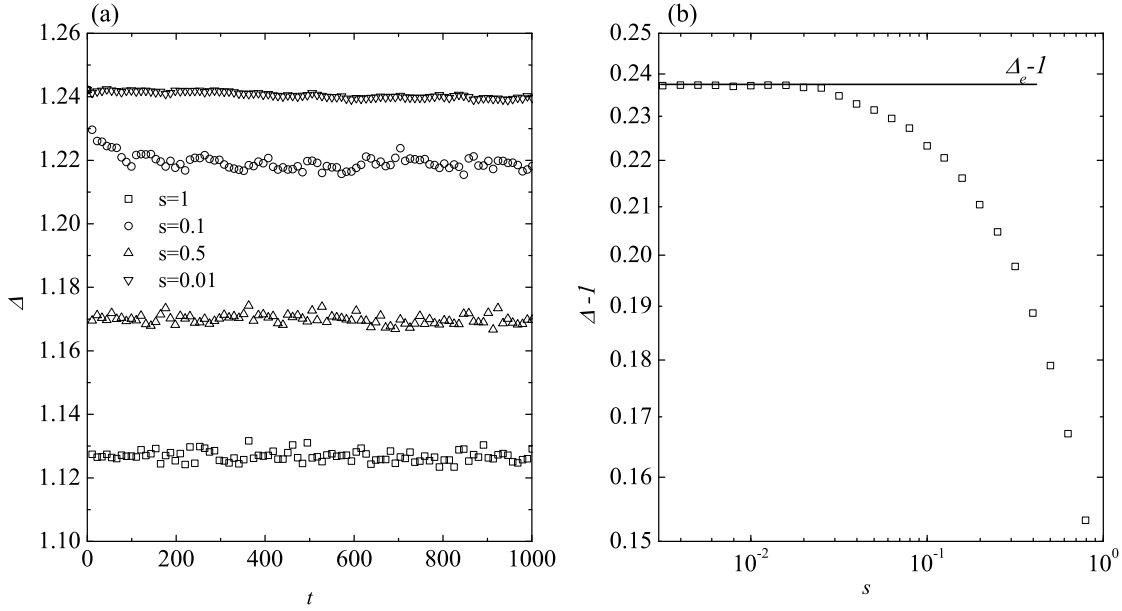


FIG. I.6: (a) Distance moyenne au premier voisin en fonction du temps pour $\phi = 0.1$ à partir d'un placement initial aléatoire et pour différents s indiqués sur la figure (a). Pour $s \leq 0.01$, $\Delta(RSA) = \Delta_e = 1.24$. (b) Distance moyenne au premier voisin à l'équilibre ($t \rightarrow \infty$) en fonction de s . Pour $s \ll \Delta_e - 1$, $\Delta_e = 1.24$.

La probabilité d'exclusion $E(r)$ est donnée par une équation analytique en fonction de ϕ :

$$E(x) = \exp\{-\phi[8a_0(x^3 - 1) + 12a_1(x^2 - 1) + 24a_2(x - 1)]\} \quad (\text{I.9})$$

avec $x = r/d_0$. Les 3 coefficients a_0 , a_1 , a_2 sont donnés par :

$$\begin{cases} a_0 = (1 + \phi + \phi^2 - \phi^3)/(1 - \phi)^3 \\ a_1 = (\phi(3\phi^2 - 4\phi - 3))/2(1 - \phi)^3 \\ a_2 = (\phi^2(2 - \phi))/2(1 - \phi)^3 \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

En utilisant les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et l'expression de $E(x)$ de l'éq.I.9 dans l'éq.I.8 on obtient une expression de Δ_e . Pour toutes les fractions volumiques l'éq.I.8 décrit nos résultats de Δ_e (fig.I.7). L'éq.I.6 reste valable jusqu'à $\phi = 0.003$.

Cette méthode de distribution des sphères donne directement les valeurs de Δ_e à partir du placement initial aléatoire. L'équilibre thermodynamique obtenu est retrouvé pour des mouvements de taille s petits devant $\Delta_e - 1$, permettant de conserver un mouvement brownien entre les chocs. Pour $s > \Delta_e - 1$, l'équilibre obtenu est modifié et dépend de s .

Une seconde méthode de distribution a été utilisée pour pouvoir dépasser la limite de fraction volumique ($\phi_{max} \approx 0.38$) imposée par la méthode RSA.

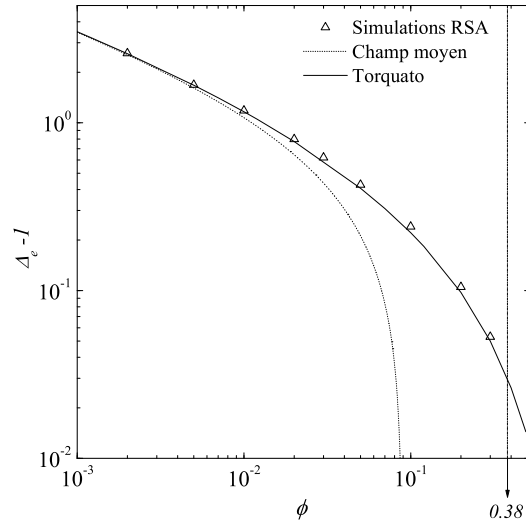


FIG. I.7: Distance moyenne au premier voisin Δ_e en fonction de ϕ obtenue à partir d'un placement aléatoire et comparée aux valeurs théoriques de l'éq.I.6 et de l'éq.I.8.

I.4.2 Placement régulier

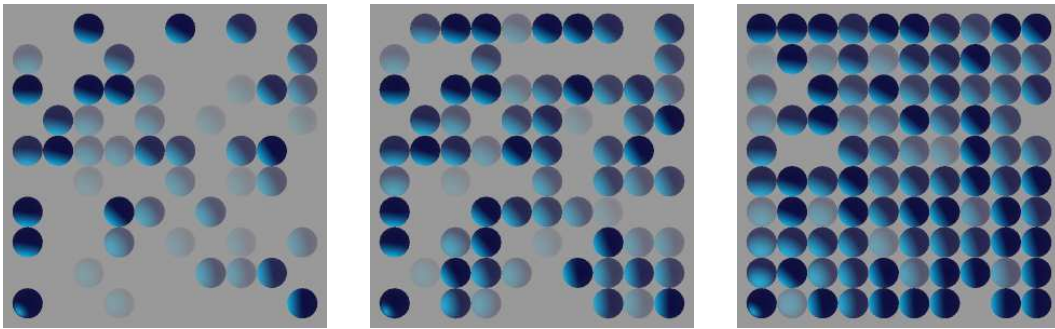


FIG. I.8: Exemple de distribution régulière pour $\phi = 0.05$, $\phi = 0.1$ et $\phi = 0.2$. Les sphères en contact sont plus nombreuses pour $\phi = 0.2$ et Δ devient alors très proche de 1.

Les sphères sont distribuées dans un premier temps de façon régulière (voir annexe B). Cette méthode de placement permet d'atteindre des fractions volumiques $\phi_{max} = \pi/6 \approx 0.52$. Par contre, une étape de relaxation est nécessaire afin d'équilibrer le système. A $t = 0$ tous les systèmes sont marqués par le positionnement régulier. Un exemple est présenté sur la fig.I.8 pour différents ϕ . La distance moyenne au premier voisin Δ à $t = 0$ tend vers une valeur proche de 1 lorsque ϕ augmente : toutes les sphères ont un voisin en moyenne directement au contact. Appliquons maintenant sur ces systèmes ordonnés différents pas de taille s . Au cours du processus de relaxation et suivant la valeur de s , le système va perdre plus ou moins l'ordre initial jusqu'à aboutir à un système désordonné dont l'état d'équilibre va dépendre du paramètre s .

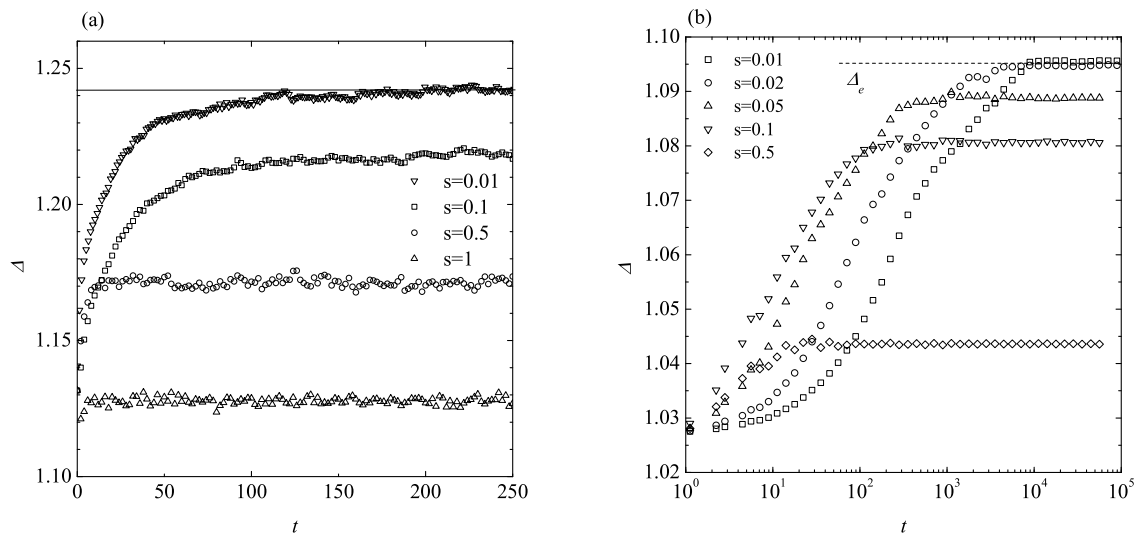


FIG. I.9: Distance moyenne au premier voisin en fonction du temps à partir d'un placement régulier pour différents s indiqués sur les figures. (a) $L = 50$, $\phi = 0.1$. (b) $L = 50$, $\phi = 0.2$.

Pour s fixé, les valeurs obtenues par méthode RSA (fig.I.6(a)) ou par le placement régulier suivi de l'étape de relaxation (fig.I.9) aboutissent au même équilibre (à $t \rightarrow \infty$). L'équilibre est par conséquent indépendant de la méthode de placement et seule la taille s du pas élémentaire joue sur l'état d'équilibre obtenu.

La fig.I.9(b) présente l'évolution de Δ pour $\phi = 0.2$ et pour différentes valeurs de s . Le système à $t = 0$ donne $\Delta \approx 1.03$. Les équilibres sont représentés par les différents plateaux à $t \rightarrow \infty$. Pour $s \rightarrow 0$ ($s = 0.01$ et $s = 0.02$ sur la fig.I.10), la distance moyenne au premier voisin ne dépend plus de s . On obtient $\Delta_e \approx 1.095$.

Cette analyse a été effectuée pour une large gamme de ϕ (10^{-3} , 0.49). Les valeurs de Δ à l'équilibre sont représentées en fonction des différentes valeurs de s sur la fig.I.10 pour différents ϕ . Pour chaque ϕ et pour s suffisamment petit, l'équilibre obtenu devient indépendant de s .

Si s est trop grand comparé à la distance moyenne entre les sphères, le mouvement n'est plus brownien mais devient balistique : les mouvements se font alors en ligne droite jusqu'au contact entre 2 sphères. A partir d'un placement régulier, Δ reste alors toujours proche de 1 et ne correspond plus à l'équilibre thermodynamique. Pour rester dans un régime brownien, s doit vérifier :

$$s \ll \Delta_e - 1 \quad (\text{I.11})$$

On retrouve les résultats théoriques prévus pour un ensemble de points matériels (eq.I.6) dans les cas des faibles fractions volumiques et pour toute la gamme de ϕ l'eq.I.8 décrit nos résultats (voir fig.I.11).

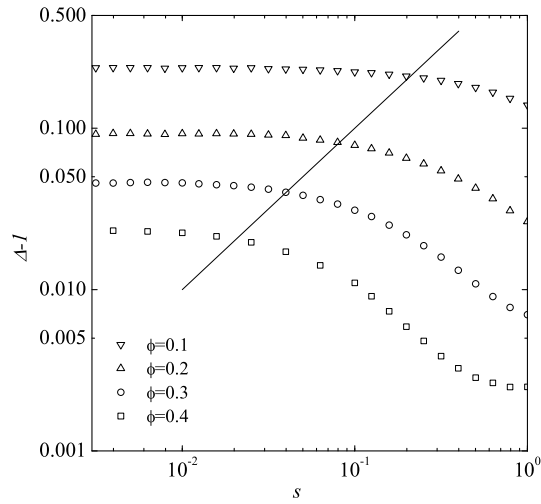


FIG. I.10: Distance moyenne au premier voisin Δ à l'équilibre pour différentes fractions volumiques ϕ en fonction de s . Pour s suffisamment petit, Δ_e est indépendant de s . La droite indique $s = \Delta_e - 1$.

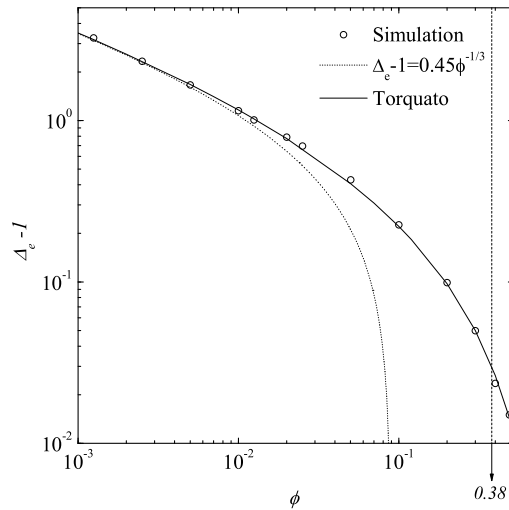


FIG. I.11: Distance moyenne au premier voisin Δ_e obtenue à partir d'un placement régulier suivi d'une étape de relaxation avec $s \ll \Delta_e - 1$ et comparée aux valeurs théoriques de l'éq.I.6 et de l'éq.I.8.

I.4.3 Fonction de corrélation

La fonction de corrélation de paire donne des informations sur l'agencement spatial des particules par rapport à une particule de référence. Elle est reliée à la probabilité de trouver une particule à une distance \vec{r} d'une particule de référence centrée en $\vec{r} = 0$. Dans un milieu isotrope, cette probabilité ne dépend que de $|\vec{r}|$. Le nombre de particules ΔN à l'intérieur d'une couronne sphérique d'épaisseur Δr (voir fig.I.12) situé à une distance r d'un centre de particule est :

$$\Delta N = 4\pi r^2 g(r) \Delta r \quad (\text{I.12})$$

A partir d'un placement régulier, la fonction de corrélation de paire $g(r)$ présente différents

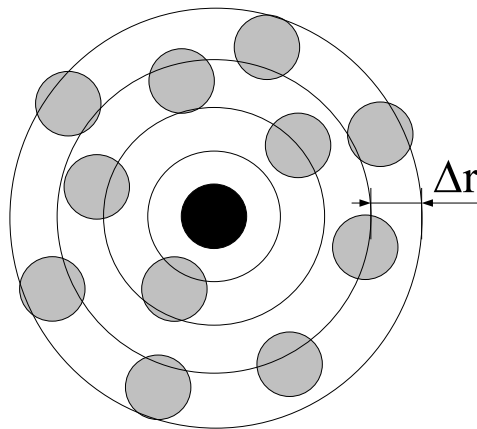


FIG. I.12: Principe du calcul du nombre de centres de particules contenus dans une couronne d'épaisseur Δr à une distance r d'un centre de particule.

pics définissant le poids des distances caractéristiques du placement régulier (sur réseau cubique). Un exemple est présenté sur la fig.I.13(a) pour $\phi = 0.4$. La fig.I.13(b) présente $g(r)$ à $t = 10^4$ après une succession de mouvements de taille $s = 10^{-3}$. Pour $r > 3$, $g(r) \rightarrow C$ avec $C = \phi \cdot 6/\pi$ et pour $r < 3$, $g(r)$ indique l'agencement local des particules. L'influence de s sur les différents équilibres de sphères dures obtenus, principalement pour les fractions volumiques importantes où la structure locale est fortement marquée, peut être étudiée sur les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ à l'équilibre. Un exemple est donné sur la fig.I.14 pour $\phi = 0.49$ et différentes valeurs de s . Pour $s > \Delta_e - 1$, les mouvements conduisent principalement à des contacts entre sphères : la valeur de la fonction de corrélation $g(r)$ à $r = 1$ augmente et d'autres distances caractéristiques diminuent, principalement pour $1 < r < 2$. La fonction de corrélation est alors modifiée aux faibles distances.

Ornstein et Zernike [30] définissent la fonction de corrélation de paire de 2 particules par l'intermédiaire d'un terme de corrélation directe $c(r)$ plus un terme de corrélation indirecte provenant de la contribution de toutes les autres particules. La décomposition en une contribution directe de la particule 1 de coordonnées \vec{r}_1 sur la particule 2 de coordonnées \vec{r}_2 et une contribution indirecte de la particule 1 sur la particule 3 de coordonnées

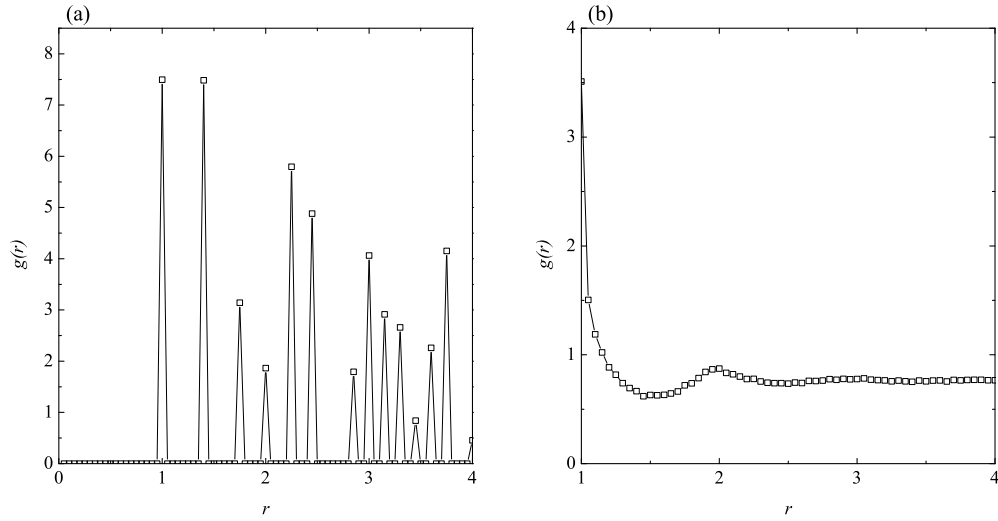


FIG. I.13: Fonctions de corrélation de paire pour $\phi = 0.4$. (a) $t = 0$ (placement régulier), (b) $t = 10^4$.

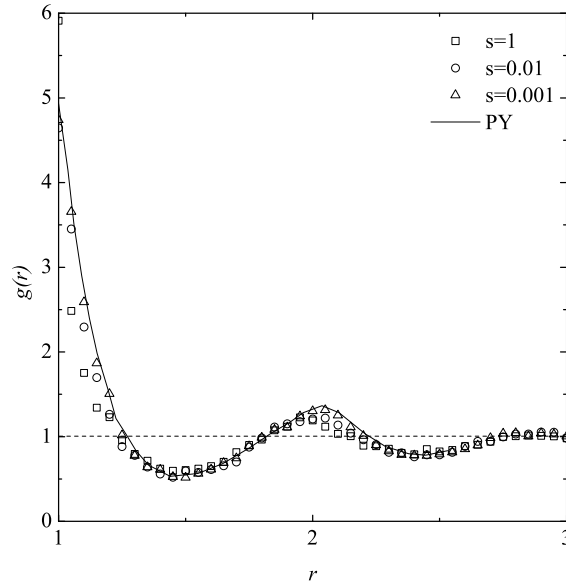


FIG. I.14: Fonction de corrélation de paire à $\phi = 0.49$ pour différents s indiqués sur la figure. La ligne continue représente l'équation de Ornstein-Zernike (éq.I.13) avec les relations de fermeture de Percus-Yevick (éq.I.15)

\vec{r}_3 donne la fonction de corrélation totale $h(\vec{r}_{12})$:

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + C \int h(\vec{r}_{23})c(\vec{r}_{13})d\vec{r}_3 \quad (\text{I.13})$$

avec $h(\vec{r}_{12}) = g(\vec{r}_{12}) - 1$. La résolution de l'éq.I.13 passe par la détermination de $c(r)$.

D'une manière générale $g(r)$ est de la forme $g(r) = \exp[-w(r)/k_bT]$ avec $w(r)$ le potentiel d'interaction total. On peut utiliser une approximation qui décrit les interactions à courte distance. $c(r)$ peut être écrit comme la différence entre une contribution totale de $g(r)$ et une contribution des interactions indirectes, qui est la partie restante du potentiel :

$$c(r) = [1 - \exp(V(r)/kT)]g(r) \quad (\text{I.14})$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température. C'est l'approximation de Percus-Yevick, qui permet de résoudre analytiquement l'éq.I.13. On utilise les relations de fermeture :

$$\begin{cases} h(r) = -1 & \text{pour } r < d_0 \\ c(r) = 0 & \text{pour } r > d_0 \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

Avec ces relations de fermeture, on peut calculer $g(r)$. Pour $\phi = 0.49$ et $s \ll \Delta_e - 1$ (fig.I.14), la fonction de corrélation $g(r)$ obtenue est ajustée par la relation de Ornstein-Zernike dans l'approximation de Percus-Yevick [15,28]. L'analyse des fonctions de corrélation permet d'étudier l'influence de s sur les équilibres obtenus, notamment aux fortes fractions volumiques. Pour les faibles fractions volumiques, les modifications de $g(r)$ deviennent difficiles à déceler alors que l'influence de s sur Δ reste encore visible (voir fig.I.9).

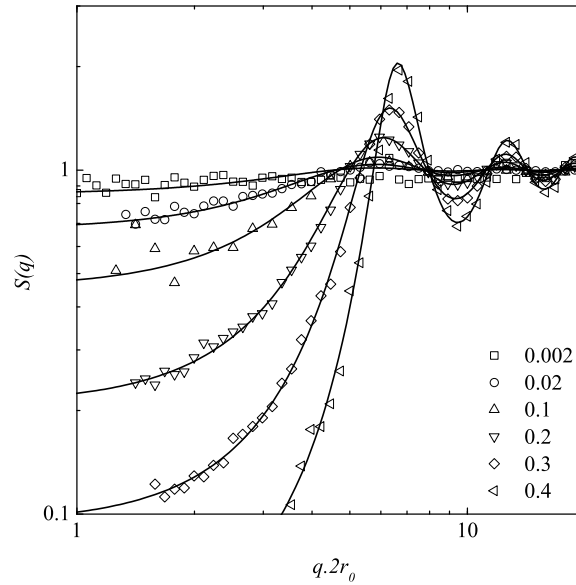


FIG. I.15: Facteurs de structure $S(q)$ de sphères dures à l'équilibre thermodynamique ($s < \Delta_e - 1$, $\rightarrow \infty$) pour différents ϕ indiqués sur la figure. Courbes continues : Facteurs de structures obtenus à partir de l'éq.I.17.

Le facteur de structure statique, $S(q)$, accessible expérimentalement par différentes techniques de diffusion de rayonnements est la transformée de Fourier de la fonction de

corrélation de paire [15, 31] :

$$S(q) = 1 + \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 (g(r) - C) dr \quad (\text{I.16})$$

En utilisant l'équation de Ornstein-Zernike et les relations de fermeture de Percus-Yevick, le facteur de structure statique $S(q)$ d'un ensemble de sphères dures à l'équilibre thermodynamique est donné par :

$$S(q)^{-1} = 1 + \frac{24\phi}{x^3} [C_1(\sin(x) - x \cos(x)) - C_2((\frac{2}{x^2} - 1)x \cos(x) + 2 \sin(x) - \frac{2}{x}) + \frac{C_1 \cdot \phi}{2} \cdot (\frac{24}{x^3} + 4(1 - \frac{6}{x^2}) \cdot \sin(x) - (1 - \frac{12}{x^2} + \frac{24}{x^4}) \cdot x \cdot \cos(x))] \quad (\text{I.17})$$

avec $x = 2q \cdot r_0$ et

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{(1 + 2\phi)}{(1 - \phi)^{-4}} \\ C_2 &= \frac{(1 + \phi/2)}{(1 - \phi)^{-4}} \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Les résultats numériques de simulation pour $s \ll \Delta_e - 1$ sont présentés sur la fig.I.15 et comparés à l'éq.I.17. Dans ce domaine de s , nos données sont parfaitement ajustées par l'éq.I.17.

I.5 Conclusion

Les 2 méthodes de placement initial des sphères dures permettent de couvrir une gamme de fractions volumiques allant jusqu'à $\phi_{max} \approx 0.52$. La modélisation d'une assemblée de sphères dures browniennes requiert l'utilisation d'un pas de taille s très petit devant la distance moyenne au premier voisin : $s \ll \Delta_e - 1$. Avec cette condition, les mouvements effectués sont browniens et permettent d'obtenir l'équilibre thermodynamique d'une assemblée de sphères dures. Les valeurs de Δ_e obtenues par simulations numériques sont en parfait accord avec les résultats théoriques de Torquato. Que ce soit au niveau de Δ_e , $g(r)$ ou de $S(q)$, on retrouve les résultats théoriques attendus. Notre algorithme permet donc de modéliser correctement le comportement d'une assemblée de sphères dures browniennes.

II

Percolation de sphères dures hors réseau

Sommaire

II.1	Introduction	26
II.2	Définition des fractions volumiques	30
II.3	Méthode de simulation	32
II.4	Résultats	34
II.5	Conclusion	38

II.1 Introduction

La percolation est un modèle mathématique proposé en 1957 par S. R. Broadbent et J. Hammersley [32] qui vise à décrire l'accroissement de la connectivité à grande échelle quand celle-ci s'accroît de façon aléatoire aux petites échelles. Les phénomènes de transition de phase (conductivité, magnétisme) sont souvent liés à une transition de connectivité. Aussi, la percolation a largement été utilisée pour décrire ces phénomènes. Son domaine d'application est très vaste (voir Tab.II.1). La percolation s'intéresse en particulier à des désordres binaires. C'est le cas des milieux désordonnés constitués de deux entités distinctes réparties aléatoirement dans l'espace. Citons par exemple les alliages, le passage d'un fluide dans un réseau de canaux, les masques à gaz (réseau de granules de carbone poreux), les réseaux de communication, la dispersion d'atomes conducteurs dans une matrice isolante, les gels de polymères.

Tous ces systèmes peuvent être modélisés par une distribution aléatoire d'une fraction p_s

Phénomènes ou système	Transition
Écoulement d'un liquide dans un milieu poreux	mouillage localisé/étendu
propagation de maladie dans une population	Endiguement/épidémie
Matériau composite conducteur isolant	isolant/conducteur
transition vitreuse	liquide/verre
gels de polymères	liquide/gel
formation aléatoire d'étoiles dans les galaxies spirales	non-propagation/propagation
Réseaux de résistance	deconnecté/connecté
quarks dans la matière nucléaire	Confinement/non confinement

TAB. II.1: Théorie de la percolation et différents domaines d'application [33, 34].

de sites et/ou d'une fraction p_b de liens sur un réseau de topologie donnée. Dans le cas où $p_s = 1$ (tous les sites sont occupés), on parle de percolation de liens et dans le cas où $p_b = 1$ (tous les liens sont distribués), on parle de percolation de sites. La transition de connectivité coïncide avec l'apparition d'un chemin percolant pour une certaine fraction critique de sites ou de liens.

Prenons l'exemple d'un réseau de communication formé d'une fraction p_s de stations reliées entre elles par une fraction p_b de liens. Considérons dans un premier temps que tout le réseau est quadrillé à 100% par les stations de communication : $p_s = 1$. Afin de faire passer un message à travers ce réseau de communication on peut imaginer de relier toutes les stations les unes aux autres : $p_b = 1$. Imaginons que par l'intermédiaire de facteurs extérieurs (intempéries, problèmes sur les lignes...), une fraction des lignes ne fonctionnent pas : $p_b < 1$. Il existe une fraction critique de liens $p_b = p_{bc}$ à partir de laquelle le réseau de communication permettra de transmettre l'information (fig.II.1(b)). En dessous de cette fraction critique de liens, la communication à travers tout le système devient impossible (fig.II.1(a)).

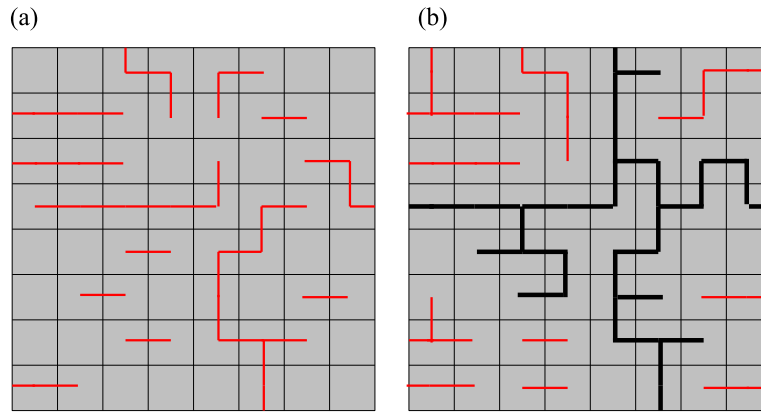


FIG. II.1: Percolation de liens sur un réseau carré avec $p_s = 1$: (a) $p_b < p_{bc}$, (b) $p_b > p_{bc}$ et apparition d'un réseau de communication en noir.

Une autre possibilité est de ne distribuer qu'une fraction p_s ($p_s < 1$) de stations de communication avec des liaisons entre toutes les stations voisines : $p_b = 1$. Au delà d'une fraction critique de stations $p_s \geq p_{sc}$, la transmission de l'information aura bien lieu à travers tout le réseau. (fig.II.2(b)). Pour des situations intermédiaires ($p_b < 1$ et $p_s < 1$),

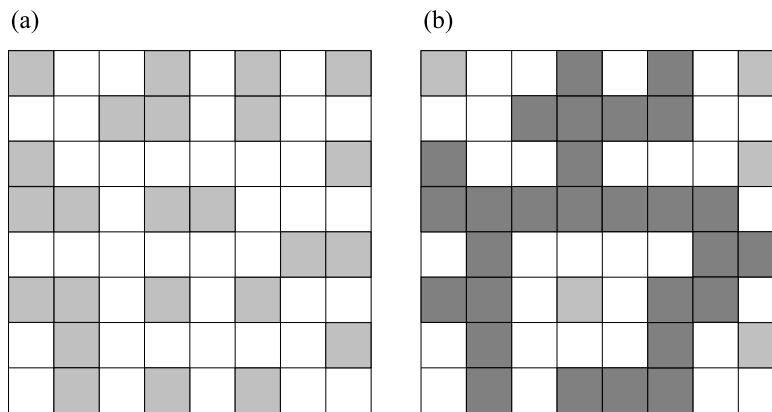


FIG. II.2: Percolation de sites sur un réseau carré avec $p_b = 1$, et une fraction p_s de sites (en gris clair). (a) $p_s < p_{sc}$, la transmission de l'information se fait localement (sites proches voisins). (b) $p_s > p_{sc}$, on observe l'apparition d'un amas percolant (en gris foncé) permettant la transmission de l'information à travers tout le réseau. Pour plus de clarté les liens entre sites proches voisins ne sont pas représentés.

on obtient des couples (p_s, p_b) caractéristiques de la transition de percolation. les valeurs critiques de p_s et p_b pour lesquelles un amas de percolation apparaît si on fait tendre la taille du réseau vers l'infini sont appelées des seuils (critiques) de percolation. Au dessus du seuil de percolation, le réseau est constitué d'un amas "infini" de sites (les stations) ou de liens (les lignes reliant les stations) qui permet la transmission de l'information à travers tout le réseau et de sous ensembles d'amas non connectés à l'amas "infini" qui ne

permettent pas la transmission de l'information à travers tout le réseau (la transmission ne se fait que localement). Au dessous du seuil de percolation, le système est constitué uniquement d'un ensemble d'amas de taille finie ne permettant aucune transmission d'information à travers tout le réseau.

Une relation empirique a été proposée afin de relier les seuils de percolation p_s et p_b à p_{sc} et p_{bc} [35] :

$$\frac{\log(p_s)}{\log(p_{sc})} + \frac{\log(p_b)}{\log(p_{bc})} = 1 \quad (\text{II.1})$$

avec p_{bc} , la fraction critique de liens à $p_s = 1$ et p_{sc} la fraction critique de sites à $p_b = 1$. L'éq.II.1 ajuste les résultats de simulations numériques pour différents types de réseau [35, 36] (voir fig.II.3).

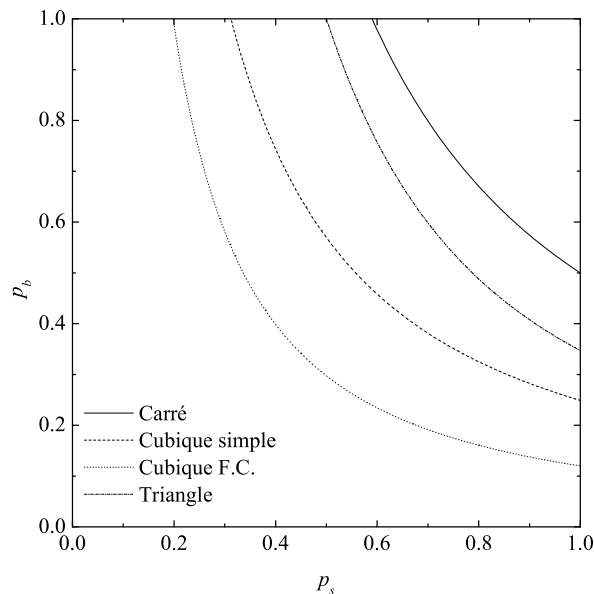


FIG. II.3: Percolation sites-liens pour différents types de réseaux utilisant l'éq.II.1. et les valeurs critiques p_{sc} , p_{bc} du tableau II.2.

La plupart des grandeurs macroscopiques telles que la masse moyenne en poids m_w des amas de taille finie, la taille moyenne ou encore la probabilité d'appartenir à l'amas infini P_∞ ont des comportements au voisinage du seuil indépendants de la structure du réseau et des détails microscopiques du système. Ainsi, les comportements critiques sont décrits à l'aide de diverses lois d'échelles en fonction de la distance au seuil par l'intermédiaire d'exposants critiques universels qui ne dépendent que de la dimension de l'espace. Par contre les valeurs du seuil et les préfacteurs dépendent du système considéré et de la nature du réseau [33] (voir Tab.II.2).

Dans le cadre de cette étude sur les processus d'agrégation de particules, la théorie de la percolation constitue donc un repère clé pour examiner nos systèmes au voisinage de la

transition sol-gel.

réseau	dimension de l'espace	p_{sc}	p_{bc}
carré	2	0.59725	0.5
hexagonal	2	0.6962	$1 - 2\sin(\pi/18)$
triangulaire	2	0.5	$2\sin(\pi/18)$
cubique simple	3	0.3117	0.2492
cubique b. c.	3	0.245	0.1785
cubique f. c.	3	0.198	0.119
diamant	3	0.428	0.388

TAB. II.2: Seuils de percolation p_{sc} et p_{bc} pour différents types de réseaux.

Les modèles sur réseau définissent parfaitement le voisinage immédiat d'un site et la formation des liens p_b se fait entre sites proches voisins, c'est à dire directement en contact (fig.II.4(a)). Dans le cas de modèles à base de sphères hors réseau, le voisinage permettant d'appliquer les liens n'est plus défini (fig.II.4(b)). Il faut un paramètre supplémentaire permettant de définir la distance d'interaction. Les simulations effectuées hors réseau [37–39] partent de modèles de sphères comportant une partie dure non pénétrable de diamètre d_0 ($d_0 = 2r_0$) et une partie pénétrable d'épaisseur $d_0 \cdot \varepsilon/2$.

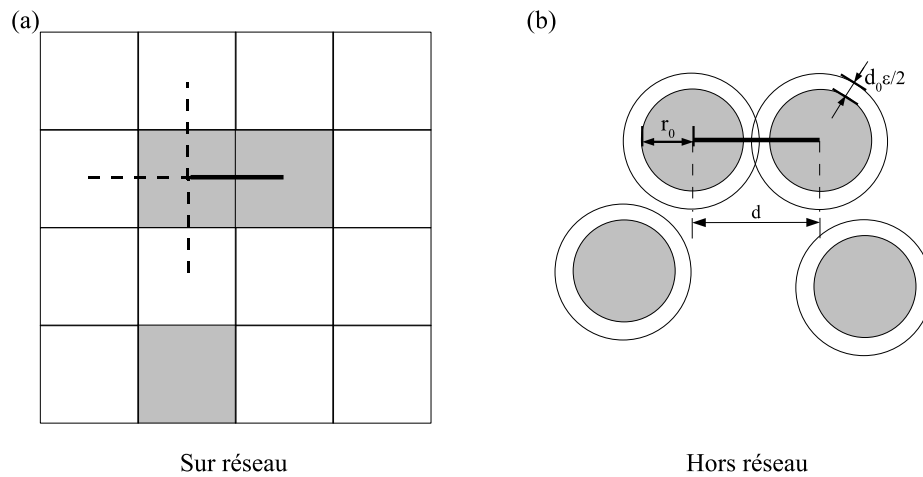


FIG. II.4: Représentation en 2 dimensions du voisinage pour : (a) modèle sur réseau cubique. 2 sites occupés en contact peuvent former un lien avec une probabilité p_b (trait continu). (b) modèle de sphères dures hors réseau. Il faut ajouter un paramètre supplémentaire pour définir la distance de connectivité (ε). Il est possible de créer un lien avec une probabilité p_b (trait continu).

II.2 Définition des fractions volumiques

Le seuil de percolation est étudié pour des valeurs de ε dans l'intervalle $[0.02, 0.9]$ pour des fractions volumiques $\phi < 0.5$ dans des boites de simulation de taille L^3 . La fraction de sites p_s est remplacée par la fraction volumique ϕ . Pour ces systèmes, composés d'une partie impénétrable de diamètre $d_0 = 1$ et d'une partie pénétrable d'épaisseur $\varepsilon/2$, trois fractions volumiques différentes permettent de définir le remplissage de l'espace :

1. La fraction volumique en sphères dures :

$$\phi = \frac{\pi}{6} \times C \quad (\text{II.2})$$

avec $C = N_0/L^3$ la concentration.

2. La fraction volumique totale incluant la couronne perméable :

$$\phi_t = \phi(1 + \varepsilon)^3 \quad (\text{II.3})$$

3. La fraction volumique effective : ϕ_e . C'est l'union des volumes des sphères de diamètre $d_0(1 + \varepsilon)$. ϕ_e correspond à la somme de la fraction volumique ϕ et de la fraction de volume occupée par l'union des parties pénétrables. Cette fraction volumique permet de quantifier l'interpénétration des sphères molles entre elles. Lorsqu'il n'y a aucune interpénétration $\phi_e = \phi_t$. Par contre, dès que l'interpénétration des sphères molles apparaît, on obtient $\phi_e < \phi_t$. Pour ε fixé, cet écart entre ϕ_e et ϕ_t est d'autant plus important que l'interpénétration est forte. La porosité correspond au volume libre du système (volume complémentaire de ϕ_e).

$$\phi_{por} = 1 - \phi_e \quad (\text{II.4})$$

En fonction des valeurs de ε et d_0 , on peut distinguer plusieurs cas :

1. Sphères totalement pénétrables. Ce cas correspond dans notre modèle à $d_0 = 0$ (pas de sphères dures) et ε devient le diamètre des sphères pénétrables : $\phi_t = \pi\varepsilon^3 C/6$. C est la concentration en points distribués (voir fig.II.5(b)). Dans ce cas, les fractions volumiques ϕ_{por} et ϕ_e de l'éq.II.4 peuvent directement être calculées à partir de ϕ_t [40, 41] :

$$\text{Sphères totalement pénétrables} \Rightarrow \begin{cases} \phi_{por} = \exp[-\phi_t] \\ \phi_e = 1 - \exp[-\phi_t] \\ \phi = 0 \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

2. Sphères totalement impénétrables. Dans ce cas $\varepsilon = 0$ et $d_0 = 1$ (voir fig.II.5(a)). Dans ce cas $\phi = \phi_e = \phi_t$ et la porosité de l'éq.II.4 est le complément de la phase de sphères dures :

$$\text{Sphères totalement impénétrables} \Rightarrow \begin{cases} \phi_{por} = 1 - \phi \\ \phi = \phi_e = \phi_t \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Le système peut uniquement percoler s'il se trouve au minimum en RCP : $\phi \geq 63\%$ [24].

Entre ces 2 cas extrêmes, on retrouve un modèle de sphères semi-perméables (voir fig.II.5(c) et (d)) [42, 43]. L'apparition d'un amas percolant est alors une fonction de la fraction volumique ϕ (fraction de sites), du paramètre ε (distance de connectivité) et de la fraction de liens distribués p_b .

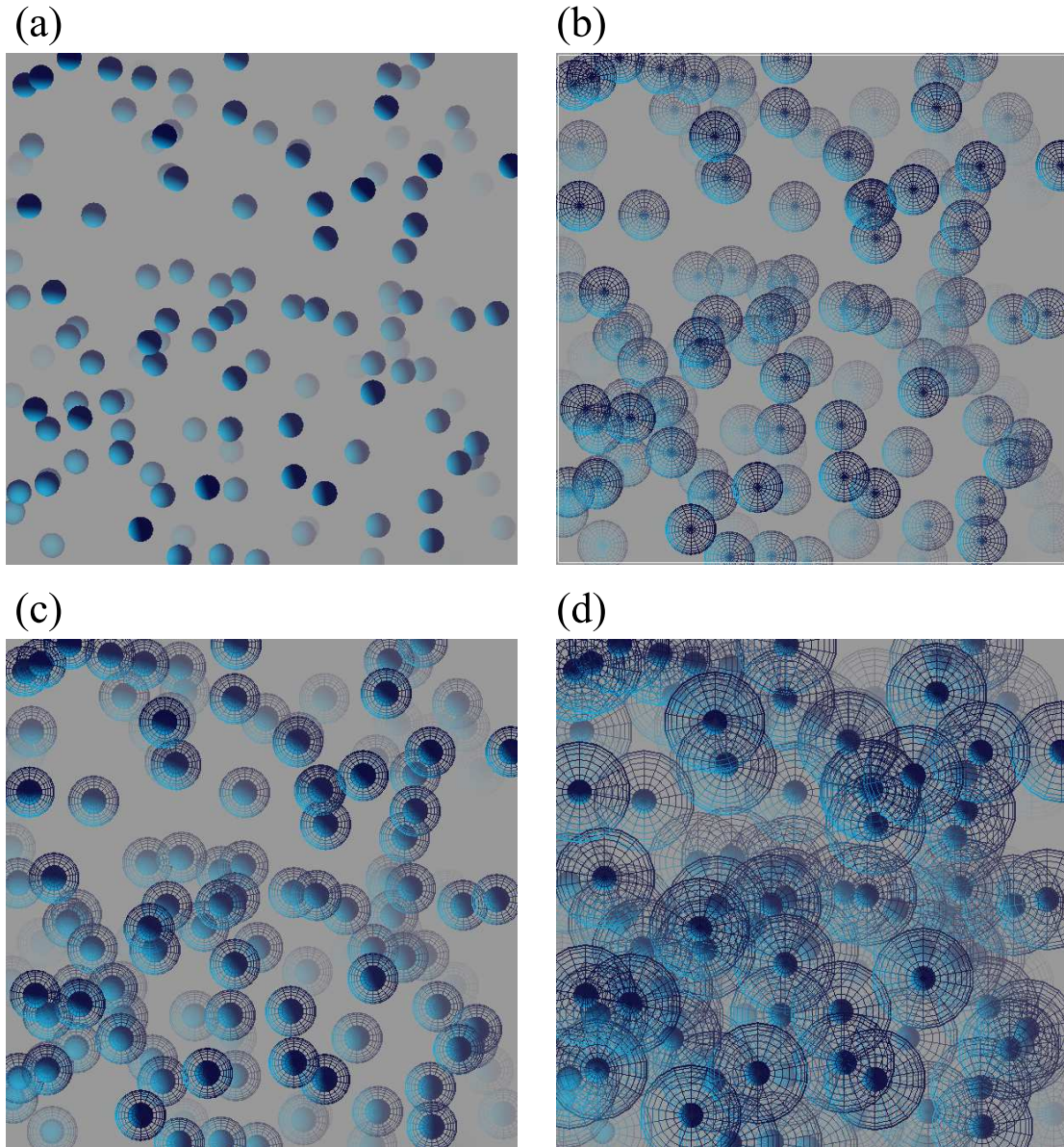


FIG. II.5: (a) Sphères totalement impénétrables ($\varepsilon = 0$). (b) Sphères totalement pénétrables ($d_0 = 0$). (c) et (d) Sphères semi-perméables $d_0 = 1$, $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon = 2$.

II.3 Méthode de simulation

Les distributions de sphères dures à l'équilibre sont obtenues par 2 techniques présentées précédemment (voir chapitre I) : par addition séquentielle aléatoire (RSA) ou par placement régulier suivi d'une étape de relaxation (voir Chap I). Dans les 2 cas, Le paramètre s mimant le mouvement brownien doit vérifier : $s < \Delta_e - 1$, où Δ_e est la distance moyenne au plus proche voisin qui dépend de la fraction volumique ϕ en sphères dures. Ainsi les systèmes à l'équilibre sont en accord avec les prévisions théoriques (fonctions de corrélation $g(r)$, facteurs de structure $S(q)$).

Pour une fraction volumique ϕ correspondant à N_0 sphères dans une boîte de simulation de taille L^3 , on choisit une distance de connectivité $d_0 \cdot \varepsilon/2$. Les liens sont distribués avec une probabilité p_b entre les couples de sphères proches voisines, c'est à dire pour des distances centre à centre inférieures à $d_0(1 + \varepsilon)$ (ayant en commun une partie de leur couronne sphérique).

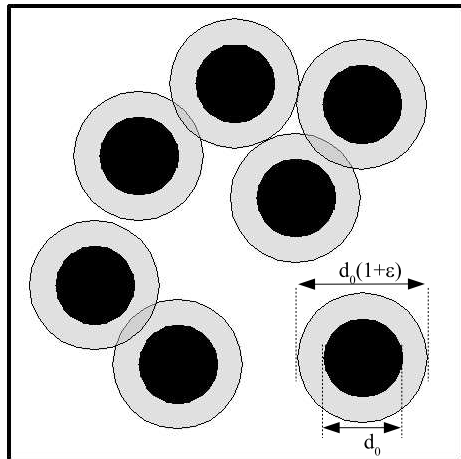


FIG. II.6: Représentation schématique d'un système de sphères dures avec une couronne sphérique perméable (en gris). La fraction volumique ϕ est donnée par la fraction en sphères dures (sphères noires) et ϕ_e par l'union des volumes des sphères noires et grises.

Pour une configuration donnée : ϕ , L et ε , la distribution d'une fraction p_b de liens fera passer le système d'une distribution d'amas de taille finie en dessous du seuil critique de percolation à une distribution d'amas de taille finie plus un amas percolant à partir du seuil critique de percolation. L'amas percolant est défini par une séquence de liens entre sphères permettant de traverser la boîte de simulation par 2 bords opposés. Les effets de taille finie sont pris en compte en analysant différents critères de percolation. 3 critères permettent de définir le seuil de percolation : un ensemble de sphères connectées entre elles et traversant la boîte de simulation entre deux bords opposés dans une et une seule

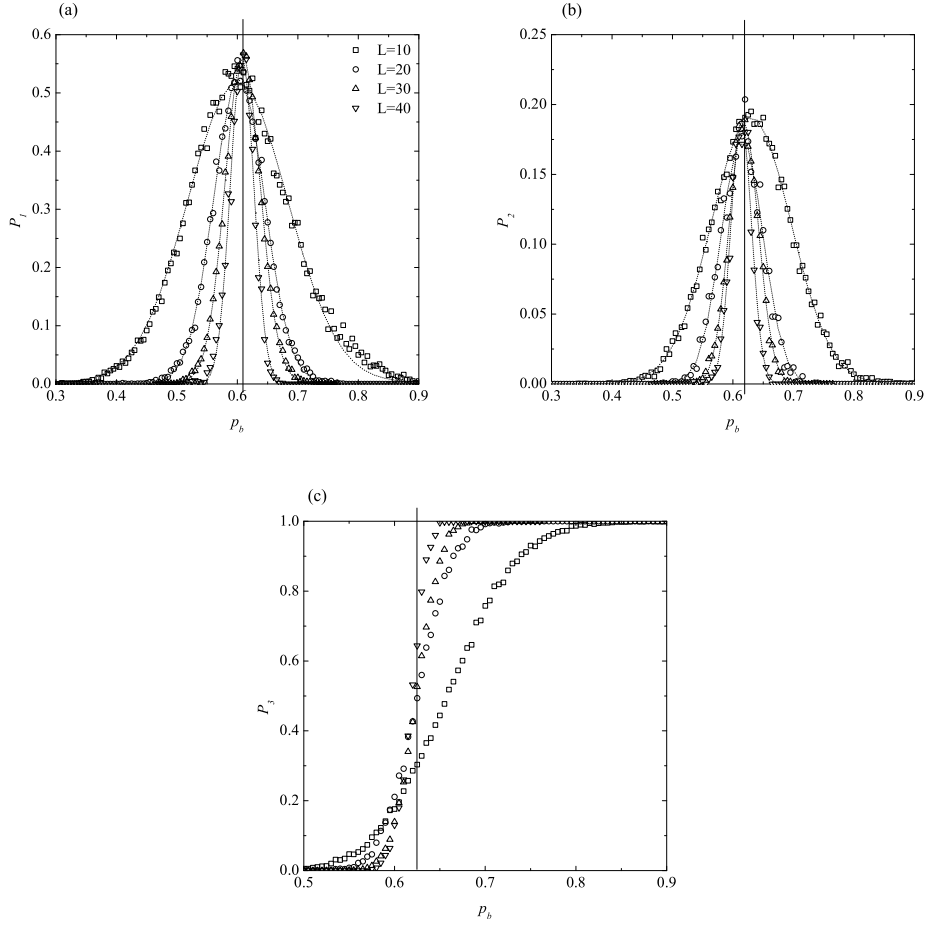


FIG. II.7: Seuil critique de percolation obtenu pour $\phi = 0.2$ et $\varepsilon = 0.3$ en fonction de la fraction de liens distribués p_b pour différentes tailles de boîte indiquées sur la figure (a). (a) percolation dans une seule direction, (b) dans 2 et seulement 2 directions (c) dans les 3 directions en même temps.

direction (3 possibilités $P_1 : (X), (Y), (Z)$) dans deux et seulement deux directions (3 possibilités $P_2 : X$ et Y, X et Z ou Y et Z) et dans les trois directions en même temps (1 seule possibilité $P_3 : (X), (Y)$ et (Z)). Pour chaque valeur de p_b , 1000 essais ont été réalisés pour tracer P_1, P_2 et P_3 en fonction de p_b . Les maximums de P_1, P_2 définissent le seuil de percolation p_{bc} . On peut aussi utiliser $P_3 = 0.5$. Il a été montré, dans le cas de simulations sur réseau que les 3 critères de percolation conduisent à la même valeur du seuil critique de percolation [44]. Par contre les effets de taille finie sont différents pour les 3 critères. Différentes boîtes de simulation ont été utilisées. Dans le cas de nos simulations hors réseau, les effets de L pour différentes valeurs de ϕ ont été étudiés : L ne modifie pas la position du seuil de percolation. Par contre l'utilisation d'une valeur de L plus importante permet d'améliorer la précision des résultats en diminuant la largeur des pics de P_1 et P_2 . On obtient aussi une meilleure précision sur P_3 . Un exemple de P_1, P_2 et P_3 pour différents L et pour $\phi = 0.3$ est présenté sur la fig.II.7. L'utilisation

de $L \geq 30$ apparaît suffisante pour étudier l'apparition de l'amas percolant. Le seuil de percolation peut être pris indépendamment en utilisant P_1 , P_2 ou P_3 (maximum de P_1 , P_2 ou mi hauteur de P_3).

II.4 Résultats

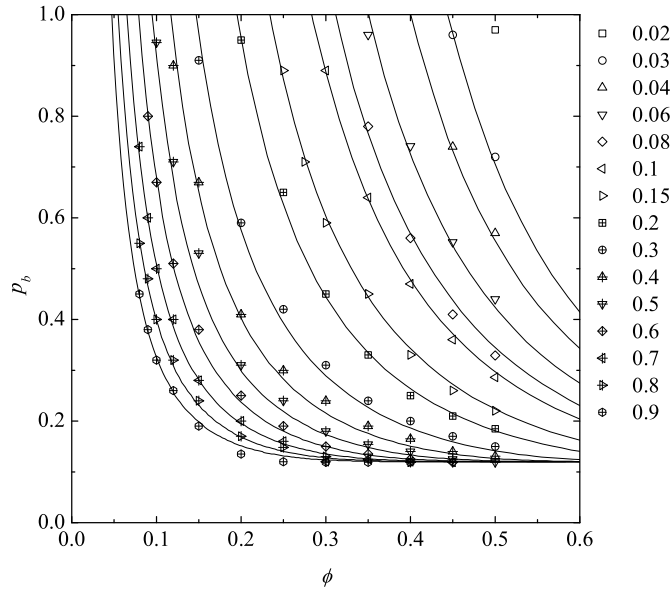


FIG. II.8: Seuil de percolation de lien en fonction de la fraction volumique ϕ pour différentes valeurs de ε . Les lignes représentent les ajustements de l'éq.II.8 après transformation de ϕ_e en ϕ (éq.II.7).

Les résultats du seuil de percolation pour les différentes valeurs de ε en fonction de ϕ sont présentés sur la fig.II.8. Pour $\varepsilon < 0.02$ le système n'a pas de seuil de percolation pour $\phi < 0.5$ même pour $p_b = 1$. Ce résultat est à rapprocher du calcul de la distance moyenne au plus proche voisin obtenu dans l'étude des systèmes équilibrés. Pour $\phi < 0.5$, $\Delta_e - 1 > 0.013$ et les sphères avec leur couronne sphérique ne sont pas suffisamment proches pour percoler. À $\phi = 0.5$, au fur et à mesure que ε augmente, le seuil de percolation diminue jusqu'à atteindre $p_b = 0.12$ pour $\varepsilon > 0.3$. Cette valeur de p_b correspond aussi à la fraction minimum de liens qu'il faut distribuer pour percoler lorsque $\phi = 0.74$ (phase cristalline FCC ou HCP) [45, 46]. Pour de plus faibles ϕ , il faut augmenter ε afin de percoler pour la même valeur de p_b .

Une autre façon d'étudier la percolation dans ces systèmes consiste à utiliser ϕ_t à la place de ϕ par l'intermédiaire de l'éq.II.3. Dans cette nouvelle représentation (fig. II.10), la fraction critique de liens est approximativement indépendante de ε pour $\varepsilon > 0.3$. Ce résultat généralise le fait que la fraction ϕ_{tc} correspondant à la fraction volumique totale

critique pour $p_b = 1$, est indépendante de ε si ε n'est pas trop faible [37] (voir fig.II.10 et fig.II.12)

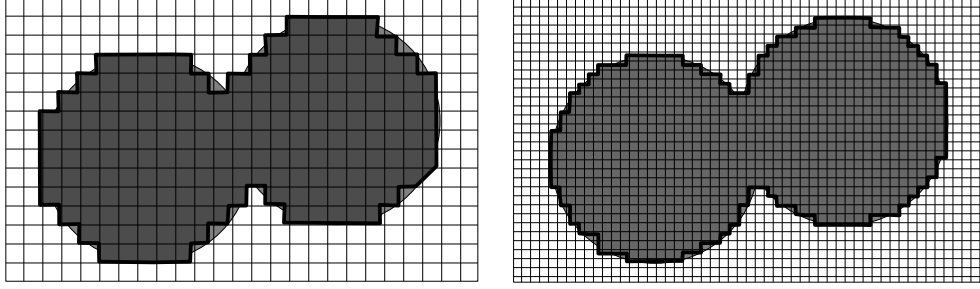


FIG. II.9: Représentation schématique du principe du calcul numérique de ϕ_e : toutes les cellules contenant une partie du volume des sphères sont comptées (cellules en noir). Plus la discrétisation est fine plus la valeur calculée de ϕ_e est proche de la valeur réelle.

L'utilisation de ϕ_e est plus délicate. Dans le cas de simulations hors réseau, il faut discrétiser la boîte de simulation afin d'obtenir une approximation de ϕ_e (voir fig. II.9). La fraction volumique effective ϕ_e a été calculée en utilisant la relation entre ϕ_t et ϕ_e donnée par Rikvold et Stell [47] qui est en accord avec les résultats de simulation Monte Carlo [48] :

$$\begin{aligned} \phi_e(x, \phi_t) = 1 - (1 - x\phi_t) \exp[-(1 - x)\phi_t] \times \exp\left\{-\frac{x\phi_t^2}{2(1 - x\phi_t)^3}[(8 - 9x^{1/3} + x) \right. \\ \left. - (4 + 9x^{1/3} - 18x^{2/3} + 5x)x\phi_t + 2(1 - x)x^2\phi_t^2]\right\} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

avec $x = (1 + \varepsilon)^{-3}$. La fig. II.11 montre la dépendance au seuil de percolation p_b sur ϕ_e . Ici encore, les résultats deviennent approximativement indépendants de ε pour $\varepsilon > 0.3$. Pour toute la gamme de ε , les résultats sont parfaitement décrits par une relation analytique comparable à l'éq.II.1. La fraction de sites occupés p_s est remplacée par ϕ_e (la fraction volumique effective) et p_b représente toujours la fraction de liens distribués. On obtient :

$$\frac{\log(\phi_e)}{\log(\phi_{ec})} + \frac{\log(p_b)}{\log(p_{bc})} = 1 \quad (\text{II.8})$$

avec ϕ_{ec} la fraction volumique effective critique pour $p_b = 1$ et p_{bc} , la fraction critique de liens pour $\phi_e = 1$. Les ajustements des données de simulation sont présentés sur la fig.II.11. En remplaçant ϕ_e par ϕ dans l'éq.II.8, nos résultats sont parfaitement décrits par cette équation (lignes continues de la fig.II.8). Une bonne description des résultats est aussi obtenue en remplaçant ϕ_e par ϕ_t dans l'éq.II.8 (lignes continues de la fig.II.10).

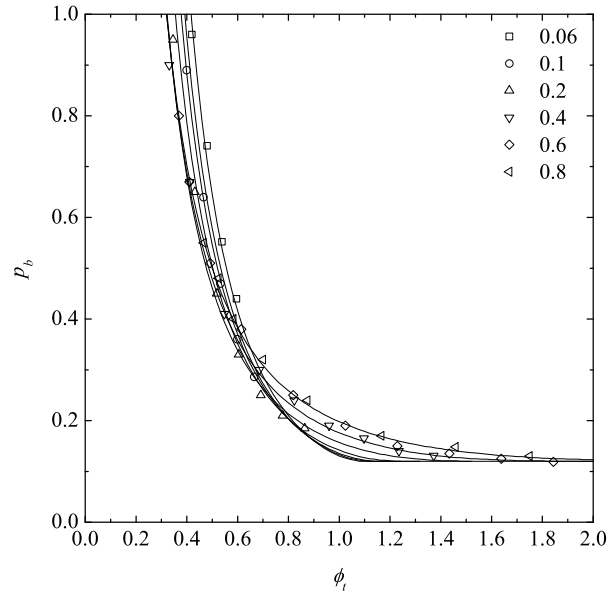


FIG. II.10: Seuil de percolation de liens p_b en fonction de la fraction volumique totale ϕ_t (éq.II.3) pour différentes valeurs de ε indiquées sur la figure. Les lignes continues représentent les ajustements en utilisant l'éq.II.8 après transformation de ϕ_e en ϕ_t (éq.II.7).

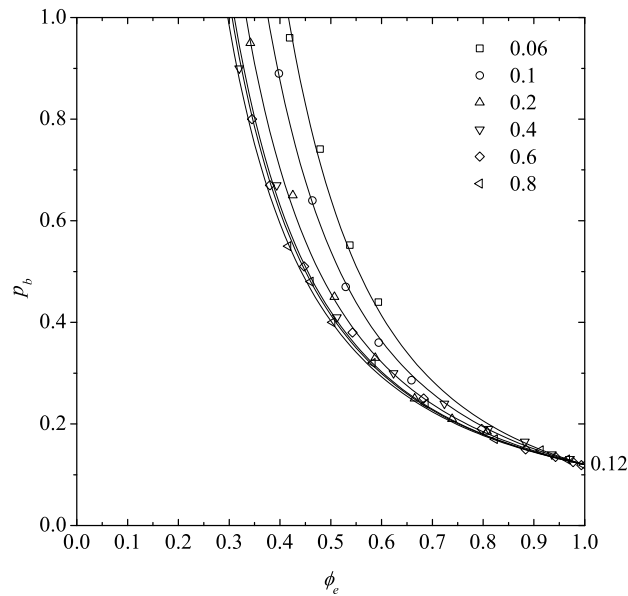


FIG. II.11: Seuil de percolation de liens p_b en fonction de la fraction volumique effective ϕ_e pour différentes valeurs de ε indiquées sur la figure. Les lignes continues représentent les ajustements utilisant l'éq.II.8.

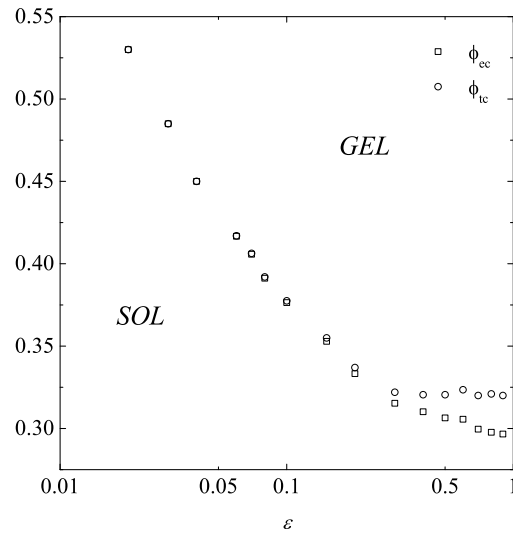


FIG. II.12: Dépendance de la fraction volumique totale ϕ_{tc} et effective ϕ_{ec} sur ε pour $p_b = 1$.

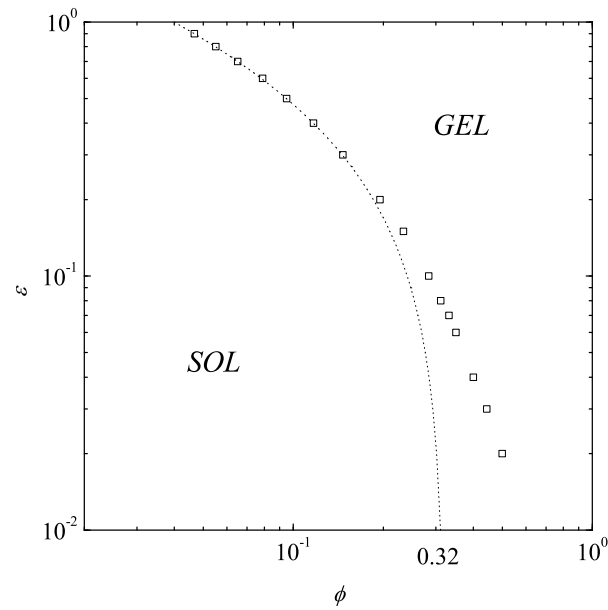


FIG. II.13: Dépendance de la fraction volumique ϕ sur ε pour $p_b = 1$ après transformation de ϕ_t en ϕ . La courbe en pointillés indique $\phi = 0.32/(1 + \varepsilon)^3$.

La dépendance de ϕ_{ec} sur ε est présentée sur la fig.II.12. ϕ_{ec} diminue lorsque ε augmente et se stabilise à $\phi_{ec} \simeq 0.30$ pour les plus grandes valeurs de ε . Les valeurs correspondantes de ϕ_{tc} en utilisant l'éq.II.7 sont aussi présentées pour comparaison. Les valeurs ϕ_{tc} obtenues sont proches de celles obtenues par Bug et al. [37]. Pour les grandes valeurs de ε , $\phi_{tc} \simeq 0.32$. Pour $\varepsilon < 0.1$, les valeurs obtenues pour ϕ_{tc} sont identiques à celles obtenues en utilisant ϕ_{ec} . Il y a très peu d'effet de la pénétration des couronnes sphériques sur les valeurs critiques obtenues. Pour $\varepsilon > 0.3$ les effets de la pénétration des couronnes sphériques apparaissent et $\phi_{tc} > \phi_{ec}$ pour $p_b = 1$. Pour des valeur de ϕ plus importantes ($\phi > 0.5$), le système cristallise mais pour une distribution aléatoire de sphères ($\phi < 0.63$), ϕ_{ec} continue d'augmenter lorsque ε diminue jusqu'à atteindre $\phi_{ec} = \phi_{tc} = 0.64$ pour $\varepsilon = 0$.

Les valeurs de ϕ_t à $p_b = 1$ permettent par l'intermédiaire de l'éq.II.2 de calculer ϕ_c pour les valeurs de ε correspondantes (voir fig.II.13). Pour les grandes valeurs de ε , on peut utiliser $\phi_{tc} \simeq 0.32$ et on obtient $\phi = 0.32/(1 + \varepsilon)^3$ (trait en pointillés sur la fig.II.13). Cette équation ajuste nos données pour $\varepsilon > 0.3$.

II.5 Conclusion

Ces distributions de sphères dures à l'équilibre comportant une partie pénétrable d'épaisseur $\varepsilon/2$ permettent de définir précisément le seuil de percolation quels que soient ϕ et ε . Ces systèmes vont servir de point de départ aux simulations des phénomènes d'agrégation. ε représentera la portée de la force attractive entre les sphères. En choisissant une probabilité de collage et une probabilité de cassure des liens, nous allons pouvoir mimer différents comportements d'agrégation : dans un premier temps nous étudierons l'agrégation irréversible dans le cas où $\varepsilon \rightarrow 0$ en interdisant la cassure des liens formés. Dans un second temps, en permettant aux liens de se casser nous pourrions mimer les phénomènes d'agrégation réversible.

III

Agrégation irréversible limitée par la diffusion

Sommaire

III.1 Introduction	40
III.2 Méthode de simulation	41
III.3 Transition floculation-percolation	44
III.4 Développement du système	47
III.4.1 Approche champ moyen	47
III.4.2 Distribution des masses $N(m)$	48
III.4.3 Evolution du degré d'agrégation moyen en poids m_w	50
III.4.4 Connectivité	54
III.4.5 Fonction de corrélation	55
III.4.6 Facteur de structure	59
III.5 Structure du gel final	61
III.5.1 Fonction de corrélation	61
III.5.2 Facteur de structure	65
III.5.3 Connectivité moyenne	67
III.6 Conclusion	68

III.1 Introduction

En milieu dilué, l'agrégation a lieu dans le régime de floculation par des collisions aléatoires entre amas qui sont en moyenne éloignés les uns des autres (voir fig.III.1). Dans ce régime, 2 cas limites sont proposés pour décrire le processus d'agrégation : le modèle d'agrégation limité par la diffusion (DLCA) [9,10] qui est une agrégation rapide où chaque collision conduit à la formation d'un lien irréversible ; le modèle d'agrégation limité par la réaction (RLCA) [11,12] pour lequel un nombre important de collisions est nécessaire avant de former un lien irréversible. Les propriétés des amas formés dans ces 2 cas limites ont été étudiées en détails par des simulations Monte Carlo [10, 49–51] et donnent une bonne description des systèmes expérimentaux [49, 52].

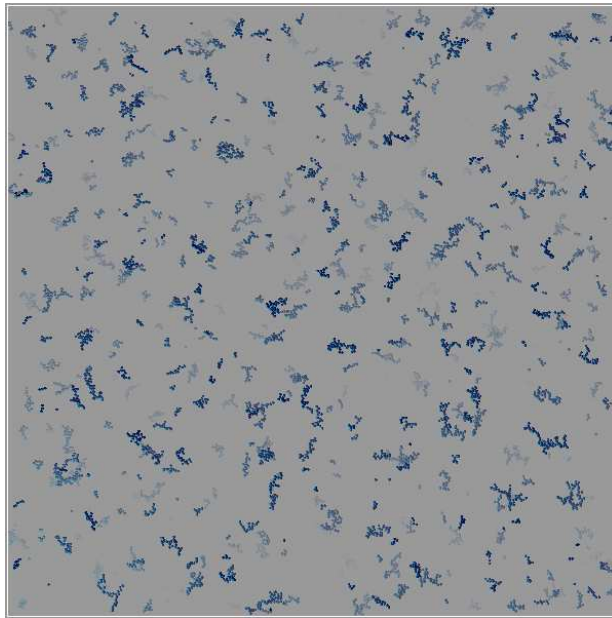


FIG. III.1: Processus d'agrégation irréversible limité par la diffusion dans le régime de floculation, $\phi = 0.002$, $L = 200$.

Une propriété fondamentale de ces amas est qu'ils possèdent une structure auto-similaire avec une dimension fractale d_f inférieure à 3. Dans un système de taille finie L^3 , la fraction volumique nécessaire pour former un gel est $\phi_g \propto L^{d_f-3}$. Ainsi les processus d'agrégation irréversible conduisent toujours à la formation d'un gel pour des boîtes de simulation (L^3) suffisamment grandes. Le système passe d'un régime où les amas poussent indépendamment les uns des autres appelé le régime de floculation à un régime où les amas sont fortement interpénétrés, le régime de percolation.

D'un point de vue cinétique, les travaux de Von Smoluchowsky, M. (1916,1917) [53,54] permettent une approche champ moyen de l'agrégation. La transition sol-gel est une transition de connectivité et peut être étudiée à l'aide de la théorie de la percolation [33] qui

donne une bonne description des systèmes mais uniquement au voisinage du seuil de la transition.

De nombreuses simulations ont exploré le régime de floculation et le régime de percolation mais peu d'études ont analysé dans la même simulation l'évolution complète de l'agrégation de particules depuis le régime de floculation jusqu'à la transition sol-gel et au delà. Gonzales et al. [52, 55–57] ont effectué des simulations sur réseau de modèles d'agrégation de types DLCA et RLCA. Hasmy et al. [49, 58] ont réalisé des simulations hors réseau d'agrégation DLCA. Les différents auteurs ont étudié l'évolution de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et du facteur de structure $S(q)$ en fonction de la concentration. Ils trouvent que la dimension fractale d_f du système évolue avec la concentration C ($C = \pi/6\phi$). Plus surprenant, la dimension fractale déduite de la fonction de corrélation de paire évolue à l'opposée de la dimension fractale calculée à partir du facteur de structure. Récemment Lattuada et al. [59] ont suggéré que cette contradiction pouvait être résolue en tenant compte de l'influence de la structure locale dans le calcul de d_f .

Bien que les simulations réalisées sur réseau ne permettent pas une analyse des structures formées localement, elles donnent les mêmes informations sur les structures et les comportements aux grandes échelles. Un modèle hors réseau à base de sphères dures permet une étude précise de la formation des structures locales. L'analyse de ces structures passe par l'étude des fonctions de corrélation $g(r)$ pour $r < 3$, des facteurs de structure $S(q)$ ou de la connectivité moyenne par sphère. Beaucoup d'autres informations, cinétiques ou structurales, peuvent être extraites du programme informatique : différents degrés d'agrégation, rayon des amas (rayon moyen, rayon de giration), distribution des amas.

Pour cette étude, nous utilisons un modèle d'agrégation de type DLCA à base de sphères dures et nous comparerons les résultats obtenus à ceux obtenus sur réseau par Gimel et al. [60].

III.2 Méthode de simulation

Les simulations sont réalisées dans des boîtes cubiques de taille L^3 . N_0 sphères de diamètre $d_0 = 1$ sont distribuées aléatoirement ou régulièrement. Ces 2 méthodes de placement sont expliquées en détails dans l'annexe B. Les systèmes de sphères dures sans interaction sont ensuite équilibrés par une succession de mouvements browniens de taille s dans des directions aléatoires (voir chapitre I). L'influence de la taille s du pas brownien sur la cinétique d'agrégation et la structure dans notre modèle DLCA est étudiée dans l'annexe A. Le paramètre s doit être adapté pour chaque fraction volumique ϕ et doit vérifier : $s < \Delta_e - 1$ avec Δ_e la distance moyenne au premier voisin à l'équilibre thermodynamique.

La distance d'attractivité est modélisée par une couronne sphérique pénétrable d'épaisseur $\varepsilon/2$ entourant chaque sphère. Pour $\varepsilon \rightarrow 0$, la cinétique de l'agrégation et la structure des amas sont indépendantes de ε pour des pas browniens vérifiant $s < \Delta_e - 1$ (voir annexe A). Les simulations DLCA sont réalisées à $\varepsilon = 10^{-6}$. En utilisant une probabilité de collage α égale à 1 en cas de chocs et en interdisant la cassure des liens formés (probabilité $\beta = 0$), on obtient une agrégation limitée par la diffusion. La procédure de simulation se découpe en 2 parties distinctes :

1. **Construction des amas** : pour tous les couples (1,2) de sphères vérifiant : $d_{1,2} < 1 + \varepsilon$, un lien irréversible est créé entre ces 2 sphères qui appartiennent au même amas. Cette procédure de formation des liens effectuée sur l'ensemble du système aboutit à la formation de N_c amas à un instant t .
2. **Mouvement de la collection d'amas** : On choisit aléatoirement un amas parmi N_c . Cet amas est ensuite déplacé dans une direction aléatoire de l'espace avec une probabilité inversement proportionnelle à son rayon de giration R_g . Le coefficient de diffusion $D(m)$ d'un amas de masse m vérifie $D(m) \propto 1/R_g$, avec R_g son rayon de giration. Si durant son mouvement, il rencontre un autre amas alors son mouvement est tronqué au contact. Cette procédure de déplacement est réalisée N_c fois et permet de mimer la simultanéité du mouvement des N_c amas. Après N_c déplacements, le temps de simulation t_{sim} est incrémenté de 1 et l'algorithme retourne dans la construction des amas avec la nouvelle configuration de positions.

L'unité de temps physique t correspond au temps nécessaire pour déplacer une sphère sur une distance égale à son diamètre d_0 . Le temps physique et le temps de simulation sont reliés par la relation $t = t_{sim}s^2$. L'algorithme de construction et de déplacement des amas est expliqué en détails dans l'annexe C.

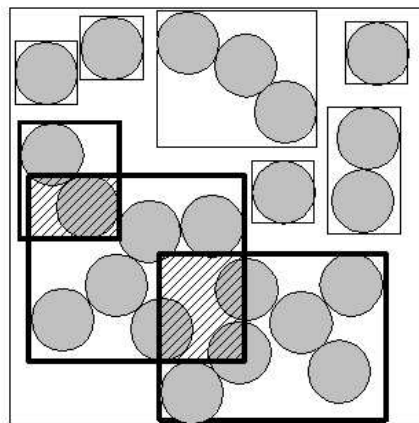


FIG. III.2: Représentation schématique en 2 dimensions de V_{cum} . Les parties hachurées représentent les parties de volumes interpénétrés.

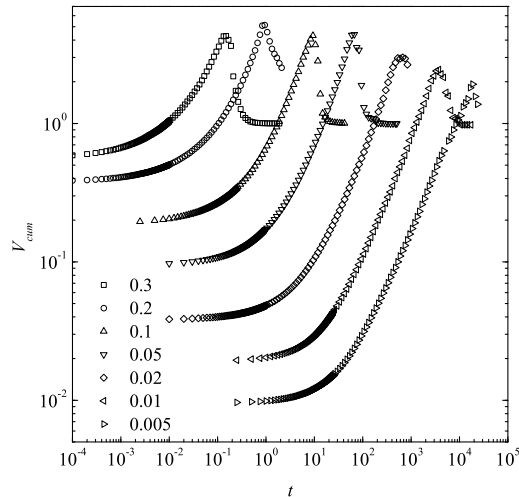


FIG. III.3: Evolution du volume cumulé V_{cum} en fonction du temps pour un processus DLCA et pour $\varepsilon = 10^{-6}$ à différentes fractions volumiques ϕ . V_{cum} passe par un maximum au point de gel t_g .

Les amas fractals formés lors d'un processus DLCA entraînent l'apparition d'un amas gel quelle que soit la fraction volumique ϕ . La transition sol-gel doit se manifester en théorie par l'apparition d'un amas percolant à t_g , le temps de gel, et par la divergence du deuxième moment de la distribution au voisinage du seuil. Afin d'éviter les effets de taille finie dus à la taille L de la boîte de simulation, on utilise le volume cumulé comme un indicateur de la transition sol-gel. Le volume cumulé mesure l'évolution du remplissage de l'espace par les amas. Soit V_i le volume du plus petit pavé contenant l'amas i . V_{cum} est la somme scalaire des V_i sur l'ensemble des amas i (voir fig. III.2) :

$$V_{cum} = \sum_{i=1}^{N_c} V_i \quad (\text{III.1})$$

Au début de la cinétique, V_{cum} représente simplement la somme des volumes contenant les N_0 sphères distribuées : $V_{cum} = N_0/L^3$. Au cours de l'agrégation, l'apparition des premiers amas de masse $m > 1$ entraîne une augmentation de V_{cum} . Plus tard au cours de l'agrégation, certains amas partagent une partie de leur volume entre eux et $V_{cum} > 1$. A l'approche de la transition sol-gel, le système est marqué par une forte interpénétration des amas et $V_{cum} \gg 1$. Au point de gel, V_{cum} présente un maximum qui définit l'instant de l'agrégation où le système est au maximum de l'interpénétration [61].

Après le point de gel, les amas restant finissent par s'agréger à l'amas gel et cette agrégation au gel entraîne la diminution de V_{cum} . A la fin de la simulation il ne reste qu'un seul amas de la taille de la boîte de simulation L^3 : le gel, et $V_{cum} = 1$. L'évolution de V_{cum} en fonction du temps pour différentes fractions volumiques ϕ est présentée sur la fig.III.3. Les maximums de V_{cum} indiquent les temps de gel obtenus.

III.3 Transition floculation-percolation

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ des amas fractals peut être décrite par l'équation suivante :

$$g(r) \propto r^{d_f-3} f(r/R) \quad (\text{III.2})$$

avec $f(r/R)$ une fonction de coupure à un rayon R des amas. $f(r/R)$ est constant pour $r \ll R$ et décroît plus rapidement que n'importe quelle loi de puissance pour $r \gg R$. Le nombre d'agrégation m définissant le nombre de sphères appartenant à un amas peut être déduit de l'éq.III.2 :

$$m = \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) dr + 1 \quad (\text{III.3})$$

Le rayon de giration d'un amas de degré d'agrégation m est :

$$R_g^2(m) = \frac{1}{2m^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle \quad (\text{III.4})$$

avec \vec{r}_i et \vec{r}_j les vecteurs de 2 centres de sphères appartenant à l'amas de masse m . Le rayon de giration R_g peut aussi être déduit de la fonction de corrélation par la relation :

$$R_g^2 = \frac{1}{2m} \int_0^\infty 4\pi r^4 g(r) dr \quad (\text{III.5})$$

En utilisant l'éq.III.2, on retrouve une loi de puissance entre m et R_g pour $m \gg 1$:

$$m = a R_g^{d_f} \quad (\text{III.6})$$

avec a une constante. Pour une agrégation de type DLCA, la dimension fractale des amas dans le régime de floculation est $d_f = 1.8$ [62–64]. Le régime de floculation correspond aux premières étapes de l'agrégation, lorsque les amas poussent indépendamment les uns des autres ($V_{cum} \ll 1$). Au cours de la cinétique d'agrégation, le système va progressivement passer dans le régime de percolation caractérisé par une forte interpénétration des amas ($V_{cum} > 1$). Dans ce régime $d_f = 2.5$ [33]. Dans les 2 domaines, la fonction de coupure $f(r/R)$ peut être parfaitement décrite par une exponentielle étirée de la forme : $f(r/R) = k.exp[-(r/R)^\gamma]$ avec $\gamma \simeq 2$ [65, 66] et k une constante. Cette transition a été étudiée précédemment dans le cas de simulations sur réseau [60]. Nous allons pouvoir comparer les résultats hors réseau à base de sphères dures avec ces résultats.

Les résultats numériques de l'évolution du nombre d'agrégation m en fonction du rayon de giration R_g obtenus durant l'agrégation pour différentes fractions volumiques ϕ sont présentés sur la fig.III.4(a). Ces résultats permettent d'observer les 2 régimes attendus. Le régime de floculation avec $d_f = 1.8$ est obtenu pour les faibles valeurs de m et de ϕ . Pour les larges valeurs de m et des fractions volumiques ϕ plus importantes, le système se trouve dans le régime de percolation caractérisé par une dimension fractale d_f de 2.5,

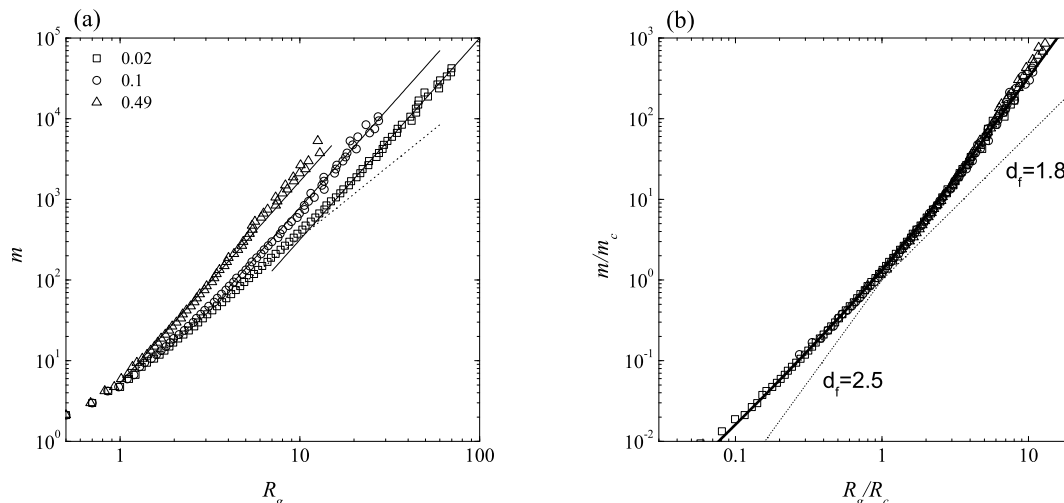


FIG. III.4: (a) Relation entre le nombre d'agrégation m et le rayon de giration des amas pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure. (b) Relation entre le nombre d'agrégation m et le rayon de giration des amas après normalisation par la masse critique m_c et le rayon de giration critique R_c correspondant à chaque ϕ . La ligne continue représente les résultats obtenus sur réseau par Gimel et al. [60]

valeur prédite par le modèle de percolation site-lien. La transition entre ces 2 régimes se maintient sur une large gamme de m qui correspond à approximativement 1 décade en m . A faible concentration, le régime de floculation apparaît plus long et la transition démarre pour des valeurs plus grandes de m et de R_g . Aux fortes concentrations (exemple pour $\phi = 0.49$ sur la fig.III.4), le régime de floculation est très court et valable pour des valeurs de m très faibles ($m < 5$ pour $\phi = 0.49$). Le système passe alors très rapidement dans le régime de percolation. L'encombrement initial, imposé par les fortes valeurs de ϕ entraîne une interpénétration très rapide des amas.

La transition entre ces 2 régimes peut être caractérisée par une masse critique m_c et un rayon de giration critique R_c pour lesquels les pentes des 2 régimes se croisent (voir $\phi = 0.02$ de la fig.III.4) La fig.III.4(b) présente les résultats de la fig.III.4(a) après normalisation des courbes par m_c et R_c . Ces résultats sont comparés aux résultats obtenus par Gimel et al. dans le cas d'un modèle sur réseau. Avec cette normalisation, on obtient une courbe maîtresse comparable à celle obtenue sur réseau (ligne continue de la fig.III.4(b)). La superposition des différentes courbes correspondant à différentes fractions volumiques indique que la transition entre le régime de floculation et le régime de percolation est indépendante de ϕ et qu'elle n'est pas contrôlée par la taille absolue des amas mais uniquement par leur occupation de l'espace, c'est à dire par leur interpénétration.

La dépendance de m_c sur C est présentée sur la fig.III.5. La droite représente l'ajuste-

ment obtenu à partir des données sur réseau [60]. Les résultats obtenus hors réseau sont identiques à ceux obtenus sur réseau. La relation entre m_c et R_c est aussi équivalente à celle trouvée pour le modèle sur réseau : $m_c = 5.7R_c^{1.8}$.

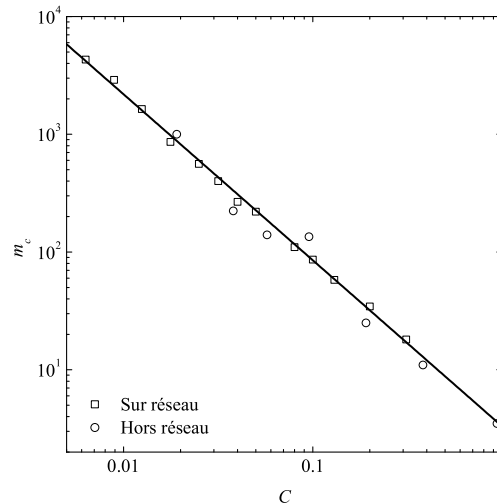


FIG. III.5: Relation entre la masse critique de transition et la concentration pour le modèle hors réseau et sur réseau [60]. La droite a une pente de -1.4 (éq.III.7).

La transition entre le régime de floculation et le régime de percolation apparaît lorsque les amas commencent à s'interpénétrer, c'est à dire lorsque le volume cumulé est approximativement égal à 1 : $CR_g^3/m \approx 1$. En utilisant la relation $m_c \propto R_c^{d_f}$, on obtient :

$$m_c \propto C^{d_f/(d_f-3)} \quad (\text{III.7})$$

En utilisant $d_f = 1.8$, l'éq.III.7 donne une bonne description de la dépendance de m_c sur C sur la fig.III.5.

Les grands amas formés proches du point de gel ne peuvent être caractérisés par une seule dimension fractale sur toute la gamme d'échelles spatiales : sur des échelles plus petites que R_c , ces amas ont la dimension fractale associée au régime de floculation ($d_f = 1.8$ pour un processus DLCA) dans lequel ils se sont initialement formés. Sur des échelles supérieures à R_c , ils ont la dimension fractale associée au régime de percolation : $d_f = 2.5$. Le changement de pente de la fig.III.4 est une conséquence de cette transition de structure des faibles échelles spatiales vers les grandes échelles. La superposition des données obtenues à partir de différentes concentrations C , montre que seul R_c , le rayon caractéristique du changement de structure, dépend de la concentration.

Dans les simulations, la transition entre ces 2 régimes peut être mal interprétée. Les données obtenues peuvent être interprétées comme une loi de puissance dont l'exposant varie avec la concentration.

III.4 Développement du système

III.4.1 Approche champ moyen

Historiquement, les premiers travaux théoriques concernant les phénomènes d'agrégation furent développés par Smoluchowsky [53, 54] dès 1916. Il établit une équation cinétique en considérant l'agrégation irréversible comme une simple réaction chimique entre un amas de masse i et un amas de masse j :



K_{ij} est la constante cinétique de la réaction (appelé le kernel de réaction). Lorsqu'un amas de masse i et un amas de masse j entrent en collision, ils forment un nouvel amas de masse $m = i + j$. Cette amas de masse m peut dans le même temps disparaître en s'agréant avec un amas quelconque (de masse i). A partir de l'éq.III.8, plusieurs hypothèses sont faites :

1. Les amas de même masse ont une réactivité identique. Ainsi un amas de masse i et un amas de masse j s'agréeront pour former un amas de masse $i + j$ avec la même constante de vitesse K_{ij} .
2. Les fluctuations spatiales de concentration sont négligées d'où le nom de "champ moyen" au sens de la physique statistique.
3. Le système est considéré comme suffisamment dilué afin de négliger l'influence de la présence des autres amas dans la réaction d'un amas i avec un amas j . Les chocs deviennent alors statistiquement indépendants. $K_{i,j}$ n'est alors plus une fonction du temps.

L'évolution en temps du nombre d'agrégats $N_m(t)$ de masse m par unité de volume est alors donnée par

$$\frac{d}{dt}(N(m, t)) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} K_{i,j} N(i, t) N(j, t) - N(m, t) \sum_{i=1}^{\infty} K_{i,m} N(i, t) \quad (\text{III.9})$$

La connaissance de $N(m, t)$ permet de remonter aux différents degrés d'agrégation. Soient M_k , le moment d'ordre k et \bar{M}_k , le moment réduit d'ordre k de la fonction de distribution :

$$\begin{cases} M_k = \sum_{m=1}^{\infty} m^k N(m, t) \\ \bar{M}_k = M_k / M_{k-1} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Ainsi, Le degré d'agrégation moyen en nombre m_n est égal a \bar{M}_1 et le degré d'agrégation moyen en poids m_w est égale a \bar{M}_2 . Le nombre d'amas N_c est égale a M_0 :

$$\begin{cases} N_c = \sum_{m=1}^{\infty} N(m) = M_0 \\ N_0 = \sum_{m=1}^{\infty} mN(m) = M_1 \\ m_n = \sum_{m=1}^{\infty} mN(m) / \sum_{m=1}^{\infty} N(m) = \bar{M}_1 \\ m_w = \sum_{m=1}^{\infty} m^2N(m) / \sum_{m=1}^{\infty} mN(m) = \bar{M}_2 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Toute la physique du processus d'agrégation est donc entièrement déterminée par la connaissance du paramètre $K_{i,j}$. A partir de l'expression de $K_{i,j}$, on peut alors résoudre l'éq.III.9 et connaître l'évolution des différents degrés d'agrégation m_n , m_w . Le calcul de $K_{i,j}$ dépend du modèle d'agrégation utilisé.

Pour un processus DLCA, $K_{i,j}$ est le produit du coefficient de diffusion D et du rayon de collision R_{col} des amas [26,63]. Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique R_h des amas : $D = kT/6\pi\eta R_h$, avec k la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du solvant. Pour des sphères individuelles, R_{col} et R_h représentent simplement le rayon des sphères. Pour des amas constitués d'un ensemble de sphères, R_{col} et R_h sont proportionnels à m^{1/d_f} mais pas avec la même constante de proportionnalité [67]. Le kernel $K_{i,j}$ peut être écrit comme [54] :

$$K_{i,j} = 4\pi(R_{col,i} + R_{col,j})(D_i + D_j) \quad (\text{III.12})$$

III.4.2 Distribution des masses $N(m)$

Dans le régime de floculation, le nombre d'amas $N(m)$ de nombre d'agrégation m peut être décrit à l'aide de l'éq.III.9 [68,69]. Dans le régime de percolation $m \gg m_c$, $N(m)$ est coupée à une masse caractéristique m^* qui augmente avec le temps. La distribution $N(m)$ peut se mettre sous la forme :

$$N(m) \propto m^{-\tau} f(m/m^*) \quad (\text{III.13})$$

avec $\tau = 2.2$ dans le régime de percolation. $f(x)$ est une fonction de coupure à un nombre d'agrégation caractéristique m^* qui diverge au point de gel [33]. Pour le processus de gélification, une transition est attendue autour de $m = m_c$ entre la distribution dans le régime de floculation et celle dans le régime de percolation. La fig.III.6 présente les distributions obtenues par des simulations sur réseau pour différentes concentrations en fonction de m/m_c . Les résultats obtenus hors réseau sont identiques mais présentent plus de bruits. Afin d'obtenir une surface identique sous chaque courbe pour les différentes concentrations, la distribution $N(m)$ est normalisée par C/m_c^2 parce que $\int m^2 N(m) d(\log(m)) \approx C$ et m est remplacé par m/m_c . Dans cette représentation, on obtient une distribution universelle

indépendante de la concentration C , ce qui pouvait être attendu du fait de l'universalité de la transition de structure entre le régime de floculation et de percolation montrée précédemment (voir fig.III.4). On retrouve la distribution passant par un maximum pour $1 \ll m \ll m_c$ et une distribution en loi de puissance décroissante pour $m \gg m_c$ avec $\tau = 2.2$. Ici encore, comme pour la transition de structure observée, le domaine de transition autour de $m = m_c$ se maintient sur 1 décade en m/m_c .

Expérimentalement, les techniques de diffusion permettent de déterminer la masse mo-

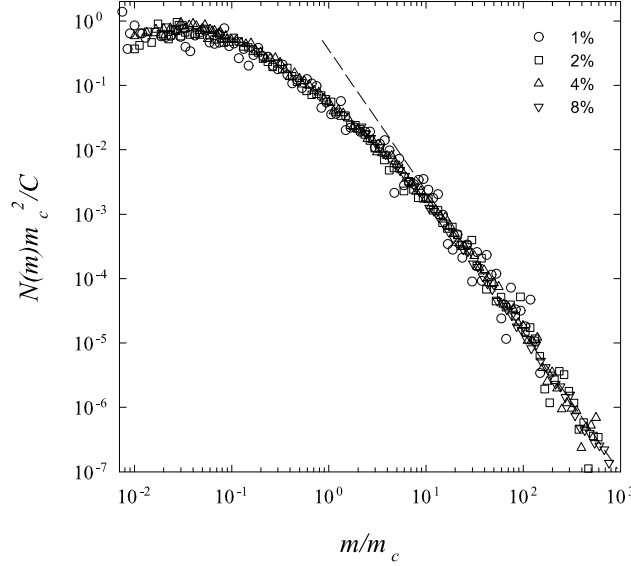


FIG. III.6: Distribution du nombre d'amas $N(m)$ normalisée en fonction de m/m_c au point gel pour différentes concentrations indiquées sur la figure par simulations sur réseau. La ligne en tiret indique une pente de -2.2 .

laire moyenne en poids M_w en fonction du rayon de giration moyen en z , R_{gz} . $\langle R_g^2 \rangle_z$ est le rayon de giration carré moyen de la distribution :

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{m=1}^{\infty} m^2 N(m) R_g^2(m)}{\sum_{m=1}^{\infty} m^2 N(m)} \quad (\text{III.14})$$

Pour alléger la notation, nous noterons $R_{gz} = \left(\langle R_g^2 \rangle_z \right)^{1/2}$. La polydispersité influence la relation en loi de puissance entre M_w et R_{gz} . Dans le régime de floculation la polydispersité est faible. Dans ce domaine, $\tau < 2$ et $M_w \propto R_{gz}^{d_f}$ avec $d_f = 1.8$ pour un processus DLCA. La polydispersité n'influence donc pas la dépendance de M_w sur R_{gz} dans ce régime. Par contre, dans le régime de percolation où $\tau = 2.2$ et $d_f = 2.5$, la polydispersité influence la relation entre M_w et R_{gz} : $M_w \propto R_{gz}^{d_f(3-\tau)}$ et on observe une dimension fractale

apparente égale à $d_f(3 - \tau)$. Expérimentalement, dans le cas d'un processus DLCA, l'exposant passera de $d_f = 1.8$ pour $M_w \ll M_c$ à seulement $d_f(3 - \tau) = 2.0$ pour $M_w \gg M_c$. Pour un processus RLCA, le régime de floculation donne $d_f = 2.1$ et l'influence de la polydispersité dans le régime de percolation conduit à une dimension fractale apparente : $d_f = 2$. En considérant la largeur du domaine de transition, il semble difficile d'observer clairement cette transition entre la floculation et la percolation par des mesures de M_w et R_{gz} .

III.4.3 Evolution du degré d'agrégation moyen en poids m_w

En utilisant un kernel constant et égal à $K_{1,1}$, il est possible de résoudre l'éq.III.9. Dans ce cas, le degré d'agrégation moyen en poids m_w augmente linéairement avec le temps :

$$m_w = 1 + \frac{6}{\pi} K_{1,1} t \phi \quad (\text{III.15})$$

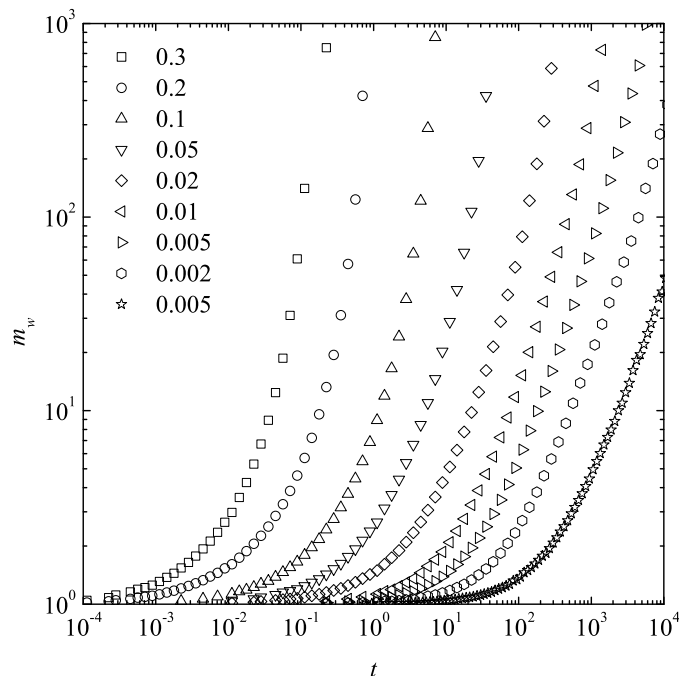


FIG. III.7: Dépendance de m_w en fonction du temps obtenue à partir des simulations hors réseau pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure.

Dans nos simulations, le diamètre d'une sphère est $d_0 = 1$ d'où $R_{col,i} = r_0 = 0.5$. Le coefficient de diffusion des sphères individuelles est égale à $D_0 = 1/6$. L'éq.III.12 devient $K_{1,1} = 8\pi/6$ et l'éq.III.15 donne $m_w = 1 + 8t\phi$ et décrit correctement l'évolution du

système dans les premières étapes du processus d'agrégation tant que la fraction d'amas au delà des dimères est négligeable. Apparemment l'éq.III.12 reste valide même pour de plus grands m_w tant que les amas sont isolés les uns des autres (voir ligne solide de la fig.III.8)

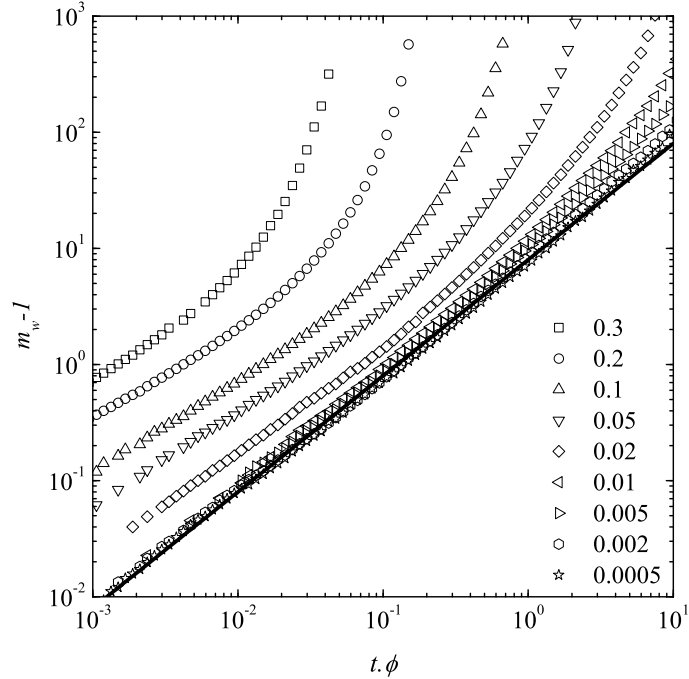


FIG. III.8: Dépendance de $m_w - 1$ en fonction de $t \cdot \phi$ à partir des simulations hors réseau pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure. Dans cette représentation, l'évolution initiale devient indépendante de ϕ pour les faibles valeurs de ϕ . La droite représente l'éq.III.15.

La dépendance en temps de m_w a été étudiée pour une large gamme de fractions volumiques (fig.III.7). Pour $t \ll t_g$, m_w augmente linéairement avec t conformément à l'éq.III.15 et est caractéristique du régime de floculation. Pour toute la gamme de ϕ , m_w augmente rapidement à l'approche du point de gel t_g . Pour $\phi > 0.1$, les gels sont formés avant que les monomères n'aient diffusé sur des distances de l'ordre de leur diamètre ($t_g < 1$).

Afin d'observer plus en détails la formation des dimères en début de cinétique, $m_w - 1$ est tracé en fonction de $t \cdot \phi$ sur la fig.III.8. Pour $\phi > 0.05$, les corrélations entre les positions des sphères influencent la dépendance en concentration dès le début de la cinétique et l'éq.III.15 n'est pas vérifiée. Pour des fractions volumiques plus faibles ($\phi < 0.05$), la vitesse initiale d'agrégation est proportionnelle à ϕ et l'éq.III.15 ajuste les données. Au fur et à mesure que la taille des amas augmente, le volume cumulé V_{cum} augmente et les amas commencent à s'interpénétrer (voir fig.III.3).

Nous avons vu que l'influence de l'interpénétration sur la structure et la distribution $N(m)$ est une fonction universelle de m/m_c . Par conséquent, si t_c correspond au temps nécessaire pour atteindre $m_w = m_c$, on doit aussi retrouver une évolution de m_w/m_c comme une fonction universelle de t/t_c . Cette universalité ne se retrouvera que pour $m_w \gg 1$ de telle sorte que l'influence de la structure locale n'a plus d'importance. Les simulations réalisées sur réseau ont montré que pour m_w suffisamment grand, l'évolution de m_w/m_c est effectivement une fonction universelle de t/t_c indépendante de la concentration [60].

A partir de l'éq.III.15 ($m_c = 1 + 8t_c\phi$) et de l'éq.III.7, on obtient la relation entre t_c et ϕ suivante :

$$t_c \propto \phi^{3/(d_f-3)} \quad (\text{III.16})$$

Le temps de gel t_g est proportionnel à t_c ce qui implique que m_w/m_c est aussi une fonction universelle de t/t_g . Cette universalité se retrouve dans notre modèle de sphères dures attractives hors réseau sur la fig.III.9. Les simulations sur réseau et hors réseau donnent les mêmes résultats et démontrent que l'évolution de la structure aux grandes échelles est indépendante des détails liés à la structure locale. Pour les faibles concentrations, on ne peut déterminer directement le temps de gel t_g et la masse de coupure m_c à cause des limitations imposées par les tailles de boîtes de simulation. La masse de coupure m_c a donc été déduite de la loi de puissance en concentration obtenue à partir des données aux fortes concentrations. Les valeurs de t_g aux faibles concentrations sont alors obtenues par la superposition des courbes m_w/m_c en fonction de t/t_g de la fig.III.9.

La fig.III.9 indique que m_w augmente linéairement avec le temps jusqu'à $m_w \approx 0.01m_c$. Pour $m_w \gg 0.01m_c$, la vitesse d'agrégation augmente et m_w diverge à t_g .

La dépendance de t_g sur ϕ est donnée par une loi identique à celle de l'éq.III.16 : $t_g \propto \phi^{3/(d_f-3)}$. Les temps de gel t_g en fonction de la concentration obtenus à la fois sur réseau [60] et hors réseau sont comparés sur la fig.III.10. Dans les 2 cas, pour $C < 0.1$ ($\phi < 0.05$), une dépendance en loi de puissance comparable à la dépendance théorique est trouvée en utilisant $d_f = 1.8$: $t_g \propto b.C^{-2.5}$ avec $b \simeq 0.2$ (voir droite de la fig.III.10). Pour $\phi > 0.1$, les valeurs de t_g dévient du comportement théorique et les temps de gel sont plus courts : la fraction volumique importante entraîne une agrégation dès les premières étapes de la cinétique qui n'est plus dans le régime de floculation.

Le processus d'agrégation se termine lorsque toutes les particules se retrouvent dans le gel final. Le temps nécessaire pour atteindre l'état final correspondant à t_{fin} est approximativement 8 fois le temps de gel t_g pour les simulations sur réseau et hors réseau.

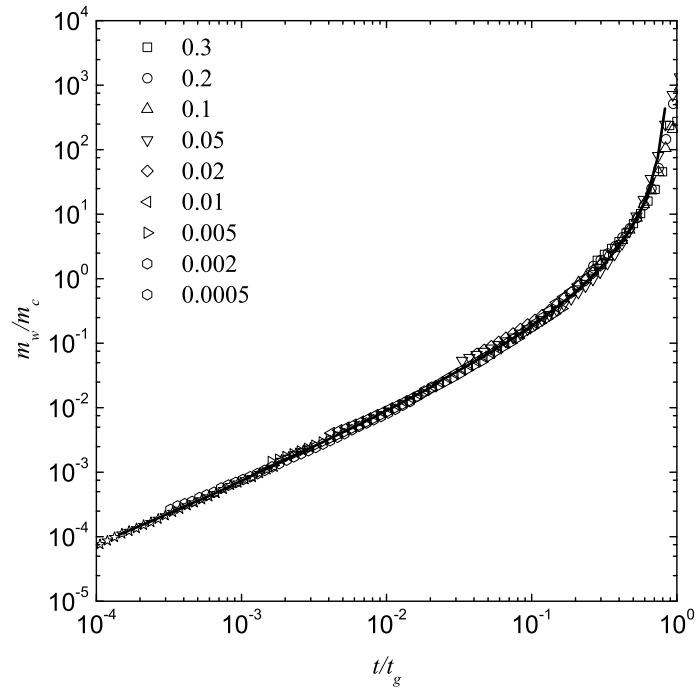


FIG. III.9: Courbe maîtresse de m_w/m_c en fonction de t/t_g obtenue pour des simulations sur réseau (ligne noire) [60] et hors réseau pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure.

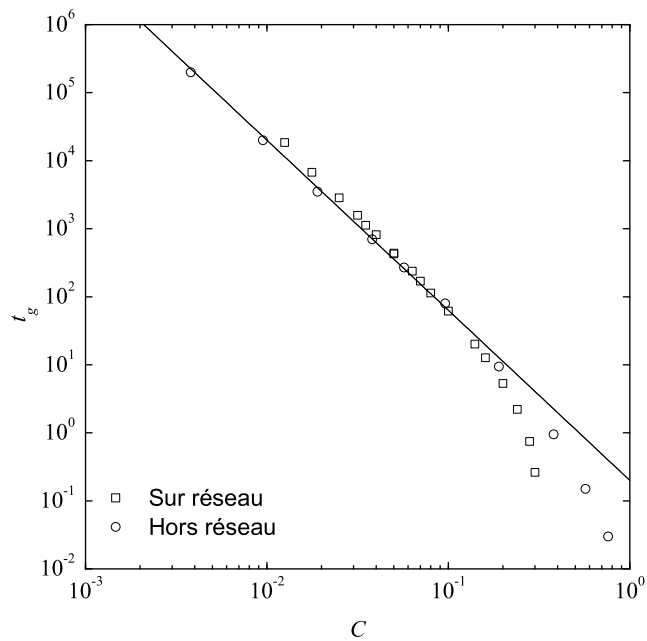


FIG. III.10: Temps de gel t_g en fonction de la concentration $C = N_0/L^3$ pour les modèles sur réseau et hors réseau.

III.4.4 Connectivité

La fig.III.11 donne un exemple du développement de la connectivité en fonction du temps pour 2 fractions volumiques : $\phi = 0.005$ et $\phi = 0.3$. Ce développement de la connectivité est étudié par l'intermédiaire des différentes fractions $F(z)$ de sphères connectées à z autres sphères. Initialement les sphères n'ont aucun contact : $F(0) = 1$ et $F(z > 1) = 0$. La formation dans un premier temps de dimères entraîne la diminution de $F(0)$ au profit de $F(1)$. A son tour $F(1)$ diminue à partir d'un certain temps et des structures de plus en plus connectées apparaissent ($F(z > 1)$). Durant ce processus $F(0)$ passe de sa valeur initial $F(0) = 1$ à $F(0) = 0$ lorsque toutes les sphères sont connectées entre elles dans le gel final (toutes les sphères ont alors au moins un contact). Dans les premières étapes de la cinétique, la fraction $F(1)$ correspond essentiellement à la formation de dimères. Plus loin, au cours de l'agrégation la fraction $F(1)$ est composée à la fois de dimères et de bouts de chaînes d'oligomères. $F(1)$ passe par un maximum pour ensuite diminuer et laisser place à des structures plus connectées. Les fractions ($F(z > 1)$) continuent d'augmenter. Dans le gel final $F(1)$ représente simplement la fraction de bouts de chaînes du gel.

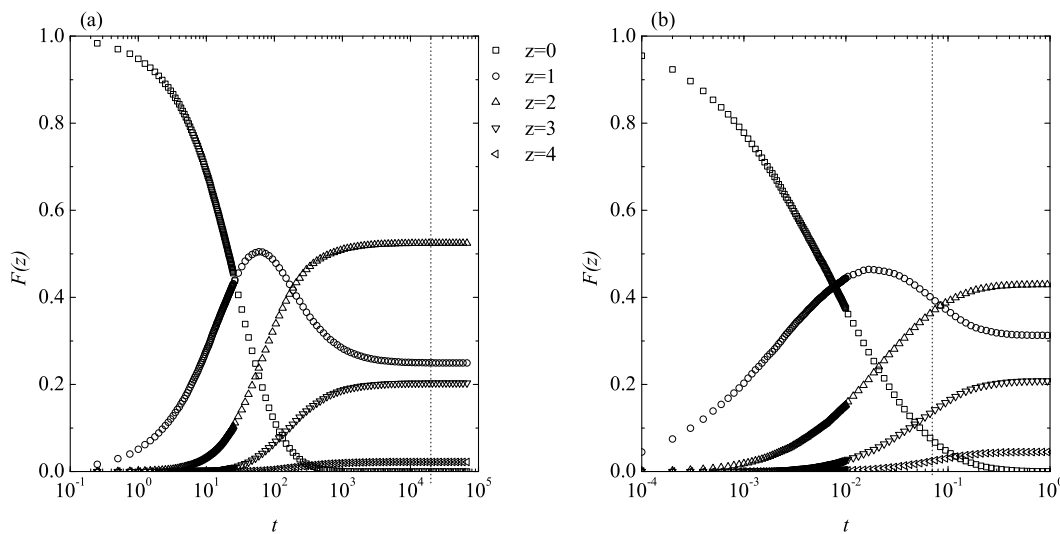


FIG. III.11: Evolution en temps des fractions $F(z)$ pour (a) $\phi = 0.005$, et (b) $\phi = 0.3$.
Les lignes en tiret représentent les temps de gel.

Après le point de gel, pour $\phi = 0.005$, $F(z)$ sur la fig.III.11(a) est très peu modifiée. Pour cette fraction volumique, la plupart des sphères sont déjà connectées lors de l'apparition du gel et les connections qui sont réalisées après le point de gel ($t > t_g$) ne modifient que très peu $F(z)$. Pour les fractions volumiques plus importantes (voir $\phi = 0.3$, fig.III.11(b)), les fractions des monomères et des petits oligomères ne sont plus négligeables au point de gel et $F(z)$ continue d'évoluer au delà de t_g .

III.4.5 Fonction de corrélation

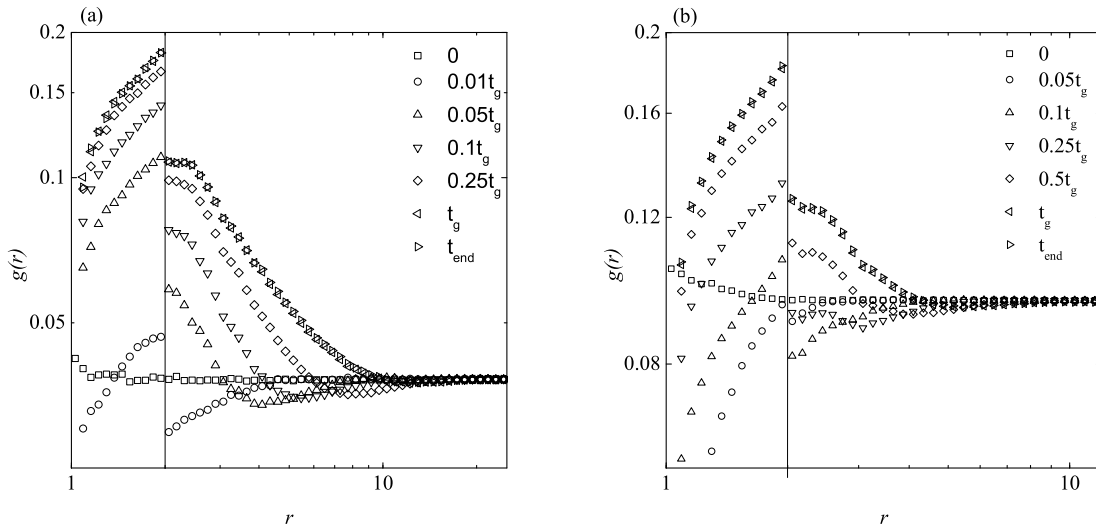


FIG. III.12: Fonction de corrélation de paire pour différents temps du processus d'agrégation indiqués sur la figure. (a) $\phi = 0.02$, (b) $\phi = 0.05$. La droite verticale indique la discontinuité à $r = 2$.

L'évolution de la structure locale au cours de la cinétique d'agrégation est présentée sur la fig.III.12 pour $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.05$. Initialement à $t = 0$, les sphères proches voisines commencent par former des dimères. La formation de ces dimères dans les premières étapes de la cinétique entraîne l'apparition d'un pic delta à $r = 1$ dans la fonction $g(r)$ et une déplétion aux distances légèrement supérieures. La formation de trimères conduit à la discontinuité à $r = 2$ et une déplétion juste après. Pour expliquer la discontinuité à $r = 2$, la fonction $g(r)$ peut être séparée en 2 contributions : une contribution des couples de sphères qui sont tangentes à une troisième sphère et la contribution de toutes les autres possibilités. La première contribution existe uniquement entre $r = 1$ et $r = 2$ tandis que la seconde contribution existe au delà de $r > 2$ avec un maximum à $r = 2$ [49].

Durant l'agrégation, des amas de plus en plus grands apparaissent et la structure aux grandes échelles se développe. Lorsque la taille des amas devient supérieure à R_c , le rayon caractéristique de transition entre le régime de floculation et le régime de percolation, le développement de la structure s'arrête. La fonction $g(r)$ semble très peu modifiée pour $t > t_g$: l'agrégation après t_g ne modifie pas la structure établie dans les étapes précédentes de l'agrégation. Ce résultat pour $\phi = 0.02$ est en accord avec les résultats précédents sur l'évolution de la connectivité après le point de gel (voir fig.III.11). Des résultats analogues sont obtenus pour les autres fractions volumiques. D'une manière générale, l'évolution de $g(r)$ s'arrête lorsque la plupart des sphères se sont agrégées. Aux fortes fractions volumiques, cela se produit très rapidement et la fonction $g(r)$ est seulement modifiée aux faibles valeurs de r après le point de gel.

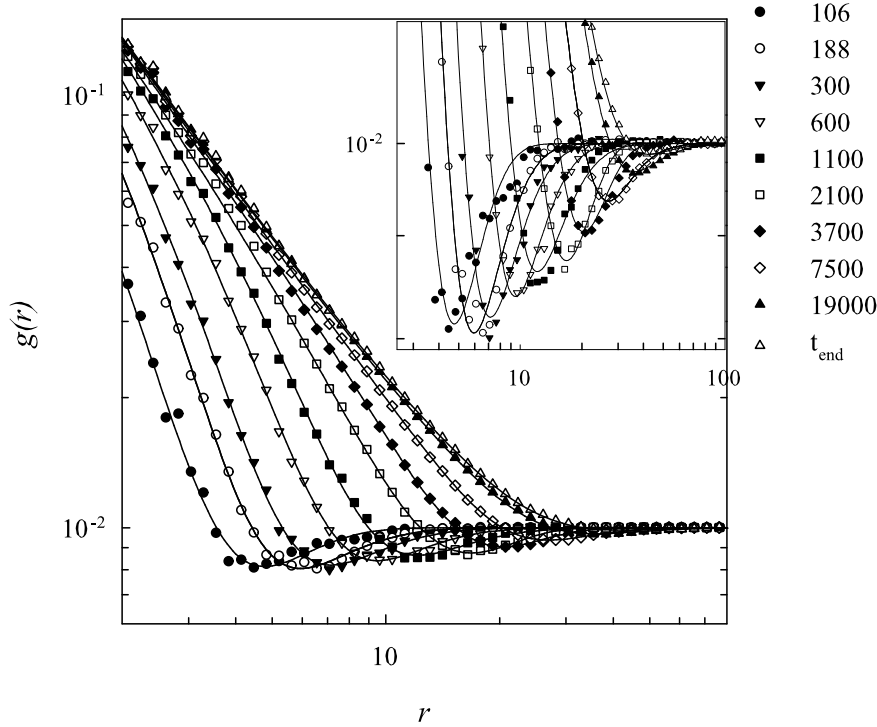


FIG. III.13: Fonctions de corrélation de paire à différents temps du processus d'agrégation obtenues à partir de simulations sur réseau pour $C = 0.01$. Le graphique inséré montre un zoom des données autour du minimum. Les lignes continues sont les ajustements de l'éq.III.17 utilisant l'éq.III.18 pour la fonction de coupure.

La fig.III.13 montre l'évolution en temps de $g(r)$ à $C = 0.01$ pour $r > 2$ obtenue à partir de simulations sur réseau. Les simulations hors réseau donnent les mêmes résultats pour $r > 3$ mais comportent plus de bruits (voir fig.III.12). Un minimum est observé à tous les temps et celui-ci se déplace vers les plus grandes valeurs de r au fur et à mesure de l'agrégation à cause de l'augmentation de la longueur de corrélation ξ . On peut obtenir une fonction de coupure en utilisant le caractère fractal de la structure et la longueur de corrélation ξ pour $r > 3$:

$$\frac{g(r)}{C} = r^{d_f-3} f(r/\xi) + 1 \quad (\text{III.17})$$

On obtient $f(r/\xi) = (g(r) - C)/(Cr^{d_f-3})$, avec $d_f = 1.8$. Si $f(r/\xi)$ est indépendant du temps d'agrégation, les données se superposent dans une représentation en fonction de r/ξ . La fig.III.14 indique effectivement une bonne superposition des données pour $r < \xi$. De plus, la position du minimum dans cette représentation est presque constante. Cependant, la forme de ce minimum varie avec le temps d'agrégation. Initialement, le développement

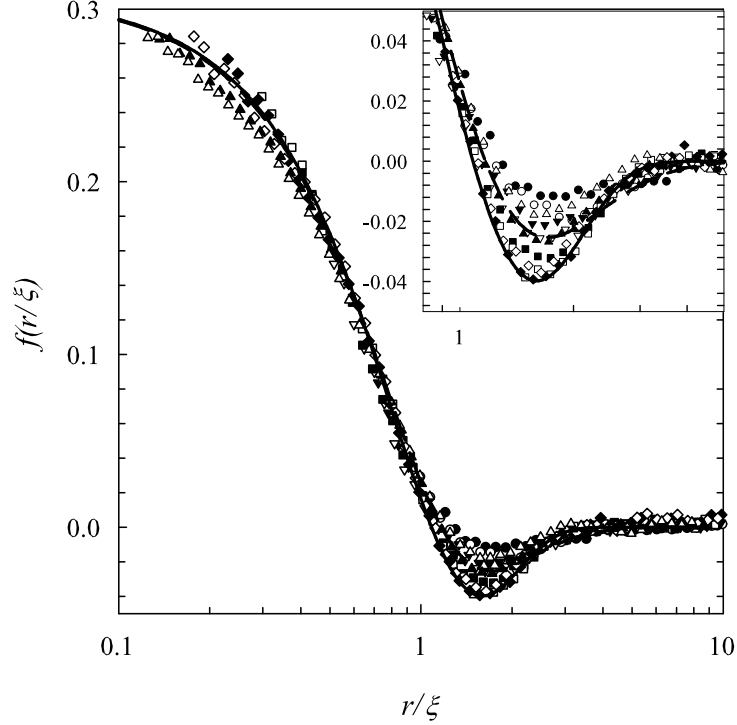


FIG. III.14: Fonction de coupure de la fonction de corrélation de paire ($f(r/\xi) = (g(r) - C)/(Cr^{d_f-3})$) en fonction de r/ξ à différentes étapes du processus d'agrégation pour des simulation sur réseau à $C = 0.01$. Les symboles sont ceux de la fig.III.13.

de ce minimum reflète la création d'une couche de déplétion autour des agrégats isolés. Plus tard au cours du processus d'agrégation, ce minimum est déterminé par la façon dont les agrégats s'interpénètrent.

Le système peut être vu comme une collection de blobs de taille ξ . Ces blobs sont initialement parfaitement séparés et déconnectés les uns des autres tant que leur taille est très inférieure à R_c . Au cours du processus d'agrégation, ces blobs vont remplir l'espace et s'interpénétrer. Dans cette représentation du système comme un ensemble de blobs, la fonction de corrélation de paire $g(r)$ peut être décrite comme la somme d'une contribution à l'intérieur des blobs et d'une contribution des blobs entre eux. Les blobs, initialement formés dans le régime de floculation ont une structure fractale avec $d_f = 1.8$. On peut choisir pour la fonction de coupure à r_1 une exponentielle décroissante étirée. La concentration en particules qui appartient aux autres blobs tend vers 0 quand $r \rightarrow 0$ et vers C pour $r > r_2$. Nous utiliserons aussi une exponentielle décroissante étirée pour décrire la contribution pour $r > r_2$. Avec ces considérations, la fonction de coupure est donnée par :

$$f(r/\xi) = a \cdot (\exp[-(r/r_1)^{\gamma_1}] - r^{1.2} \exp[-(r/r_2)^{\gamma_2}]) \quad (\text{III.18})$$

La valeur des paramètres d'ajustement r_1 et r_2 sont très proches de la longueur de cor-

relation ξ . L'éq.III.18 est suffisamment paramétrable pour s'ajuster à tous les résultats de simulation (voir fig.III.13). Nous ne discuterons pas sur les valeurs des différents paramètres car la forme de la fonction de coupure est arbitraire. Nous noterons cependant que γ_1 est toujours approximativement égal à 2 : la fonction de coupure des blobs est semblable à la fonction de coupure des agrégats individuels formés dans un processus DLCA en régime dilué [70]. Carpineti et al. [71] ont proposé une simple exponentielle décroissante pour la fonction de coupure mais une telle expression ne peut décrire nos résultats de simulations.

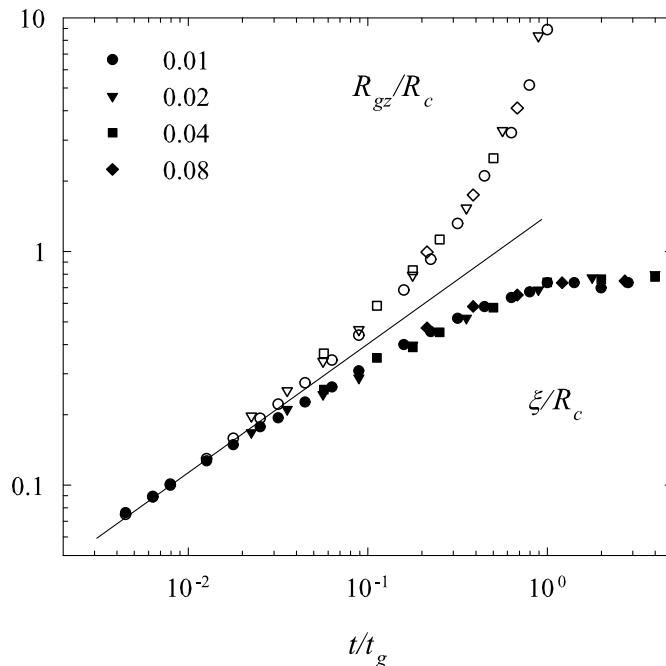


FIG. III.15: Evolution du rayon de giration des amas et de la longueur de corrélation normalisés par R_c en fonction de t/t_g (simulations sur réseau). La droite solide indique l'augmentation linéaire attendue pour un processus DLCA dans le régime dilué.

Dans le régime de floculation, la longueur de corrélation ξ est proportionnelle au rayon de giration moyen des agrégats. Nous utiliserons R_{gz} qui est une grandeur mesurable par des méthodes expérimentales de diffusion. Plus tard au cours de l'agrégation, les agrégats commencent à s'interpénétrer et R_{gz} devient plus grand que ξ . Précédemment nous avons montré que m_w/m_c et donc R_{gz}/R_c est une fonction universelle de t/t_g , indépendamment de C pour $m_w \gg 1$. Sur la fig.III.15 la dépendance de R_{gz}/R_c avec t/t_g et la dépendance de ξ/R_c avec t/t_g sont comparées avec des simulations sur réseau. Le choix de la valeur absolue de ξ est arbitraire et pour simplifier l'étude on définit $\xi = R_{gz}$ dans le régime de floculation. ξ est inférieure à la position du minimum r_{min} de la fonction $g(r)$ par un facteur 0.65. (voir les minimums de la fig.III.14)

La fig.III.15 indique que R_{gz}/R_c et ξ/R_c sont des fonctions universelles de t/t_g indépendantes de C . Les résultats précédents obtenus dans le régime de floculation donnent : $m_w \propto t$ (éq.III.15) et $m_w \propto R_{gz}^{d_f}$ avec $d_f = 1.8$. Ainsi dans le régime de floculation R_{gz} et ξ sont proportionnels à t^{1/d_f} avec $d_f = 1.8$. Lorsque le système passe dans le régime de percolation, R_{gz} augmente rapidement tandis que l'accroissement de ξ ralentit. La transition apparaît lorsque R_{gz} et ξ sont proche de R_c . R_{gz} diverge au point de gel tandis que ξ reste proche de R_c dans le gel final. ξ n'est que légèrement modifié après le point de gel. Ce faible changement de structure au delà du point de gel est aussi confirmé par l'analyse des fonctions de corrélations obtenu par simulation sur réseau (fig.III.13) et hors réseau (fig.III.12).

III.4.6 Facteur de structure

Les développements récents des techniques de microscopie en particulier la microscopie confocale permettent une analyse directe de la fonction de corrélation $g(r)$ [72] mais les techniques de diffusion sont toujours plus couramment utilisées pour caractériser les structures. Avec ces techniques, le facteur de structure statique $S(q)$ est déterminé en fonction du vecteur de diffusion q [66, 73]. $S(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire :

$$S(q) = \frac{1}{N_0} \left(1 + \int 4\pi r^2 (g(r) - C) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right) \quad (\text{III.19})$$

Numériquement $S(q)$ est calculé par la relation :

$$S(q) = \frac{1}{N_0^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{i,j})}{qr_{i,j}} \quad (\text{III.20})$$

Un exemple de l'évolution du facteur de structure en fonction du temps d'agrégation est présenté sur la fig.III.16. La fonction de corrélation correspondante est montrée sur la fig.III.12. Les oscillations aux grandes valeurs de q qui sont causées par le pic delta à $r = 1$ dans la fonction de corrélation apparaissent dès que les premiers liens sont formés. Aux faibles valeurs de q , $S(q)$ évolue progressivement au fur et à mesure que de plus gros amas se forment. La dépendance en temps du maximum q_{max} de $S(q)$ aux faibles valeurs de q (voir flèches fig.III.16) reflète la dépendance en temps de r_{min} de la fig.III.12.

Les fluctuations de concentration causées par la diffusion aléatoire de particules sont à l'origine de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q . Ces fluctuations sont observées expérimentalement et cette diffusion aléatoire est aussi un facteur à prendre en compte dans les simulations numériques. Dans des travaux de 1995 [58], les auteurs ont choisi $S(q) \rightarrow 0$ pour $q \rightarrow 0$. Cela implique de négliger les fluctuations de concentration aux grandes échelles mais ces fluctuations de concentration sont seulement progressivement figées après le point de gel. Par conséquent, $\int 4\pi r^2 (g(r) - C) dr > 0$ lorsqu'un gel totalement rigide mais inhomogène est formé.

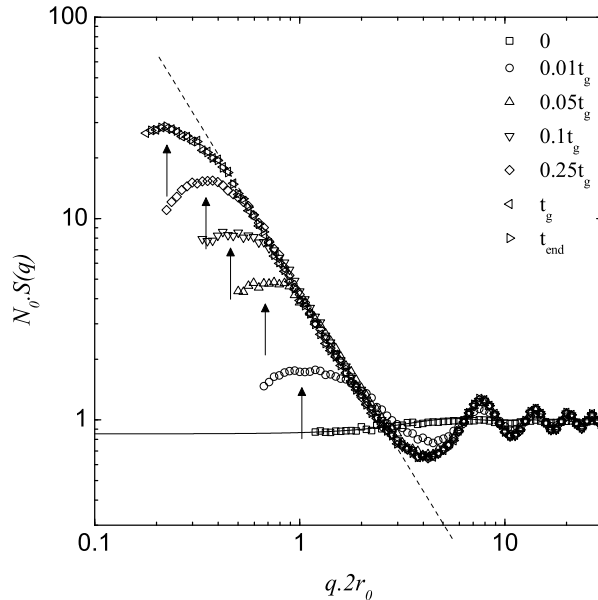


FIG. III.16: Facteurs de structure à différents temps t du processus d'agrégation indiqués sur la figure pour $\phi = 0.02$. La fonction de corrélation de paire correspondante est présentée sur la fig.III.12. La ligne en tiret a une pente de -1.8 . La ligne solide représente les résultats théoriques pour une distribution aléatoire de sphères dures en utilisant l'équation de Ornstein-Zernike avec la relation de fermeture de Percus-Yevick. Les flèches indiquent la position de q_{max} .

Néanmoins, les résultats expérimentaux d'agrégation de particules sur des systèmes réels ont montré dans le cas d'une agrégation limitée par la diffusion que $S(q)$ diminue jusqu'à une valeur relativement proche de 0 pour $q \ll q_{max}$. On peut donc raisonnablement calculer $S(q)$ par ajustement des fonctions de corrélation de paire en forçant $\int 4\pi r^2(g(r) - C)dr = 0$ de telle sorte que $S(q) \rightarrow 0$ pour $q \rightarrow 0$. Deux ajustements de ce type sont présentés sur la fig.III.14 et les facteurs de structure correspondant sont présentés sur la fig.III.17. En choisissant une faible valeur non nulle pour l'intégrale, on obtient une valeur non nulle de $S(q)$ pour $q = 0$. Cependant, la valeur de $S(q)$ aux plus grandes valeurs de q n'est pas modifiée. La décroissance en loi de puissance de $S(q)$ à $q > \xi^{-1}$ est la même parce que dans les 2 cas d_f a été fixé à 1.8 et $a = 0.3$. La forme du maximum est similaire à celle trouvée dans d'autres simulations [58, 59] et expérimentalement [74]. Le maximum est situé à $q_{max} \approx 2/\xi$, correspondant à $3/r_{min}$. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Hasmy et al. [49]. Cependant la forme du maximum n'est pas exactement la même pour les 2 systèmes et $S(q, \xi)$ n'apparaît pas comme une fonction universelle du temps d'agrégation bien que sur une gamme limitée de temps intermédiaires, les facteurs de structures soient très semblables. D'un autre côté $S(q, \xi)$ est indépendant de la concentration pour une valeur fixée de t/t_g . C'est une conséquence directe de l'indépendance de $f(r/\xi)$ sur C pour $t/t_g = cste$.

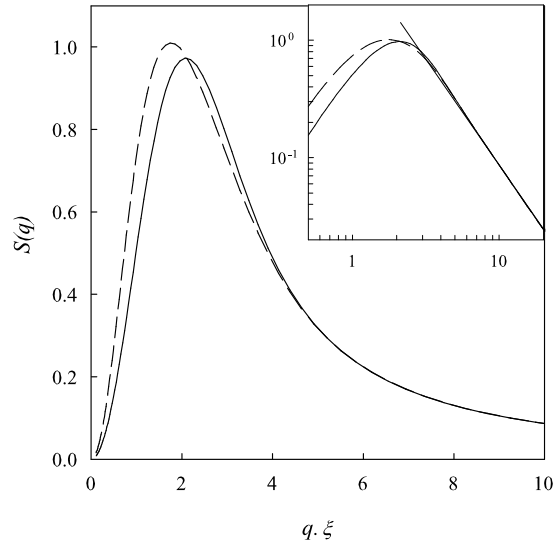


FIG. III.17: Facteurs de structure ajustés en utilisant $d_f = 1.8$ et la fonction de coupure de l'éq.III.18 à différents temps t du processus d'agrégation indiqués sur la figure pour $\phi = 0.02$.

III.5 Structure du gel final

III.5.1 Fonction de corrélation

Structure aux grandes échelles

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ correspondant au gel final (lorsque toutes les sphères se sont agrégées pour former un unique amas) est présentée sur la fig.III.18(b) pour différentes fractions volumiques ϕ . A titre de comparaison, l'état initial est aussi présenté sur la fig.III.18(a). Ces résultats ont été obtenus à partir du modèle de simulation hors réseau en utilisant des tailles de boîte L^3 et $g(r)$ est indépendant de L pour L suffisamment large. Pour des distances entre centres de sphères plus faibles que le diamètre d_0 , la fonction de corrélation $g(r)$ est égale à 0 : les sphères sont totalement impénétrables.

Pour $1 < r < 3$, la forme de $g(r)$ dépend directement de ϕ et de la façon dont les sphères se sont connectées entre elles. Aux faibles fractions volumiques, pour $r > 3$ et $\phi < 0.02$, $g(r)$ diminue en loi de puissance : $g(r) \propto a \cdot r^\alpha$ avec $\alpha \approx -1.2$ (ligne noire sur la fig.III.18(b)). Cette particularité indique que les gels formés aux faibles ϕ possèdent une structure fractale avec le même exposant. La fonction de corrélation de paire normalisée par la concentration C peut alors être mise sous la forme : $g(r)/C = r^{d_f-3} f(r/\xi) + 1$, avec $f(r/\xi)$ la fonction de coupure. $f(r/\xi)$ tend vers a pour $r \rightarrow 0$ et vers 0 pour $r \gg \xi$. La

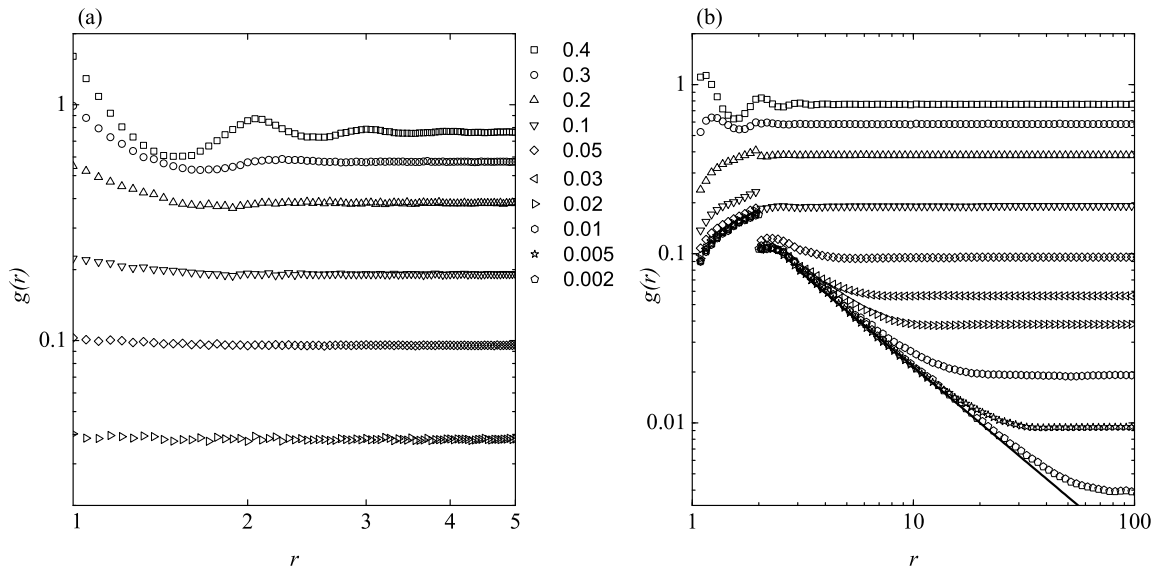


FIG. III.18: Fonctions de corrélation de paire dans l'état initial (a) et l'état final (b) pour différentes fractions volumiques ϕ indiquées sur la figure. La droite a une pente de -1.2 .

droite de la fig.III.18 donne : $d_f = 1.8$ et $a = 0.3$.

Pour $\phi > 0.02$ ($C > 0.04$), aucune loi de puissance n'est observée. Il semble impossible d'attribuer une dimension fractale pour les plus fortes fractions volumiques. Un exemple du gel final obtenu pour différents ϕ est présenté sur la fig.III.19. Si cependant, on essaye de calculer d_f dans ce domaine de ϕ , la valeur obtenue apparaît plus importante que celle obtenue pour $\phi < 0.02$. Cette valeur apparente de d_f pour $\phi > 0.02$ explique l'augmentation constatée par différents auteurs [58, 59, 75].

Nous avons vu que la transition entre le régime de floculation et le régime de percolation est une fonction universelle de R_g/R_c (voir fig.III.15) et ne dépend pas de C pour C suffisamment faible. Cela suggère que la fonction $f(r/\xi)$ est indépendante de C et $\xi \propto R_c$. Par conséquent, dans une représentation de $g(r)/C$ en fonction de r/R_c on doit aussi obtenir une courbe maîtresse. La fig.III.20 montre que, effectivement on obtient une courbe maîtresse dans cette représentation : $f(r/\xi)$ est bien indépendant de C dans l'état final.

Un agrandissement de la fig.III.20 (voir encart de la fig.III.20) présente un minimum significatif pour chaque ϕ ou C . Pour les simulations hors réseau il est très difficile d'obtenir une bonne description de ce minimum pour $\phi < 0.02$. Sur une gamme limitée de concentrations, les résultats des simulations sur réseau présentent un léger décalage de ξ vers les grands r . Dans le cas des simulations sur réseau, les particules sont positionnées aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique alors que dans le cas hors réseau les particules initiales sont des sphères initialement distribuées de façon aléatoire. La simi-

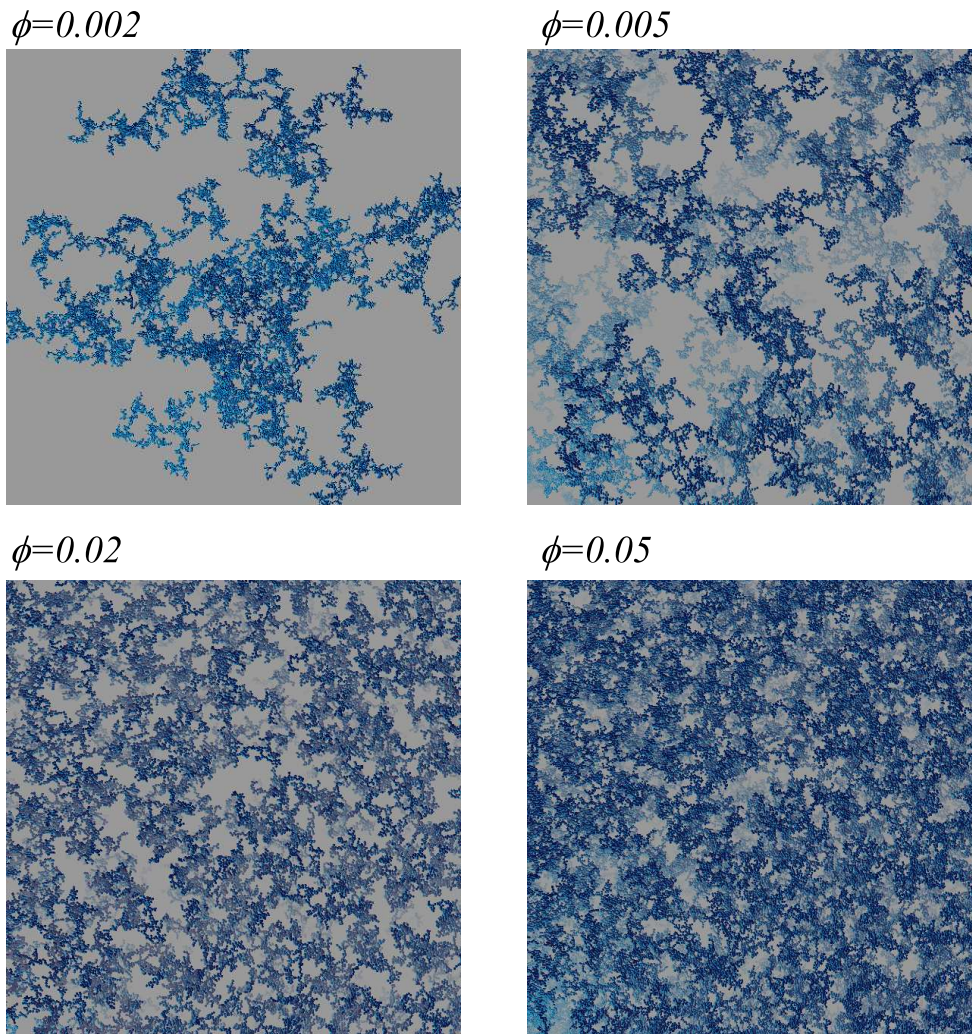


FIG. III.19: Amas gels pour différents ϕ indiqués sur la figure ($L = 200$).

larité des résultats obtenus sur la fonction $g(r)$ démontre que les structures formées aux grandes échelles sont indépendantes de la forme des particules initialement distribuées. Par contre, les détails de la structure locale dépendent directement de la forme des particules élémentaires (agrégation de cubes ou de sphères par exemple) et de la topologie du réseau.

Structure aux petites échelles

La fig.III.21(a) présente les fonctions de corrélation obtenues pour différents ϕ dans l'état final. Pour $\phi > 0.02$, l'effet de corrélation entre les positions des sphères influence la structure locale des gels. A $\phi = 0.4$, les oscillations observées à $t = 0$ restent clairement visibles avant et après agrégation et $g(r)$ est approximativement le même pour $(r - 1) > 0.2$. Bien que les sphères soient attachées à au moins une autre sphère, leur environnement est pratiquement le même aux fortes fractions volumiques dans l'état final et initial. Pour

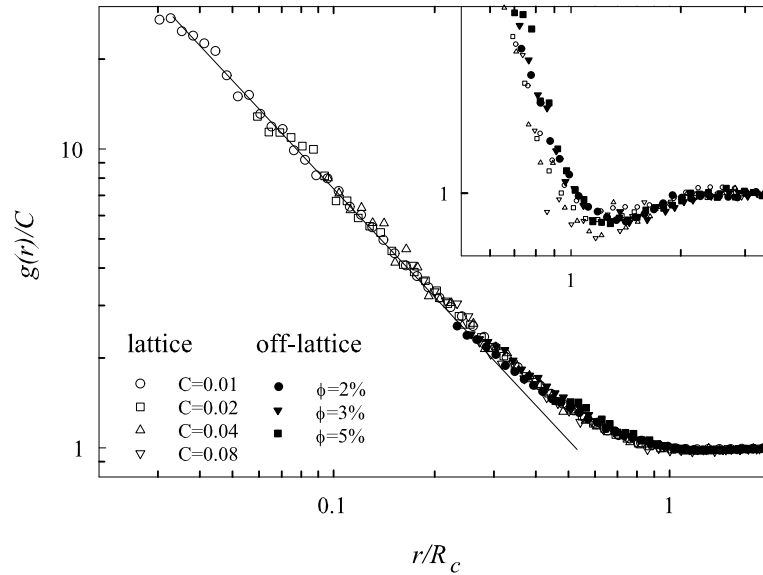


FIG. III.20: Courbe maîtresse de la fonction de corrélation de paire obtenue par normalisation de $g(r)$ par C et r par R_c pour la simulation hors réseau et les simulations sur réseau cubique de Gimel et al.

les fortes fractions volumiques, les sphères diffusent sur de très courtes distances avant de s'agréger et les structures formées aux grandes échelles sont très peu modifiées.

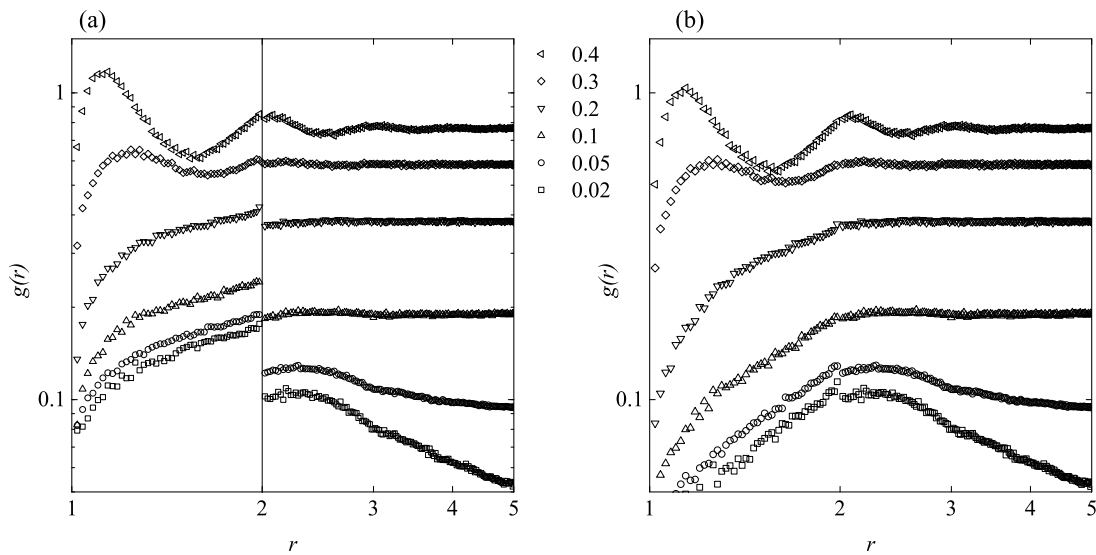


FIG. III.21: Fonctions de corrélation de paires $g(r)$ du gel final pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure. (a) $g(r)$ total. (b) $g(r)$ sans la contribution du second plus proche voisin connecté.

La principale différence dans la fonction $g(r)$ ne se verra alors que sur les très courtes distances, c'est à dire pour $r < \Delta_e$ avec l'apparition d'un pic delta entraînant une déplétion à $r > 1$. La discontinuité observée à $r = 2$ pour les faibles ϕ est causée par la contribution du second plus proche voisin connecté. Si on retire cette contribution de la fonction de corrélation de paire $g(r)$, la discontinuité à $r = 2$ disparaît (fig.III.21(b)).

III.5.2 Facteur de structure

Le domaine d'étude de q est limité, aux faibles valeurs de q par les effets de taille finie de la boîte de simulation : le facteur de structure de la boîte cubique apparaît et empêche une quelconque analyse pour $q < q_{min}$ avec $q_{min} = 2\pi/L$. Les facteurs de structure de processus DLCA obtenus par les techniques de diffusion montrent que $S(q)$ possède un maximum principal à $q = q_{max}$ suivi d'une dépendance en loi de puissance de la forme $S(q) \propto q^{-d_f}$ à $q > q_{max}$ avec un exposant -1.8 [74, 76]. Le maximum observé à $q = q_{max}$ est une conséquence de la forme de la fonction de coupure $f(r/\xi)$ observée dans l'espace direct et apparaît pour $q \propto \xi^{-1}$. $S(q)$ peut en principe être calculé numériquement en utilisant les résultats obtenus à partir de la fonction de corrélation $g(r)$: $q \propto \xi^{-1}$ par l'intermédiaire de l'éq.III.16. Cependant, $S(q)$ est très sensible à la forme de $f(r/\xi)$ parce que $g(r)$ est pondéré par r^2 dans l'éq.III.19.

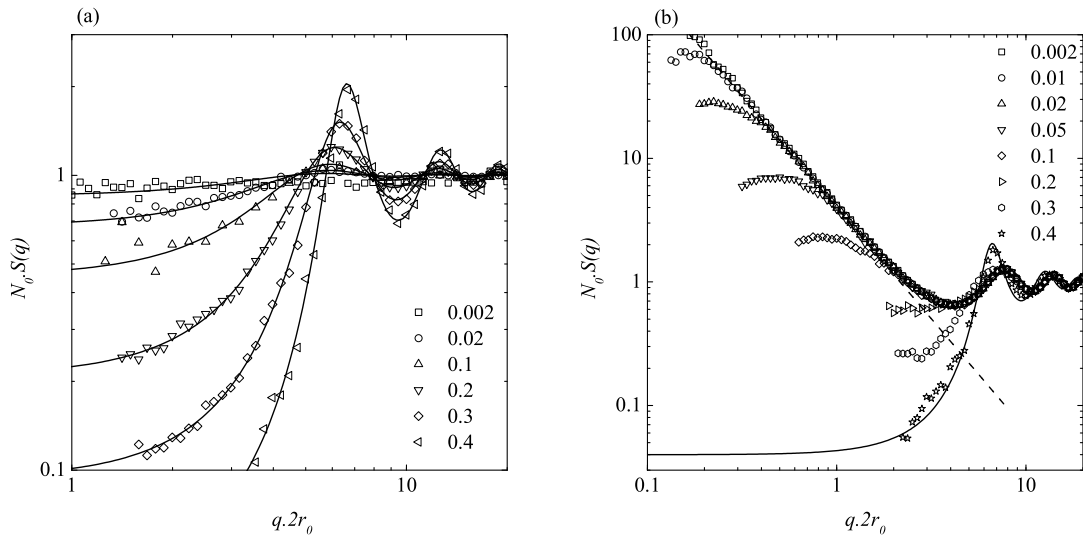


FIG. III.22: (a) Facteurs de structure pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure à $t = 0$. Les lignes continues représentent les résultats théoriques d'un ensemble de sphères dures en utilisant l'équation de Ornstein-Zernike avec la relation de fermeture de Percus-Yevick. (b) Facteurs de structure de l'état final pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure. La droite en pointillé a une pente de -1.8 .

La ligne continue correspond au résultat théorique à $t = 0$ pour $\phi = 0.4$.

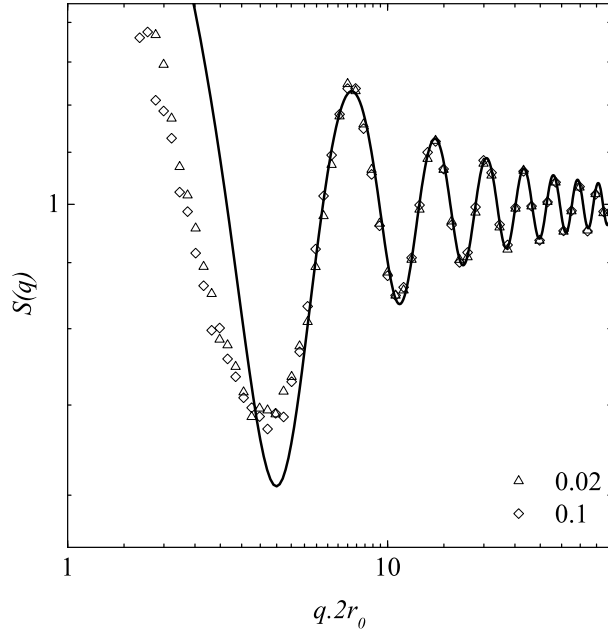


FIG. III.23: Facteur de structure pour $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.1$ dans le gel final. La ligne solide est l'éq.III.21 avec $\langle z \rangle = 2$

Les Fig.III.22(a) et (b) présentent les facteurs de structures pour différentes fractions volumiques dans l'état initial et l'état final. La Fig.III.22(b) correspond aux fonctions de corrélations de la fig.III.18. Pour $\phi < 0.1$, un maximum apparaît à faible q correspondant à la longueur de corrélation du système : $q_{max} \approx 2/\xi$. La hauteur de ce maximum diminue lorsque la concentration augmente. Pour $\phi \geq 0.2$, aucun maximum n'est observé. Aux faibles concentrations pour $q > 2q_{max}$, il apparaît une loi de puissance de la forme $S(q) \propto q^{-d_f}$ avec $d_f = -1.8$ et correspondant au domaine fractal observé sur les fonctions de corrélation de la fig.III.18. Ce domaine de q en loi de puissance est suivi par des oscillations qui sont la conséquence de la structure locale dans le gel, principalement due aux premiers et seconds voisins autour d'une sphère donnée. Les oscillations pour $q \cdot 2r_0 > 10$ sont identiques quelle que soit la concentration et proviennent de la fonction delta à $r = 1$ dans la fonction de corrélation de paire. On a alors :

$$N_0 \cdot S(q) = 1 + \langle z \rangle \frac{\sin(2q \cdot r_0)}{2q \cdot r_0} \quad (\text{III.21})$$

pour $q \cdot r_0 \gg 1$ et $\langle z \rangle = 2$ dans le gel final (voir fig.III.23). $\langle z \rangle$ correspond au nombre moyen de liens par sphère.

La déviation à la loi de puissance observée devient importante pour $q < 2q_{max}$. La dimension fractale d_f peut aussi être déterminée à partir de $S(q)$ mais uniquement dans la gamme $2q_{max} < q < 1.5$. Comme pour la fonction de corrélation de paire $g(r)$, aucune loi de puissance ne peut être clairement observée pour $\phi > 0.02$. Les oscillations aux larges

valeurs de q qui proviennent essentiellement de la structure locale empêchent une analyse précise de d_f .

Pour $\phi > 0.2$, la corrélation entre les particules dans l'état initial influence le facteur de structure dans l'état final. Pour $\phi = 0.4$, le facteur de structure pour $q < 8$ dans l'état final est très proche de celui correspondant à l'état initial (voir ligne continue solide de la fig.III.22(b) et $\phi = 0.4$ de la fig.III.22(a)). Ceci est cohérent avec les observations précédentes faites sur $g(r)$ à $\phi = 0.4$ où les modifications entre l'état initial et final apparaissent uniquement pour des valeurs de r proches de 1.

III.5.3 Connectivité moyenne

Dans nos simulations, nous avons choisi une distance d'attractivité ε égale à 10^{-6} . Au cours de la simulation, chaque sphère se connecte à un certain nombre de sphères (voir fig.III.24). Au maximum, une sphère peut avoir 12 connections. On peut considérer que les liens sont formés entre sphères directement au contact ($\varepsilon \approx 0$). Les collisions entre amas de différentes tailles ne forment alors jamais de boucle pour $\phi < 0.5$. La connectivité moyenne, $\langle z \rangle$ est définie comme le nombre moyen de liens par monomère. L'évolution de $\langle z \rangle$ au cours du processus d'agrégation est présentée sur la fig.III.25(b). Le gel final possède une connectivité moyenne de 2 indépendamment de ϕ pour $\phi < 0.5$.

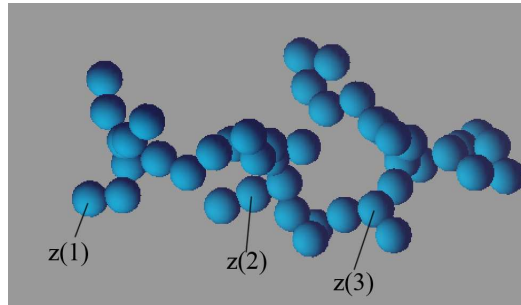


FIG. III.24: (a) Exemple de la connectivité par monomère.

L'influence de la concentration sur la fraction $F(z)$ de sphères connectées à z autres sphères à la fin de l'agrégation est présentée sur la fig.III.25(a). La fraction de sphères connectées à au moins 3 sphères (points de branchements), ($\sum F(z)$ pour $z \geq 3$) et leur fonctionnalité ($\sum z \cdot F(z) / \sum F(z)$ pour $z \geq 3$) augmente avec la fraction volumique. Comme $\langle z \rangle = 2$ (voir fig.III.25(b)), la fraction $F(1)$, correspondant aux bouts de chaînes, augmente aussi avec ϕ .

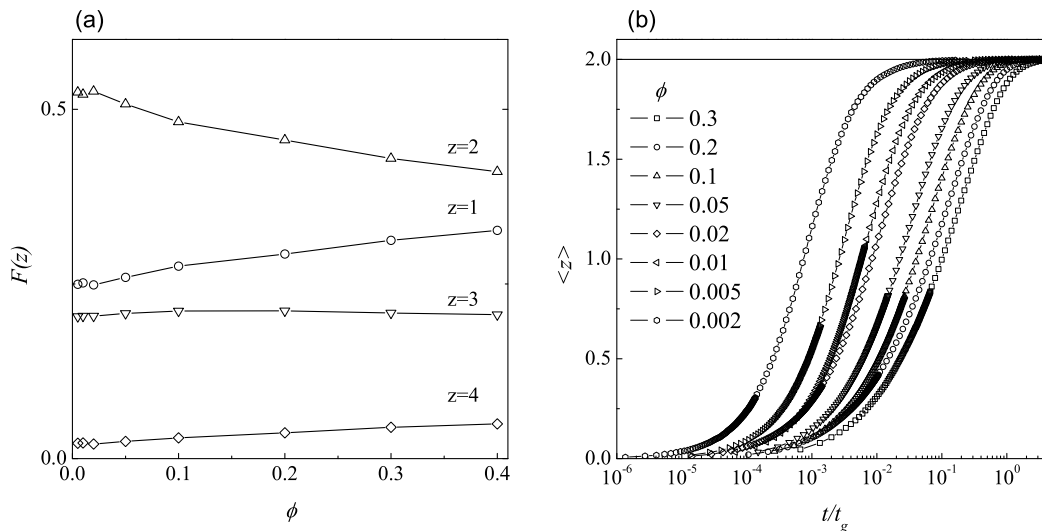


FIG. III.25: (a) Fraction de sphères connectées à z autres sphères dans le gel final en fonction de ϕ . (b) Connectivité moyenne $\langle z \rangle$ en fonction du temps pour différents ϕ indiqués sur la figure. Dans le gel final : $\langle z \rangle = 2$ indépendamment de ϕ .

III.6 Conclusion

L'agrégation aléatoire de particules browniennes limitée par la diffusion pour les faibles fractions volumiques ($\phi < 0.05$) est due à des collisions entre des amas qui sont en moyenne éloignés les uns des autres (régime de floculation). Proche du point de gel, les amas sont fortement interpénétrés et l'agrégation peut être décrite comme un processus de percolation. La transition entre le régime de floculation et le régime de percolation entraîne un changement de la structure et de la distribution en taille des amas. Ce large domaine de transition apparaît pour un nombre d'agrégation caractéristique m_c et un rayon de giration caractéristique R_c . Pour $m < 0.1m_c$, on retrouve le régime de floculation pour lequel la structure correspond à une dimension fractale d_f de 1.8. Pour $m > 10m_c$, on retrouve les propriétés d'amas de percolation avec $d_f = 2.5$. m_c diminue lorsque la concentration augmente : $m_c \propto C^{d_f/(d_f-3)}$ et $m_c \propto R_c^{d_f}$ avec $d_f = 1.8$.

Les simulations hors réseau montrent que le degré de branchement du gel final augmente avec la concentration bien que la connectivité moyenne reste toujours égale à 2 indépendamment de la concentration. m_w augmente initialement linéairement avec le temps tant que $m_w < 0.01m_c$. Pour $m_w > 0.01$ la vitesse d'agrégation s'accélère et m_w diverge au point de gel comme prédit par le modèle de la percolation. Le temps de gel t_g diminue lorsque la concentration augmente : $t_g \propto C^{3/(d_f-3)}$ avec $d_f = 1.8$. Aux grandes échelles, la structure et la croissance des agrégats est la même sur réseau et hors réseau.

Le gel peut être décrit par la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et par le facteur

de structure $S(q)$. Pour les faibles concentrations, la fonction $g(r)$ présente un domaine en loi de puissance décroissante pour $r > 3$ avec un exposant qui est indépendant de la concentration et du temps de gel t_g . Ce domaine se retrouve dans le facteur de structure par une loi de la forme : $S(q) \propto q^{-d_f}$. La fonction $g(r)$ possède un minimum r_{min} qui indique la longueur de corrélation ξ du système. Le facteur de structure présente alors maximum à $3/r_{min}$ ($2/\xi$). La longueur de corrélation du système augmente initialement proportionnellement au rayon de giration moyen R_{gz} . Lorsque les amas commencent à s'interpénétrer, R_{gz} augmente rapidement et diverge à t_g tandis que la longueur de corrélation stagne à une valeur proche de R_c .

Pour $\phi > 0.02$, le système ne possède pas de structure fractale. Lorsque la concentration augmente, la structure locale du système influence de plus en plus les corrélations entre les positions des particules.

IV

Agrégation réversible

Sommaire

IV.1 Introduction	72
IV.2 Potentiels d'interaction de paire	72
IV.2.1 Potentiel de sphères dures (HS)	73
IV.2.2 Potentiel puits carré ("Square Well Potentiel" (SW))	73
IV.2.3 Potentiel de Baxter ("Adhesive hard sphere model" (AHS))	73
IV.2.4 Potentiel carré de notre modèle	74
IV.3 Diagramme de Phase	76
IV.4 Percolation	80
IV.5 Diagramme de phase sur réseau	82
IV.6 Agrégation réversible : simulation	82
IV.6.1 Percolation	82
IV.6.2 Séparation de phase	86
IV.7 Conclusion	97

IV.1 Introduction

le modèle d'agrégation est maintenant utilisé pour une étude de l'agrégation réversible. Deux sphères proches voisines ont la probabilité α de former un lien lorsque celui ci n'était pas fait à l'étape précédente et la probabilité β de casser ce lien lorsque celui était fait à l'étape précédente. Cet algorithme est équivalent à lier les particules proches voisines avec la probabilité $P = \alpha/(\alpha + \beta)$ ou de ne pas les lier avec une probabilité $(1 - P)$, indépendamment de l'état du lien à l'étape précédente. En d'autres termes, la chaîne de Markov d'ordre 1 avec les probabilités α et β est équivalente à un processus de Benouilli avec une probabilité $P = \alpha/(\alpha + \beta)$.

Le paramètre ε , comme pour l'étude DLCA, définit la distance d'attractivité entre les sphères. Avec ces deux paramètres P et ε , notre modèle d'agrégation est équivalent à un potentiel d'interaction de type puits carré, très couramment utilisé dans la modélisation des phénomènes d'agrégation par méthode Monte Carlo ou par dynamique moléculaire [77].

La procédure de simulation se découpe en deux parties : une première étape consiste à construire les amas à l'aide des probabilités α et β . Après cette construction, l'algorithme passe dans la procédure de mouvement. Un amas est choisi aléatoirement parmi les N_c amas et déplacé dans une direction aléatoire sur une distance s . Après N_c mouvements (avec N_c , le nombre d'amas), l'algorithme teste à nouveau les liens avec les probabilités α et β et aboutit à une nouvelle configuration de N_c amas (voir annexe C pour l'ensemble de la procédure et en particulier la fig.C.8 pour l'algorithme de construction et de mouvement des amas).

IV.2 Potentiels d'interaction de paire

De façon générale, un système constitué de N_0 particules en solution est décrit par une équation d'état reliant les variables thermodynamiques du système. Le développement en série de la pression osmotique permet de mettre l'équation d'état du système sous la forme d'un développement en viriel [15] :

$$\Pi = kTC (1 + B_2C + o(C^2)) \quad (\text{IV.1})$$

Pour une température donnée T et dans le domaine des faibles concentrations ($C \rightarrow 0$), le second coefficient du viriel B_2 est relié au potentiel d'interaction $V(r)$ par la relation [15]

$$B_2 = \int_0^{\infty} (1 - \exp[-V(r)/kT]) 4\pi r^2 dr \quad (\text{IV.2})$$

IV.2.1 Potentiel de sphères dures (HS)

Comme l'indique l'éq.IV.2, B_2 ne peut être calculé qu'à partir d'une expression de $V(r)$. Dans le cas de sphères dures sans force attractive, le potentiel d'interaction se résumant à $V(r) = +\infty$ pour $r < d_0$ (répulsion de cœur dur) et $V(r) = 0$ pour $r > d_0$ avec d_0 le diamètre des sphères, l'éq.IV.2 devient :

$$B_2^{HS} = \frac{1}{2} \int_0^{d_0} 4\pi r^2 dr = 4 \cdot v \quad (\text{IV.3})$$

avec $v = \pi/6 \cdot d_0^3$, le volume de la sphère.

IV.2.2 Potentiel puits carré ("Square Well Potential" (SW))

Le potentiel puits carré ("SW potentiel") est un modèle très utilisé pour décrire les systèmes dans l'état liquide. Ce modèle simple contient à la fois une partie répulsive (répulsion de cœur dur) et une partie attractive sous la forme d'un puits carré :

$$V(r)/kT = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r < d_0 \\ u, & d_0 \leq r < d_0(1 + \varepsilon) \\ 0, & r \geq d_0(1 + \varepsilon) \end{cases} \quad (\text{IV.4})$$

En utilisant ce potentiel d'interaction dans l'éq.IV.2, le second coefficient de viriel s'écrit :

$$B_2^{SW} = B_2^{HS} - 4v \cdot \{(1 + \varepsilon)^3 - 1\} \times \{\exp(-u/kT) - 1\} \quad (\text{IV.5})$$

IV.2.3 Potentiel de Baxter ("Adhesive hard sphere model" (AHS))

Le potentiel adhésif est un cas limite du potentiel puits carré pour lequel la largeur ε du potentiel tend vers 0 alors que la profondeur du puits de potentiel tend vers l'infini. La variation simultanée de ces 2 paramètres permet de conserver une probabilité finie qu'une particule se trouve à l'intérieur du puits de potentiel. Dans le modèle de Baxter [78], les particules interagissent à travers le potentiel suivant :

$$V(r)/kT = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r < d_0 \\ -\ln [(1 + \varepsilon)/12\tau\varepsilon], & d_0 \leq r < d_0(1 + \varepsilon) \\ 0, & r \geq d_0(1 + \varepsilon) \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

Le paramètre τ^{-1} est appelé paramètre d'adhésivité et le second coefficient de viriel est donné par :

$$B_2^{AHS} = B_2^{HS} - v \cdot \tau^{-1} \quad (\text{IV.7})$$

Le second coefficient du viriel donne une mesure de l'importance relative des interactions de paires en compétition. Une valeur positive indique que les répulsions sont

dominantes et une valeur négative indique que les attractions l'emportent (Π/C diminue avec C). Le second coefficient peut s'écrire comme la somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif :

$$B_2 = B_{2,rep} - B_{2,attr} \quad (IV.8)$$

La partie répulsive est simplement : $B_{2,rep} = 4v$ et la partie attractive du modèle de Baxter s'écrit : $B_{2,attr}^{AHS} = v \cdot \tau^{-1}$ (éq.IV.7). L'éq.IV.5 permet aussi d'écrire la partie attractive de B_2 en utilisant un modèle de puits carré : $B_{2,attr}^{SW} = 4v \cdot \{(1 + \varepsilon)^3 - 1\} \times \{\exp(-u/kT) - 1\}$.

IV.2.4 Potentiel carré de notre modèle

Dans notre modèle, lors de la procédure de construction des amas, si 2 centres de masse sont à une distance inférieure à $d_0(1 + \varepsilon)$ on crée un lien avec une probabilité P ou on le casse avec une probabilité $(1 - P)$. On a donc 2 états possibles pour une même distance de séparation : lié et non-lié avec 2 énergies respectives E_L et E_{NL} . Mais dans l'approche classique utilisant les potentiels de paire, il n'y a qu'une seule énergie associée à une distance de séparation. Il faut donc trouver une relation entre l'énergie d'interaction u dans le puits ($u < 0$) et la probabilité P de notre modèle à 2 états.

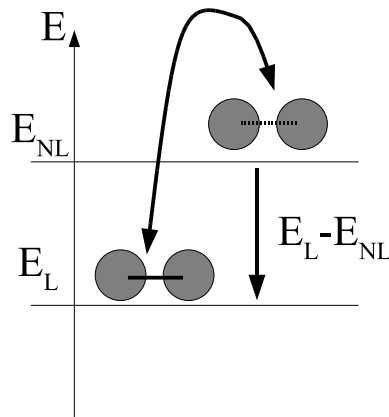


FIG. IV.1: Représentation schématique des 2 états d'énergie de notre modèle : état lié d'énergie E_L et état non lié d'énergie E_{NL} .

Appelons N le nombre de contacts entre les sphères pour des distances inférieures à $d_0(1 + \varepsilon)$. Pour N contacts, l'état lié donne N_L liens réels et l'état non lié donne N_{NL} liens virtuels avec $N_L \propto \exp[-E_L/kT]$ et $N_{NL} \propto \exp[-E_{NL}/kT]$. P est lié à N_L et N_{NL} par la relation :

$$P = \frac{N_L}{N_L + N_{NL}} = \left[1 + \exp\left(\frac{E_{NL} - E_L}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (IV.9)$$

La différence d'énergie entre l'état lié et l'état non lié est :

$$\frac{E_{NL} - E_L}{kT} = \ln \left[\frac{1 - P}{P} \right] \quad (IV.10)$$

Notre système à 2 états doit avoir la même énergie libre (ΔF) que le système avec N contacts ayant chacun une énergie u . Une contribution entropique doit être introduite pour tenir compte de la façon de distribuer les N_L liens parmi les N contacts. On a alors :

$$N \cdot u \equiv \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\text{IV.11})$$

La contribution à l'énergie interne est donnée par le gain d'énergie apporté par les N_L liens :

$$\Delta U = N_L (E_{NL} - E_L) = P \cdot N (E_{NL} - E_L) \quad (\text{IV.12})$$

La contribution entropique se calcule à partir de la relation de Boltzmann $S = k \ln(\Omega)$ ou Ω représente le nombre de configurations des N_L liens parmi les N contacts :

$$\Omega = C_{N_L}^N = \frac{N_L!}{N!(N - N_L)!} \quad (\text{IV.13})$$

En utilisant la formule de Stirling, $\ln(n!) = n \ln n - n$, on obtient :

$$\Delta S = -N \cdot k [P \cdot \ln(P) + (1 - P) \cdot \ln(1 - P)] \quad (\text{IV.14})$$

Finalement, en utilisant les éq.IV.14, IV.12 et IV.10 dans l'éq.IV.11, on obtient une relation très simple entre l'énergie u par contact et le paramètre P de notre modèle :

$$u/kT = \ln(1 - P) \quad (\text{IV.15})$$

Le modèle de sphères dures sans force attractive est retrouvé pour $u = 0$ et correspond au cas $P = 0$. Pour $u \rightarrow -\infty$ (puits infiniment profond), on retrouve un modèle DLCA correspondant à $P = 1$ (collage irréversible au premier contact).

En utilisant la relation entre u et P de l'éq.IV.15 dans l'éq.IV.5, le second coefficient de viriel s'écrit :

$$B_2^{SW} = 4v - \frac{4vP}{1 - P} ((1 + \varepsilon)^3 - 1) \quad (\text{IV.16})$$

Potentiel de sphères dures adhésives ("adhesive-hard-sphere model", AHS)

En identifiant la partie attractive de B_2^{SW} de l'éq.IV.16 avec la partie attractive de B_2^{AHS} du modèle adhésif de Baxter (éq.IV.7), on obtient une expression simple reliant le paramètre d'adhésivité τ^{-1} et les paramètres (P, ε) de notre modèle :

$$\tau^{-1} = 4 \frac{P}{1 - P} [(1 + \varepsilon)^3 - 1] \quad (\text{IV.17})$$

τ^{-1} peut prendre des valeurs dans l'intervalle $[0, \infty]$. Pour $\tau^{-1} = 0$, on obtient un modèle de sphères dures sans attractivité ($P = 0$). Pour $\tau^{-1} = \infty$, on retrouve le modèle DLCA ($P = 1$).

IV.3 Diagramme de Phase

Champ moyen

La séparation de phase peut être abordée par une approche champ moyen. L'énergie libre de mélange par unité de volume est définie par la somme d'un terme attractif F_a et d'un terme répulsif F_r : $F = F_r + F_a$. F_r représente l'énergie d'interaction de volume exclu entre les sphères et cette contribution est d'autant plus importante que la fraction volumique est élevée. L'énergie libre par unité de volume associée à la partie répulsive est calculée à partir de l'équation d'état (en pression) proposée par Carnahan et Starling [15] :

$$F_r = \frac{kT\phi}{v} \left[\ln(\phi) + \phi \frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^2} \right] \quad (\text{IV.18})$$

Le modèle du champ moyen permet de donner une estimation de la contribution du terme attractif F_a . Le nombre de sphères en contact est proportionnel à ϕ^2 et on peut écrire :

$$F_a = -\frac{kT}{v} A\phi^2 \quad (\text{IV.19})$$

avec A une constante positive. En utilisant les éq.IV.18 et éq.IV.19 l'énergie libre s'écrit :

$$F = \frac{kT\phi}{v} \left[\ln(\phi) + \phi \frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^2} \right] - \frac{kT}{v} A\phi^2 \quad (\text{IV.20})$$

Sachant que :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_{T,V} = \phi \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right)_{T,V} \quad (\text{IV.21})$$

on obtient à l'ordre 1 :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_{T,V} = \frac{kT}{v} [1 + 2(4 - A) + ..] \quad (\text{IV.22})$$

En utilisant cette équation et en dérivant l'équation de la pression osmotique obtenue par le développement du viriel (éq.IV.1), on obtient :

$$B_2 = v(4 - A) = B_{2,rep} + B_{2,att} \quad (\text{IV.23})$$

Le paramètre A représente la partie attractive du second coefficient de viriel.

Principe de construction du diagramme de phase

La courbe de coexistence entre 2 phases, la binodale, est donnée par l'ensemble des couples (A, ϕ) tels que la pression et le potentiel chimique soient les mêmes dans les deux phases 1 et 2 en équilibre :

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2 \\ \pi_1 = \pi_2 \end{cases} \quad (\text{IV.24})$$

Les potentiels chimiques sont donnés par [79] :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right) \quad (\text{IV.25})$$

L'énergie libre par unité de volume est donnée par l'éq.IV.20. En fonction de la valeur de A , la contribution attractive à l'énergie libre est plus ou moins importante et plusieurs cas sont envisageables :

- i** Pour A inférieur à une valeur critique A_c , il est impossible de trouver 2 potentiels chimiques égaux quel que soit ϕ . De la même façon $\partial^2 F(\phi)/\partial \phi^2 > 0$ quel que soit ϕ . La séparation de phase est alors impossible.
- ii** Pour $A = A_c$, $\partial F(\phi)/\partial \phi$ a un seul point d'inflexion. C'est le point critique donné par le couple (ϕ_c, A_c) . Ce point correspond à $\partial^2 F(\phi)/\partial \phi^2 = 0$.
- iii** Pour $A > A_c$, 2 points de $F(\phi)$ ont une tangente commune (voir fig.IV.2(a)). La séparation de phase apparaît alors entre ces 2 points.

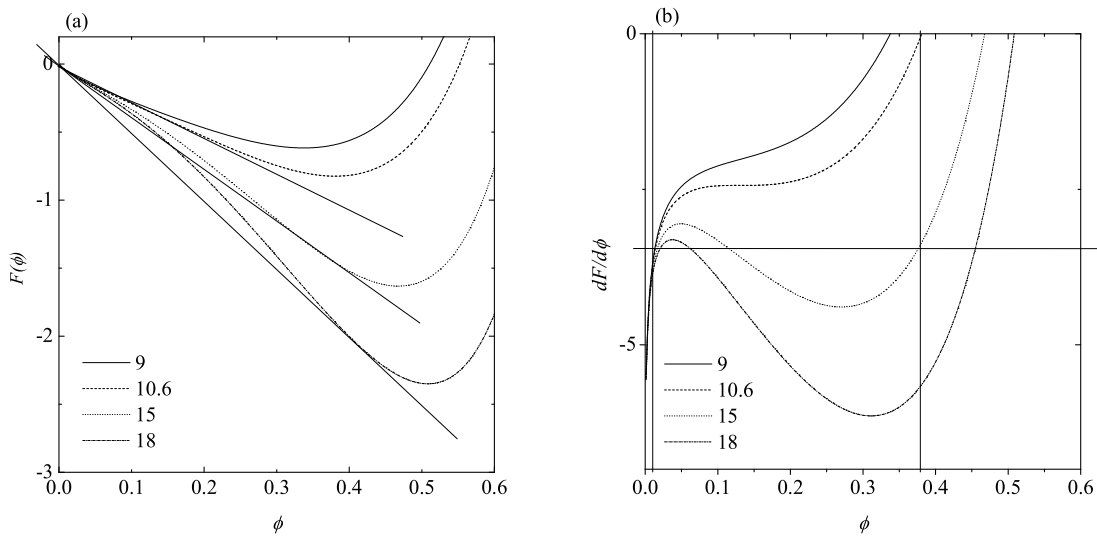


FIG. IV.2: (a) Énergie libre en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs de A indiquées sur la figure. (b) dérivée de l'énergie libre en fonction de ϕ pour différentes valeurs de A indiquées sur la figure.

Le point critique est obtenu lorsque $\partial^2 F/\partial \phi^2 = 0$ n'a qu'une seule racine (voir fig.IV.3) :

$$\begin{cases} A_c = 10.6 \\ \phi_c = 0.13 \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

La condition $\partial^2 F/\partial \phi^2 = 0$ donne la limite de métastabilité et permet de construire la spinodale qui sépare $\partial^2 F/\partial \phi^2 < 0$ de $\partial^2 F/\partial \phi^2 > 0$:

- i Dans la zone située à l'intérieur de la spinodale, le système est instable. Dans cette zone $\partial^2 F / \partial \phi^2 < 0$. Des petites fluctuations de concentration entraînent une diminution de l'énergie libre du système. Toute fluctuation de concentration croît rapidement et la séparation est immédiate et apparaît n'importe où dans le système. La séparation de phase se fait alors par un processus de décomposition spinodale.
- ii Dans la zone située entre la binodale et la spinodale, le système est métastable. De petites fluctuations de concentrations entraînent une augmentation de l'énergie libre du système : $\partial^2 F / \partial \phi^2 > 0$. La séparation de phase se fait par un processus de nucléation croissance. Les fluctuations spontanées de concentrations formant des zones denses doivent parvenir à un certain rayon caractéristique r_c pour pouvoir subsister. Le gain d'énergie libre apporté par la formation de ces zones denses peut être séparé entre la contribution de surface et la contribution de volume. $\Delta E = -V + S$ avec $V \propto r^3$ et $S \propto r^2$. A partir de r_c , $\Delta E < 0$ et les "graines" peuvent alors croître en taille.

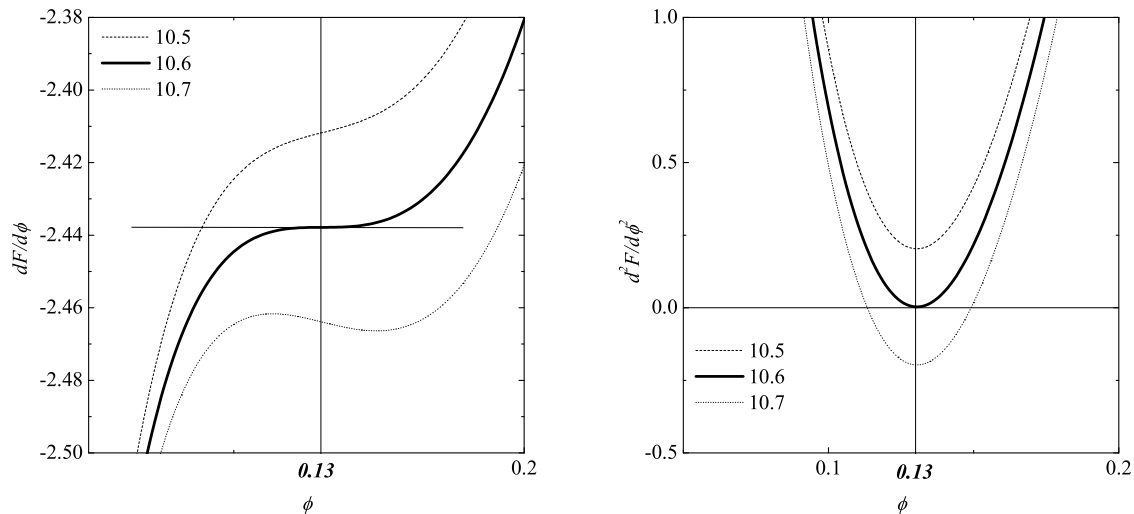


FIG. IV.3: (a) Dérivée de l'énergie libre autour du point critique en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs de A indiquées sur la figure. (b) Dérivée seconde de l'énergie libre autour du point critique en fonction de ϕ pour différentes valeurs de A indiquées sur la figure. Pour $A = A_c$, $\partial^2 F / \partial \phi^2$ n'a qu'une seule racine en $\phi_c = 0.13$.

Baxter

Il n'existe malheureusement pas de solutions analytiques permettant de calculer le diagramme de phase d'un système avec un potentiel à puits carré quelconque (u, ε) . Une résolution analytique est par contre possible pour le modèle de Baxter, dans la limite d'un

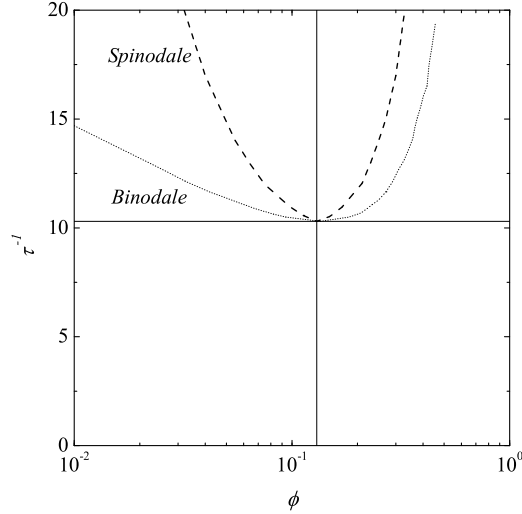


FIG. IV.4: Binodale et spinodale dans le modèle du champ moyen.

puits infiniment profond et de largeur $\varepsilon \rightarrow 0$. L'équation d'état du système est donnée à partir de l'équation de compressibilité osmotique :

$$kT \left(\frac{\partial \Pi}{\partial C} \right)_T^{-1} = 1 + 4\pi C \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) dr \quad (\text{IV.27})$$

La résolution de cette équation passe par la connaissance de $g(r)$. Dans le modèle de Baxter, il a été montré que la fonction $g(r)$ [78] pouvait être résolue analytiquement à partir de l'approximation de Percus-Yevick [80] :

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r < d_0 \\ \lambda(d_0 + \varepsilon)/(12\varepsilon), & 1 \leq r < d_0(1 + \varepsilon) \end{cases} \quad (\text{IV.28})$$

Le paramètre λ est une fonction de ϕ et de τ et est donné par la relation [81–83] :

$$\frac{\phi}{12} \lambda^2 - \left(\tau + \frac{\phi}{1 + \phi} \right) \cdot \lambda + \left(\frac{1 + \phi/2}{(1 - \phi)^2} \right) = 0 \quad (\text{IV.29})$$

Les solutions de cette équation donnent 2 racines pour λ dont seule la plus petite a un sens physique (voir fig.IV.5). En intégrant l'éq.IV.27 et en utilisant les solutions physiques de l'éq.IV.29 pour le calcul de $g(r)$, on obtient alors l'équation en pression comme une fonction de ϕ et de λ :

$$\frac{\Pi}{CkT} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \lambda - \lambda\phi/2 + \lambda^3/36\phi}{(1 - \phi)^3} \quad (\text{IV.30})$$

Avec cette équation, la courbe de coexistence est calculée en égalisant les potentiels chimiques et les pressions pour un couple (ϕ, τ) [4, 79, 81].

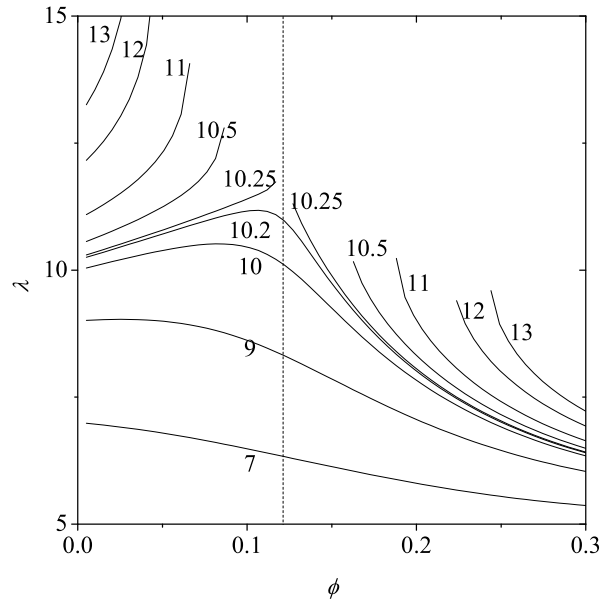


FIG. IV.5: Solutions physiques de l'éq.IV.29 pour différentes valeurs de τ^{-1} indiquées sur la figure. La ligne hachurée verticale représente $\phi \simeq 0.12$.

La spinodale est donnée par la divergence de la compressibilité isotherme. Le point critique du système apparaît pour les valeurs [81] :

$$\begin{cases} \tau_c^{-1} = 6 / (2 - \sqrt{2}) \simeq 10.24 \\ \phi_c = (3\sqrt{2} - 4) / 2 \simeq 0.1213 \end{cases} \quad (\text{IV.31})$$

On remarquera que les valeurs obtenues pour le modèle de Baxter (éq.IV.31) sont très proches de celles obtenues pour l'approximation champ moyen (éq.IV.26)

IV.4 Percolation

Prenons 2 particules quelconques appartenant à notre système. Elles peuvent appartenir au même amas ou non. On peut ainsi établir un critère pour les paires de particules qui peuvent être liées lorsqu'elles appartiennent au même amas ou non liées lorsqu'elles font parties de 2 amas différents comme l'a proposé Hill [84]. La fonction de corrélation de paire peut alors s'écrire [85] :

$$g(r) = g^+(r) + g^*(r) \quad (\text{IV.32})$$

avec $g^+(r)$ la partie connectée et $g^*(r)$ la partie non connectée. $g^*(r)$ est appelée la fonction de paire bloquante ("pair-blocking function"). Les techniques théoriques utilisées pour déterminer $g^+(r)$ sont basées sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zernike [85-87]. Chiew et al. [41, 86] ont résolu l'équation d'Ornstein-Zernike dans l'approximation de

Percus-Yevick pour étudier un ensemble de sphères perméables. Desimone et al. [87, 88] ont utilisé cette approximation pour une étude de sphères semi-perméables ("penetrable concentric shell model") introduite par Torquato [89, 90].

La masse moyenne en poids m_w est reliée à la partie connectée $g^+(r)$ de la fonction de corrélation de paire par la relation [85] :

$$m_w = 1 + C \cdot \int 4\pi r^2 g^+(r) dr \quad (\text{IV.33})$$

Chiew et Glandt ont montré que m_w s'écrit [86] :

$$m_w = \frac{1}{(1 - \lambda\phi)^2} \quad (\text{IV.34})$$

où λ vérifie aussi l'éq.IV.29. Au seuil de percolation, l'apparition d'un amas infini entraîne la divergence de m_w [91] et l'éq.IV.34 donne $\lambda = 1/\phi$ pour $m_w \rightarrow \infty$ [92]. En utilisant l'éq.IV.29 et $\lambda = 1/\phi$, on obtient la relation :

$$\tau = \frac{19\phi^2 - 2\phi + 1}{12(1 - \phi)^2} \quad (\text{IV.35})$$

Il faut noter que la ligne de percolation ainsi obtenue est erronée à la fois à très faible

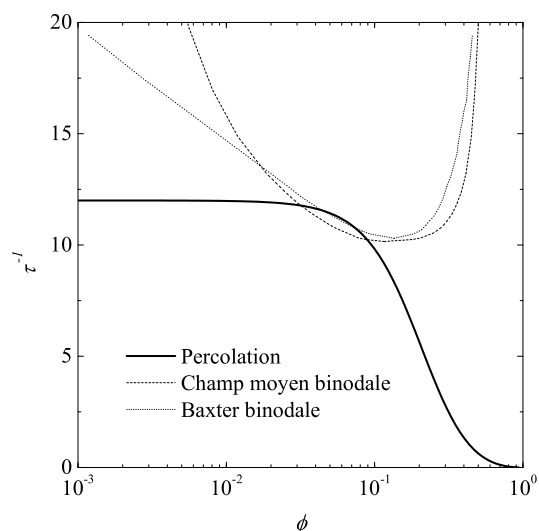


FIG. IV.6: Diagramme de phase représenté en τ^{-1} en fonction de ϕ dans le modèle du champ moyen et le modèle de Baxter. La ligne de percolation est donnée par l'éq.IV.35.

et très haute température, c'est à dire pour $\tau^{-1} \rightarrow \infty$ et $\tau^{-1} \rightarrow 0$. L'éq.IV.35 donne pour la limite $\tau \rightarrow \infty$ une valeur de ϕ de 1. La valeur correcte est à $\phi = 0.63$ correspondant au remplissage maximum d'un système de sphères dans l'état désordonné (RCP). Pour $\phi \rightarrow 0$, on obtient $\tau = 1/12$ et indique une température constante pour percoler quelque soit ϕ . A fur et a mesure que ϕ diminue, il faut au contraire diminuer progressivement la température et donc augmenter l'adhésivité (τ^{-1}) afin de percoler.

IV.5 Diagramme de phase sur réseau

Gimel et al. [93,94] ont obtenu un diagramme de phase par des simulations sur réseau cubique. Ils ont fait varier l'énergie d'interaction u avec $u = \ln(1 - P)$ pour différentes fractions volumiques $\phi = (\pi/6) \cdot C$. Ils ont pu mettre en évidence les différentes zones du diagramme de phase. La zone *I* correspond à une distribution d'amas de taille finie uniquement. La zone *II* correspond à la formation d'un gel permanent. La zone *III* donne un système biphasique sans formation d'un gel temporaire et la zone *IV* représente un système biphasique passant par la formation d'un gel temporaire. Bien que ce modèle ne présente pas de distance d'attractivité autre que par contact (pas de paramètre ε), il donne les grandes zones du diagramme que nous nous attendons à retrouver avec notre modèle hors réseau.

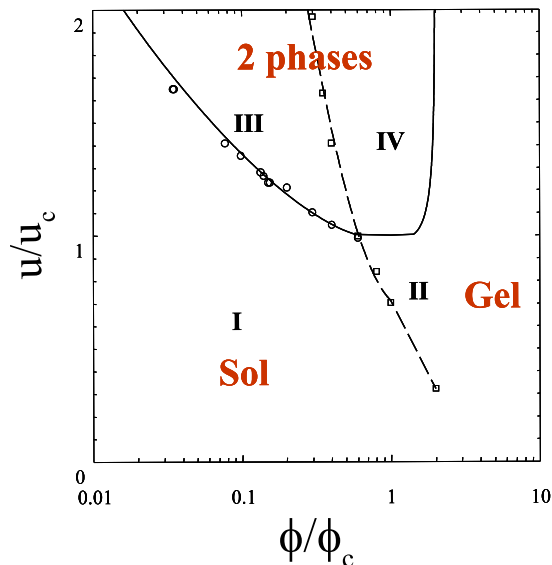


FIG. IV.7: Diagramme de phase obtenu par Gimel et al. [93,94] normalisé au point critique.

IV.6 Agrégation réversible : simulation

IV.6.1 Percolation

Détection du seuil de percolation

Différents critères permettent de détecter le seuil de percolation durant le processus d'agrégation. En fonction de τ^{-1} , l'apparition d'un gel est caractérisée par un maximum sur l'évolution du volume cumulé V_{cum} en fonction du temps t (voir fig.IV.8). Un second critère a été utilisé pour la détection du gel : on suit l'évolution au cours du temps de l'amas le plus grand de la distribution des amas. Chaque amas est enfermé dans une boîte

contenant entièrement l'ensemble des sphères de cet amas. Chaque boîte rectangulaire donne 3 dimensions ($\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$). A chaque temps de simulation, on stocke la dimension

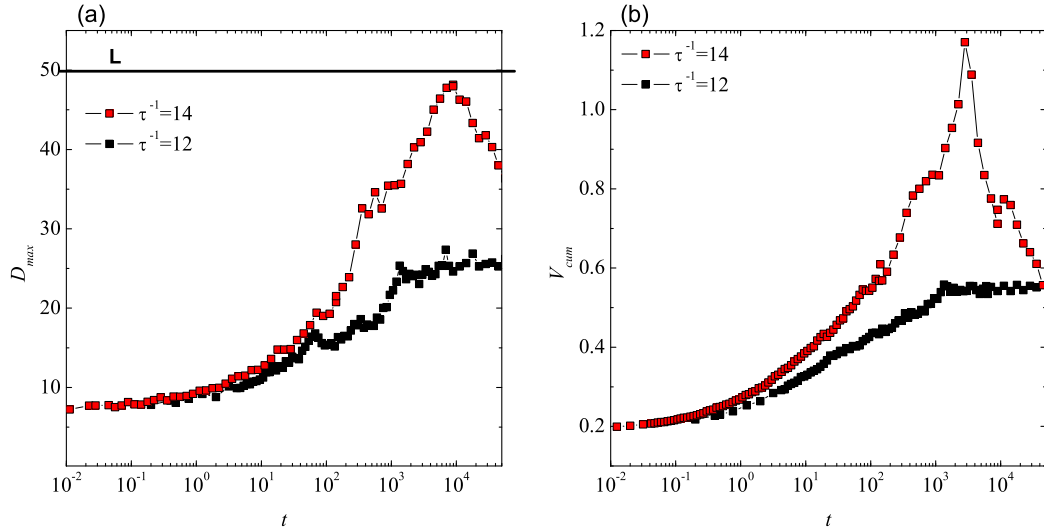


FIG. IV.8: $\phi = 0.05$, $L = 50$, $\varepsilon = 0.5$. (a) Evolution en temps de D_{max} pour $\tau^{-1} = 12$ et $\tau^{-1} = 14$. (b) Evolution en temps du volume cumulé pour $\tau^{-1} = 12$ et $\tau^{-1} = 14$.

de la plus grande boîte (notée D_{max}). Lorsqu'un gel apparaît, $D_{max} \rightarrow L$. Appelons τ_{perco}^{-1} l'attractivité minimum nécessaire à l'apparition d'un gel. Pour $\tau^{-1} \ll \tau_{perco}^{-1}$, l'équilibre correspond à $D_{max} \ll L$. Ce second critère est à utiliser avec précaution et doit toujours être comparé à une analyse de V_{cum} . En effet, les effets de taille finie peuvent entraîner $D_{max} < L$ avec malgré tout un maximum de V_{cum} .

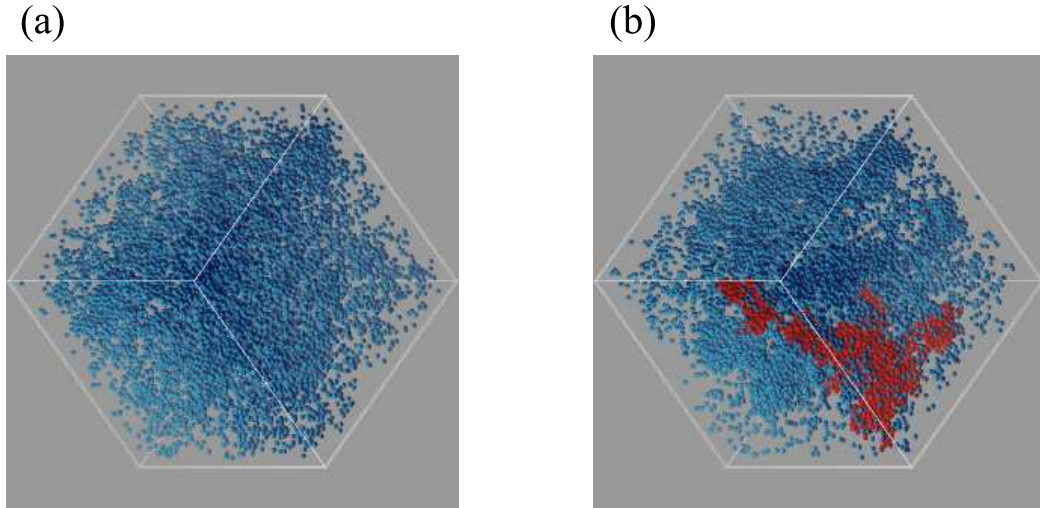


FIG. IV.9: $\phi = 0.05$, $L = 50$, $t = 5.10^3$ et $\varepsilon = 0.5$. (a) $\tau^{-1} = 12$, le système ne percole pas. (b) $\tau^{-1} = 14$, un amas gel apparaît (en rouge).

Un exemple de l'évolution de V_{cum} et de D_{max} est présenté sur les fig.IV.8(a) et

fig.IV.8(b) pour $\varepsilon = 0.5$, $\phi = 0.05$ et 2 valeurs de τ^{-1} : $\tau^{-1} = 12$ et $\tau^{-1} = 14$. Les images de ces systèmes à $t = 5.10^3$ sont montrées sur la fig.IV.9. Pour $\tau^{-1} = 12$, le système ne forme jamais de gel. D_{max} reste toujours très inférieure à L (à l'équilibre $D_{max} = 25$). De plus V_{cum} ne présente pas de maximum et se stabilise ($V_{cum} < 1$) lorsque l'équilibre est atteint. Pour $\tau^{-1} = 14$, V_{cum} passe par un maximum à $t = 5.10^3$ à l'apparition de l'amas gel tandis que $D_{max} \simeq L$ au même temps.

Seuil de percolation pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$

Les lignes de percolation obtenues pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ en statique (voir Chapitre II) et en réversible sont présentées sur la fig.IV.10(a) en fonction de ϕ et de τ^{-1} et en fonction de P sur la fig.IV.10(b). La ligne de percolation du modèle de Baxter (éq.IV.35) est aussi représentée. Lorsque $\tau^{-1} < \tau_{perco}^{-1}$, les systèmes ne forment pas de gel et on obtient uniquement une distribution d'amas de taille finie. En augmentant τ^{-1} , des amas de plus en plus grands apparaissent et le système forme un amas gel et une distribution d'amas de taille finie pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$.

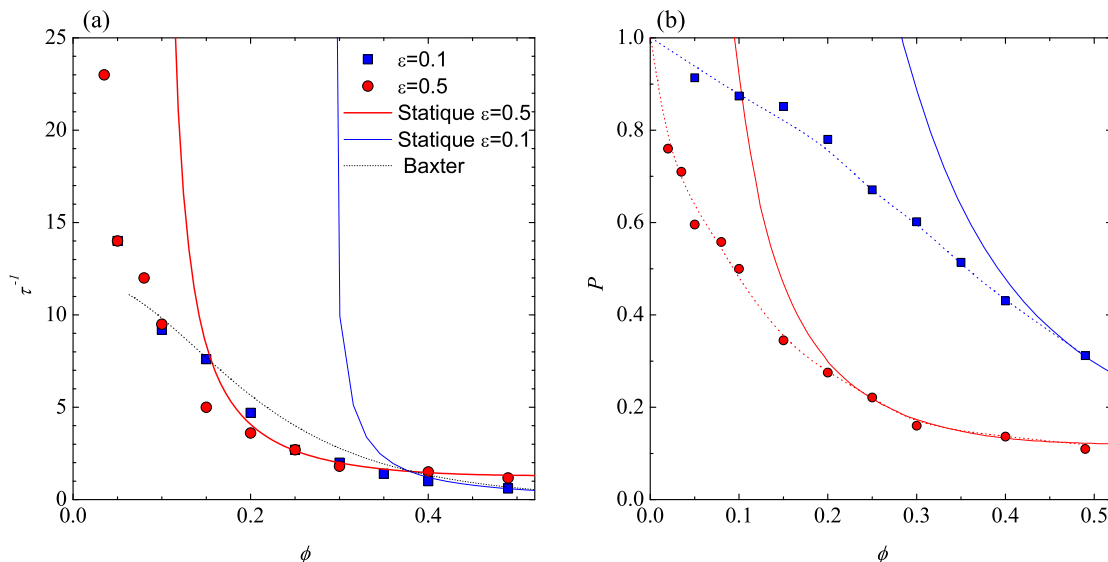


FIG. IV.10: (a) Valeur de τ^{-1} au seuil de percolation en fonction de ϕ pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$. (b) Valeur de P au seuil de percolation en fonction de ϕ pour les mêmes ε .

Pour les fortes fractions volumiques ($\phi > 0.2$ pour $\varepsilon = 0.5$ et $\phi > 0.4$ pour $\varepsilon = 0.1$), les valeurs de τ^{-1} pour lesquelles un amas infini apparaît au cours du processus d'agrégation réversible (correspondant à τ_{perco}^{-1}) tendent vers les valeurs obtenues en percolation statique, c'est à dire vers les valeurs d'une distribution aléatoire de sphères et d'une fraction P de liens. A $\phi = 0.63$, le système percole indépendamment de ε et de la cinétique pour une fraction de liens $P = 0.12$ (les sphères sont en Random Close Packing).

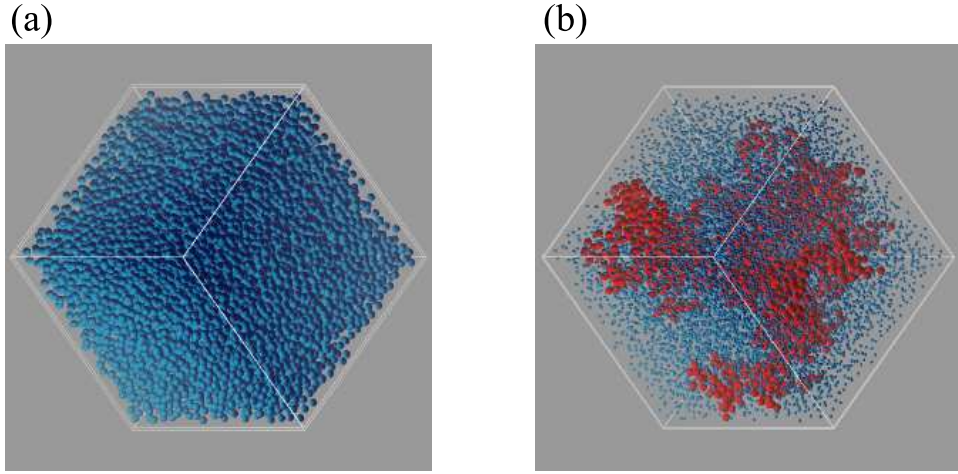


FIG. IV.11: $\phi = 0.2$, $L = 30$ et $\varepsilon = 0.5$, $\Delta_e - 1 \simeq 0.1$ (a) $\tau^{-1} = 2$, le système ne percole pas. (b) $\tau^{-1} = 4$. La valeur de τ^{-1} à partir de laquelle un amas gel apparaît (en rouge) reste très proche de la valeur obtenue en statique. Pour plus de clarté, le rayon des sphères (en bleu) n'appartenant pas à l'amas gel a été divisé par 2.

Par exemple pour $\phi = 0.49$, la distance moyenne au premier voisin est $\Delta_e - 1 \simeq 0.015$. En utilisant une distance d'attractivité de $\varepsilon = 0.1$ ou de $\varepsilon = 0.5$, chaque sphère se trouve en moyenne dans au moins un puits d'attraction d'une sphère voisine. Ce système correspond à la situation : $\varepsilon \gg \Delta_e - 1$. La valeur de P nécessaire pour former un gel est : $P = 0.12$ pour $\varepsilon = 0.5$ et $P = 0.3$ pour $\varepsilon = 0.1$. En utilisant l'éq.IV.17 et ces 2 valeurs de P , on obtient $\tau_{perco}^{-1} = 1.3$ pour $\varepsilon = 0.5$ et $\tau_{perco}^{-1} = 0.6$ pour $\varepsilon = 0.1$.

On peut généraliser le cas de $\phi = 0.49$: pour un ϕ fixé et en utilisant une valeur de ε telle que $\varepsilon \gg \Delta_e - 1$, τ_{perco}^{-1} du modèle réversible est donné par le couple (ε, P) avec, pour P une valeur très proche de la valeur obtenue en statique ($t = 0$). La fig.IV.11 présente les images des systèmes pour $\phi = 0.2$, $\varepsilon = 0.5$ et pour $\tau^{-1} = 2$ et $\tau^{-1} = 4$. A cette fraction volumique, $\Delta_e - 1 \simeq 0.1$. On obtient pour l'apparition de l'amas gel : $P = 0.3$ c'est à dire $\tau_{perco}^{-1} \simeq 4$, valeur très proche de la ligne de percolation statique à $\phi = 0.2$ et $\varepsilon = 0.5$.

Pour des fractions volumiques plus faibles telles que $\varepsilon \leq \Delta_e - 1$, les systèmes ne peuvent pas former de gels à $t = 0$ même pour $\tau^{-1} = \infty$ ($P = 1$) et ils doivent obligatoirement passer par un processus d'agrégation. Pour $\varepsilon = 0.1$, on obtient $\Delta_e - 1 = \varepsilon$ pour $\phi = 0.2$ et pour $\varepsilon = 0.5$ l'égalité est obtenue pour $\phi \simeq 0.04$. Pour $\phi = 0.05$ par exemple, $\Delta_e - 1 = 0.4$ et pour une attractivité suffisamment forte ($\tau^{-1} \geq 14$), le système formera un gel durant la cinétique d'agrégation. Par contre, pour $\tau^{-1} < \tau_{perco}^{-1}$, le système sera composé d'amas de tailles finies (voir images de la fig.IV.9).

Dans une représentation (ϕ, τ^{-1}) , les lignes de percolation du réversible dépendent très

peu des paramètres P et ε pour $\varepsilon \leq 0.5$ (voir fig.IV.10(a)). Les effets de P et de ε sont en grande partie pris en compte par τ^{-1} (voir éq.IV.17). Par contre dans une représentation (ϕ, P) , les lignes de percolation dépendent fortement de ε tout comme les lignes de percolation obtenues en statique (voir fig.IV.10(b)).

Pour $\varepsilon = 0.1$ ou $\varepsilon = 0.5$, nos données de simulations ne s'ajustent pas aux données du modèle de Baxter qui correspond au cas $\varepsilon \rightarrow 0$. Par contre les données obtenues pour $\varepsilon = 0.1$ sont plus proches de la courbe à $\varepsilon \rightarrow 0$ que les données à $\varepsilon = 0.5$. Il faut aussi noter qu'aucune comparaison n'est possible avec le modèle de Baxter pour $\phi < 0.1$ où la ligne de percolation est erronée.

IV.6.2 Séparation de phase

Points de la courbe de séparation de phase

La courbe de séparation de phase peut être obtenue par 2 méthodes. La première est réalisée en partant d'une fraction volumique ϕ et en augmentant progressivement l'attractivité τ^{-1} . A partir d'une valeur de τ^{-1} , on constate visuellement ou par l'analyse de différents paramètres une séparation de phase (fig.IV.12(a)). La seconde méthode s'effectue à un ϕ fixé et à des τ^{-1} plus importants pour être sur de séparer en 2 phases. Pour chaque valeur de τ^{-1} , on calcule la densité dans les 2 phases : la phase peu dense, ϕ_{gaz} , et la phase dense, ϕ_{dense} (fig.IV.12(b)).

Au cours de la cinétique, on peut suivre différents paramètres révélateurs de la séparation de phase : la connectivité moyenne $\langle z \rangle$, les fractions $F(z)$ de sphères connectées à z autres sphères. La seconde méthode permet de calculer ϕ_{gaz} et ϕ_{dense} à partir de l'analyse de la distribution des amas $N(m)$ et par une technique basée sur l'étude du profil des concentrations dans de petites boites à l'intérieur de la boite de simulation.

Analyse visuelle

L'analyse de la séparation de phase par l'intermédiaire des images obtenues est une méthode très pratique aux faibles fractions volumiques. Un exemple est présenté sur la fig.IV.13 pour $\phi = 0.02$ et $\varepsilon = 0.5$ pour différents τ^{-1} à $t = 10^4$. Pour $\tau^{-1} = 14$, on ne décèle aucune séparation de phase. Pour $\tau^{-1} = 16$, une zone dense semble apparaître mais celle ci reste encore assez faible. Pour $\tau^{-1} = 18$ et $\tau^{-1} = 20$, plusieurs zones denses apparaissent clairement. Proche de la binodale ($\tau^{-1} = 16$), la séparation de phase devient difficile à observer avec cette technique. Il faut aussi préciser que l'analyse visuelle donne de bons résultats aux faibles concentrations mais devient beaucoup plus difficile aux fortes concentrations où l'encombrement du système gêne fortement l'analyse.

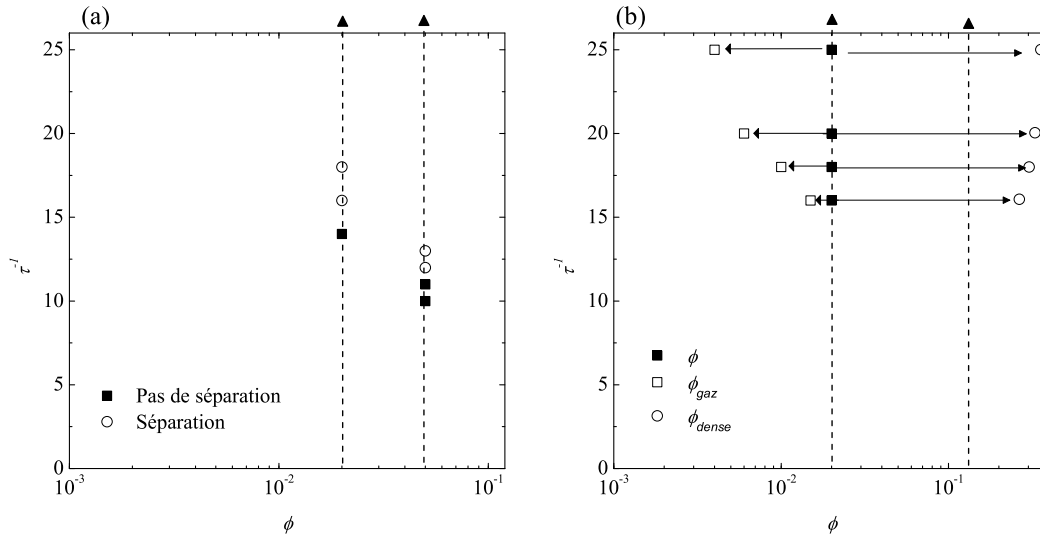


FIG. IV.12: Les 2 méthodes utilisées pour obtenir la courbe séparation de phase. (a) On débute avec des valeurs de τ^{-1} assez faibles et on franchit la courbe de séparation. (b) En travaillant à différents τ^{-1} assez grands, on calcule la phase gaz et la phase dense.

Connectivité moyenne $\langle z \rangle$

Pour les faibles fractions volumiques, l'évolution de la connectivité moyenne $\langle z \rangle$ en fonction du temps est une méthode facile à utiliser pour observer une séparation de phase. Un exemple est présenté pour $\phi = 0.02$ sur la fig.IV.14 pour différents τ^{-1} . A cette fraction volumique, lorsqu'il n'y a pas de séparation de phase, $\langle z \rangle$ de l'agrégation réversible reste toujours inférieure à $\langle z \rangle$ du processus DLCA pour la même valeur de ε . Lorsque le système sépare en 2 phases, la densification entraîne une augmentation de $\langle z \rangle$. Proche de la binodale on constate une augmentation de $\langle z \rangle$ mais celle ci reste très faible (voir $\tau^{-1} = 16$). Par contre dès que l'on augmente τ^{-1} , $\langle z \rangle$ augmente beaucoup rapidement et devient alors très supérieure à la connectivité moyenne obtenue pour un processus DLCA. A l'intérieur de la binodale, les zones denses formées entraînent une forte augmentation de $\langle z \rangle$.

Fractions $F(z)$

La densification observée sur l'augmentation de $\langle z \rangle$ peut être analysée plus en détails en suivant l'évolution des fractions $F(z)$ de sphères connectées à z autres sphères (cette opération est réalisée sur l'ensemble des sphères). La séparation de phase entraîne l'augmentation des fractions d'ordres supérieurs ($z > 3$, $F(4)$, $F(5)$..) tandis qu'en l'absence de séparation de phase les fractions fortement connectées plafonnent et les fractions très

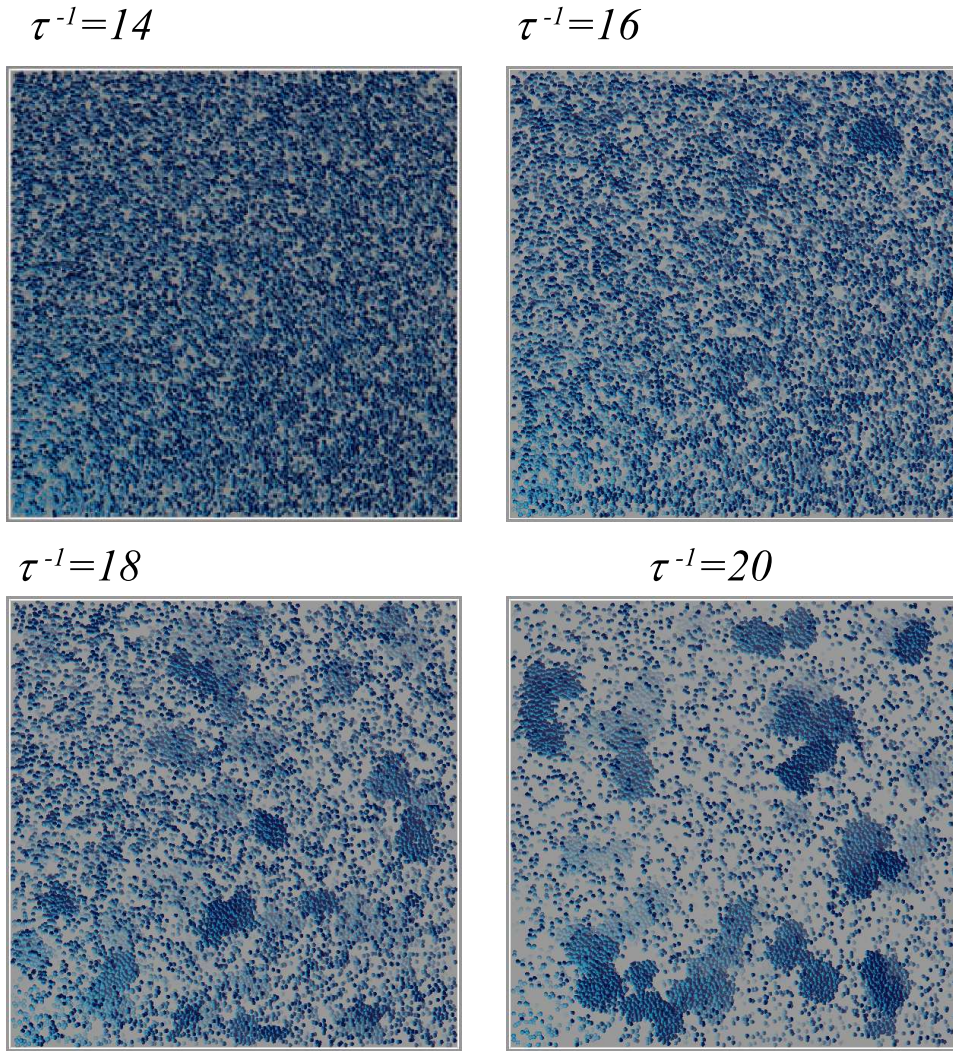


FIG. IV.13: Séparation de phases à $\phi = 0.02$ ($L = 100$) et $t = 10^4$ pour différentes valeurs de τ^{-1} .

fortement connectées n'apparaissent pas (voir fig.IV.15 et fig.IV.16).

Pour $\tau^{-1} = 14$ aucune densification n'est observée, que ce soit sur la connectivité moyenne qui se stabilise à $\langle z \rangle \simeq 1$ ou sur les fractions $F(5)$ à $F(8)$ qui présentent une stabilisation très rapide au cours de la cinétique à des valeurs très faibles (respectivement 10^{-5} et 10^{-6}). Il n'y a pas de séparation de phase à cette valeur de τ^{-1} et l'image du système à $t = 10^4$ ne montre effectivement l'apparition d'aucune zone dense contrairement aux valeurs τ^{-1} plus importantes.

Pour les fortes fractions volumiques, l'analyse par ces différentes méthodes (visuelle, $F(z)$ et $\langle z \rangle$) devient moins évidente. Pour $\phi = 0.2$ par exemple (voir fig.IV.17), l'analyse des fractions $F(z)$ ne donnent pas d'aussi bon résultats que pour $\phi = 0.02$ où la séparation de phase apparaissait clairement sur les fractions $F(5)$ à $F(8)$. La fraction $F(9)$ à $\phi = 0.2$

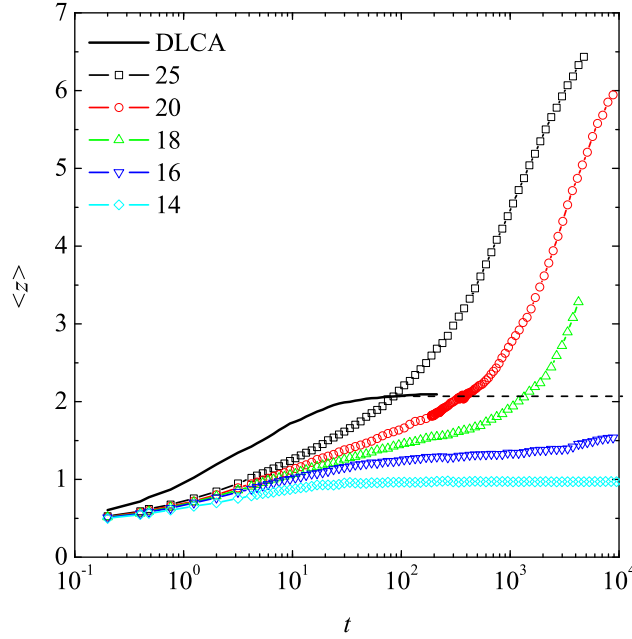


FIG. IV.14: Système à $\phi = 0.02$ ($L = 100$) $\varepsilon = 0.5$ (a) Evolution en temps de la connectivité moyenne $\langle z \rangle$ pour différentes valeurs de τ^{-1} indiquées sur la figure.

semble indiquer une séparation de phase pour $10 < \tau^{-1} < 12$ mais cette méthode laisse encore un doute sur la pertinence de $\tau_{separation}^{-1}$. Pour contourner cette difficulté aux fortes fractions volumiques, il est préférable d'appliquer une seconde méthode en utilisant une fraction volumique fixée suffisamment faible, par exemple $\phi = 0.02$ ou $\phi = 0.05$ et travailler à $\tau^{-1} \gg \tau_{separation}^{-1}$.

Distribution des masses

Une autre façon d'étudier la séparation de phase est donnée par l'analyse de la distribution $N(m)$ des amas de masse m . Un exemple à $\phi = 0.02$, $\varepsilon = 0.5$ est présenté sur la fig.IV.18 pour différents τ^{-1} . Lorsqu'il y a séparation de phase, la distribution $N(m)$ devient binodale, avec d'un côté une distribution d'agrégats de petites masses (la phase gaz) et de l'autre, des agrégats de grandes masses. Cette étude de la distribution $N(m)$ doit être couplée avec une étude de D_{max} afin de ne pas confondre le gel avec les grandes masses de la distribution. Pour les fractions volumiques telles que $\tau_{perco}^{-1} < \tau^{-1} < \tau_{separation}^{-1}$, il y a une coupure dans la distribution, même en l'absence de séparation de phase. L'étude de $N(m)$ permet de calculer la densité de la phase peu dense (ϕ_{gaz}) en coupant la distribution avant les grandes masses et en utilisant $\phi_{gaz} = \pi/6 \cdot \sum (m \cdot N(m)) / L^3$ et en négligeant le volume occupé par la phase dense. Cette méthode est essentiellement utilisable pour $\tau^{-1} \gg \tau_{separation}^{-1}$. Proche de la binodale, la coupure de $N(m)$ est moins marquée et la séparation de phase est très lente (exemple pour $\tau^{-1} = 16$ sur la fig.IV.18).

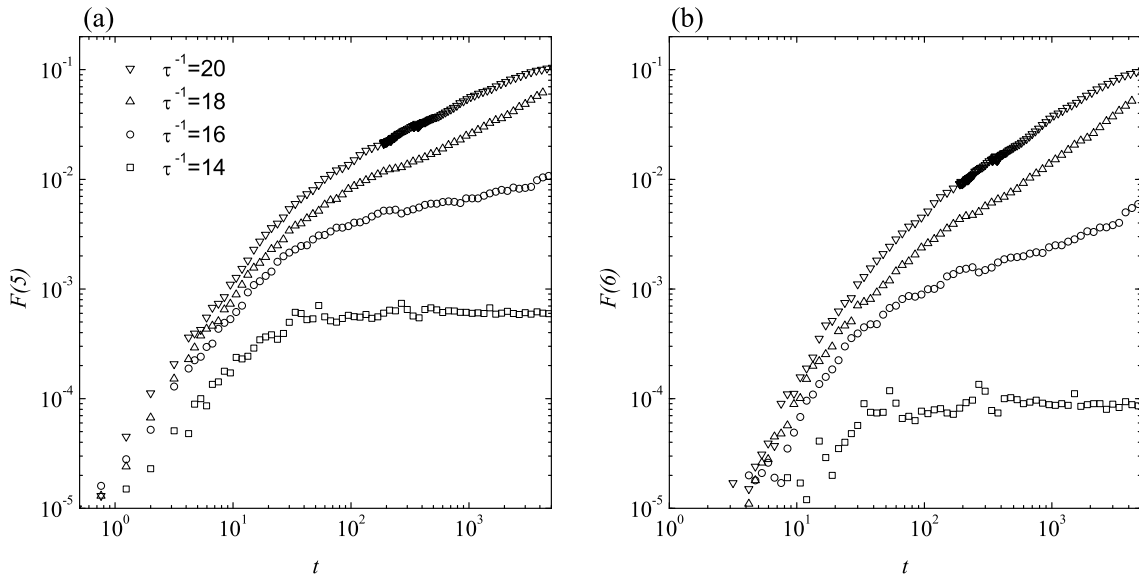


FIG. IV.15: $\phi = 0.02$, $L = 100$, $\varepsilon = 0.5$. Evolution en temps des fractions (a) $F(5)$, (b) $F(6)$ pour différents τ^{-1} indiqués sur la fig.(a).

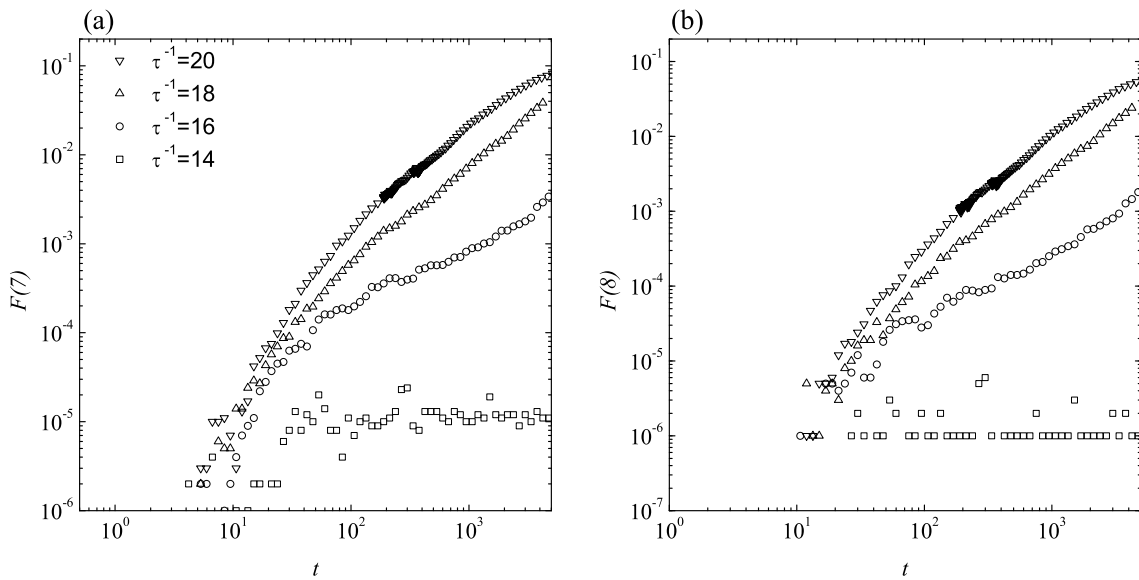


FIG. IV.16: $\phi = 0.02$, $L = 100$, $\varepsilon = 0.5$. Evolution en temps des fractions (a) $F(7)$, (b) $F(8)$ pour différents τ^{-1} indiqués sur la fig.(a).

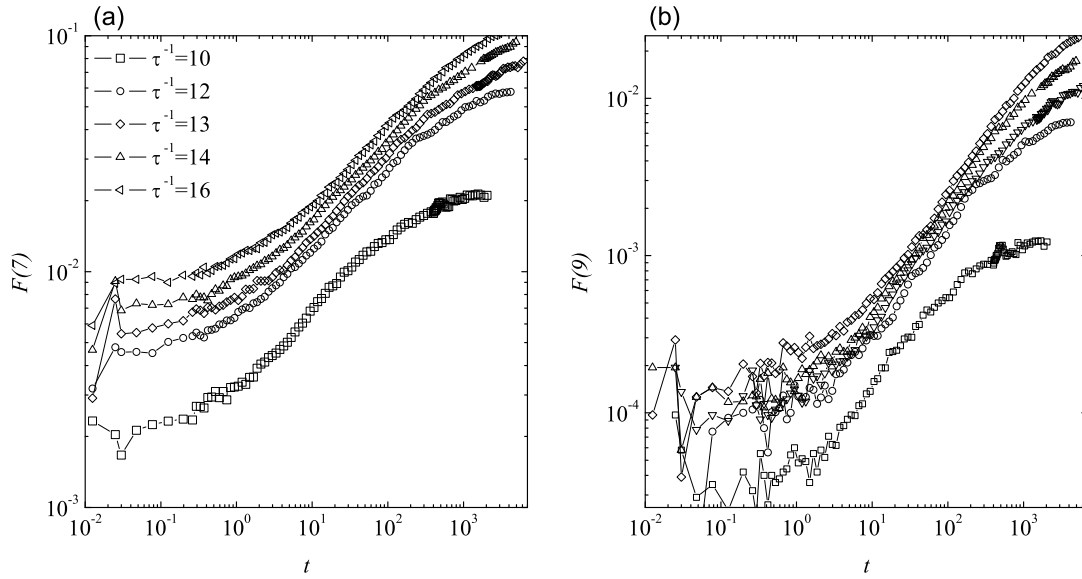


FIG. IV.17: $\phi = 0.2$, $\varepsilon = 0.5$. Evolution en temps des fractions $F(7)$ et $F(9)$ pour différents τ^{-1} indiqués sur la figure (a).

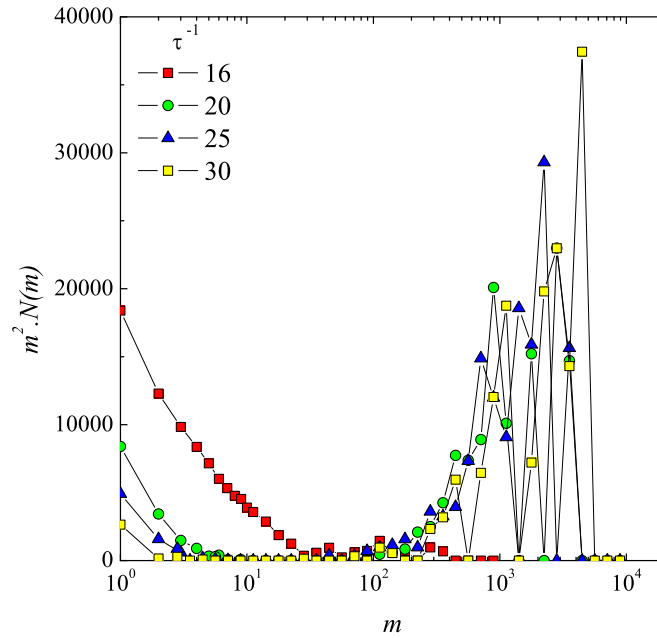


FIG. IV.18: Distribution du nombre d'amas $N(m)$ de masse m pour $\phi = 0.02$, $L = 100$ et différents τ^{-1} indiqués sur la figure.

Profils de concentration

Prenons l'exemple des $\phi = 0.02$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 20$ pour illustrer cette méthode. On déplace un petit cube de taille l^3 à l'intérieur de la boîte de simulation de taille L^3 . En diminuant l et en déplaçant aléatoirement la boîte l^3 , on tombe sur les différentes zones du système (voir fig.IV.19). Un exemple des points obtenus avec cette méthode est donné sur le diagramme de phase de la fig.IV.20.

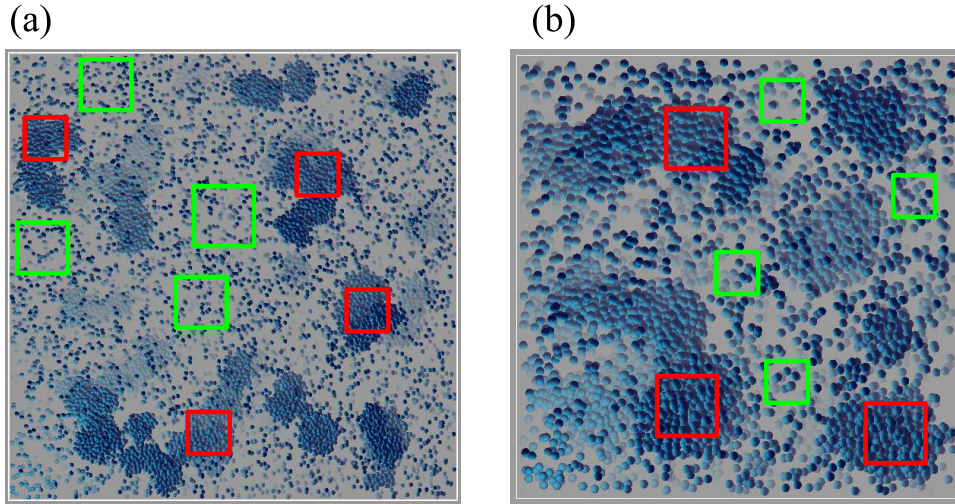


FIG. IV.19: Principe du calcul de ϕ_{gaz} (en vert) et ϕ_{dense} (en rouge) en utilisant une boîte de taille l . (a) $L = 200$, $\phi = 0.02$, $\tau^{-1} = 20$. (b) $L = 50$, $\phi = 0.05$, $\tau^{-1} = 16$.

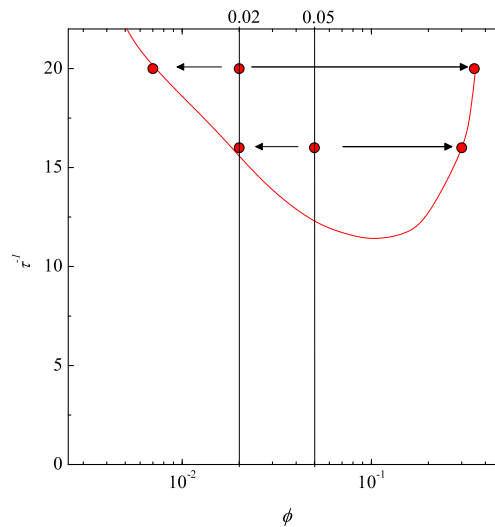


FIG. IV.20: Points de la binodale obtenus par le calcul de ϕ_{gaz} et ϕ_{dense} à partir de $\phi = 0.05$, $\tau^{-1} = 16$ et $\phi = 0.02$, $\tau^{-1} = 20$ pour $\varepsilon = 0.5$.

On retrouve les valeurs de ϕ_{gaz} calculées précédemment (analyse de $F(z)$ à $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.05$ pour différents τ^{-1}), mais on a aussi accès à ϕ_{dense} avec cette méthode.

Diagramme de phase

Le diagramme de phase est présenté sur la fig.IV.21. Les courbes de séparation de phase obtenues pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ sont comparées aux résultats de Elliot [77] à $\varepsilon = 0.25$ et $\varepsilon = 0.5$.

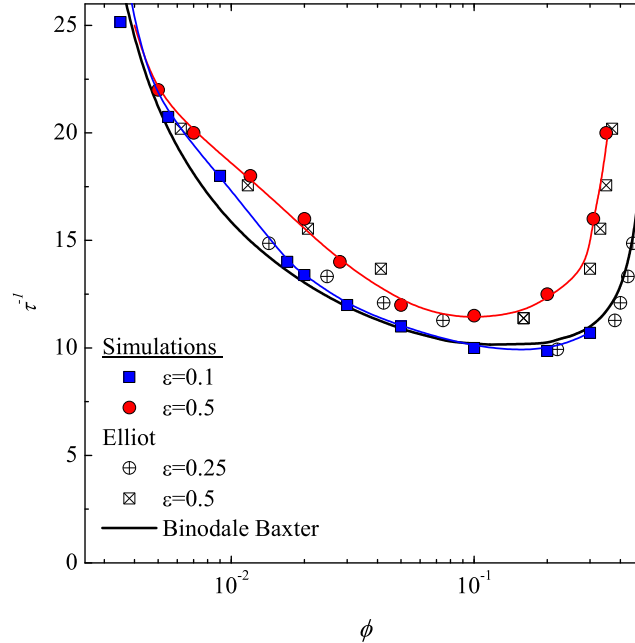


FIG. IV.21: Diagramme de séparation de phase obtenu pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ et comparé aux résultats de Elliot [77] ($\varepsilon = 0.5$ et $\varepsilon = 0.25$).

La courbe de séparation de phase obtenue pour $\varepsilon = 0.5$ est très proche de celle obtenue par Elliot [77] pour la même valeur de ε . Pour $\varepsilon = 0.5$, Elliot trouve un point critique à $\phi = 0.16$ et $\tau^{-1} = 11.38$. Nos résultats à $\varepsilon = 0.1$ et les résultats de Elliot pour $\varepsilon = 0.25$ sont très proches de la binodale de Baxter ($\varepsilon \rightarrow 0$). Il n'y a pas ou très peu d'effet de ε pour $\varepsilon \leq 0.25$ sur la binodale dans une représentation (τ^{-1}, ϕ) . Par contre pour $\varepsilon = 0.5$, le domaine de séparation de phase diminue. Pour un ϕ fixé il faut augmenter l'adhésivité τ^{-1} pour obtenir une séparation de phase par rapport à $\varepsilon = 0.1$ ou $\varepsilon = 0.25$.

Gels temporaires et gels permanents

Jusqu'à présent nous avons uniquement considéré le phénomène de percolation avec l'étude de l'apparition d'un gel au cours de la cinétique détecté par l'intermédiaire de V_{cum} et D_{max} . Durant le processus d'agrégation et en fonction de l'attractivité τ^{-1} , la restructuration peut entraîner une séparation de phase. Suivant la valeur de τ^{-1} à un ϕ fixé, il faut distinguer les 2 types de gels qu'il est possible de former. Pour $\tau_{perco}^{-1} \leq \tau^{-1} < \tau_{separation}^{-1}$, les gels formés sont permanents et le système ne subit pas de séparation de phase. Les

gels peuvent aussi être temporaires lorsque $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$ et $\tau^{-1} \geq \tau_{separation}^{-1}$. C'est ce qui différencie les systèmes présentés précédemment à $\phi = 0.2$ et $\phi = 0.05$. Pour $\phi = 0.2$ et $\varepsilon = 0.5$, le seuil de percolation apparaît pour une attractivité plus faible que pour la séparation de phase : $\tau_{perco}^{-1} \simeq 3.7$ et $\tau_{separation}^{-1} \simeq 12$. Pour $3.7 < \tau^{-1} < 12$, les gels sont permanents. Par contre pour $\tau^{-1} > 12$, les gels deviennent temporaires et finissent par se casser au cours de la cinétique. Pour $\phi = 0.05$ et $\varepsilon = 0.5$, $\tau_{perco}^{-1} \simeq 14$ et $\tau_{separation}^{-1} \simeq 12$ et les gels seront uniquement temporaires.

Un exemple d'un système passant par la formation d'un gel temporaire est présenté sur la fig.IV.23 pour $\phi = 0.05$ et $\tau^{-1} = 16$. A $t \simeq 500$ le système, tout en se densifiant, forme un amas gel. Des amas viennent ensuite s'agréger au gel (voir gel en rouge à $t = 5000$ sur la fig.IV.23) et V_{cum} diminue après le premier maximum. Pour $t > 5000$, ce gel se casse et V_{cum} augmente à nouveau. Le système continue à se densifier pour $t > 10^4$ et cette densification fait diminuer V_{cum} de nouveau. On obtient 2 pics sur la courbe $V_{cum} = f(t)$ qui est présentée sur la fig.IV.22(a). La fig.IV.22(a) indique aussi l'évolution de la fraction gel $F(gel)$.

$F(gel)$ passe par un maximum à $t = 5000$ avant que le gel commence à perdre des amas entraînant l'augmentation de V_{cum} . Ensuite, par restructuration $F(gel)$ diminue et les amas qui ont quitté le gel entraînent l'augmentation de V_{cum} . La restructuration et la diminution de $F(gel)$ conduisent finalement à la disparition de l'amas gel : $F(gel) = 0$ pour $t > 10^4$. A titre de comparaison, les évolutions en temps de la fraction gel $F(gel)$ et de V_{cum} d'un système formant un gel permanent ($\phi = 0.2$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 4$) sont présentées sur la fig.IV.22(b). Pour $\phi = 0.2$, La fraction gel se stabilise à $F(gel) = 0.25$ sans jamais diminuer puisque le gel formé est permanent. De même, $V_{cum} = 2.5$ pour $t \rightarrow \infty$ et ne présente pas de second maximum.

Binodale et percolation

Nous obtenons finalement le diagramme de phase de la fig.IV.24 avec la courbe de séparation de phase et la ligne de percolation obtenu pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$. Les lignes de percolation traversent la binodale permettant de former des gels permanents ou temporaires. On retrouve un diagramme de phase de la forme du diagramme de phase obtenu par Gimel et al. (voir fig.IV.7).

Le modèle hors réseau permet de moduler la distance d'attractivité en jouant sur le paramètre ε et ainsi de comparer nos résultats à des systèmes réels dans lesquels la distance d'attractivité peut effectivement varier d'un système à l'autre. A titre d'illustration, nos résultats sont comparés sur la fig.IV.25 aux résultats expérimentaux obtenus pour des mélanges de POE bifonctionnel et monofonctionnel [7]. Dans ces systèmes, l'adhésivité est modulée en faisant varier la fraction relative de POE bifonctionnel et la température.

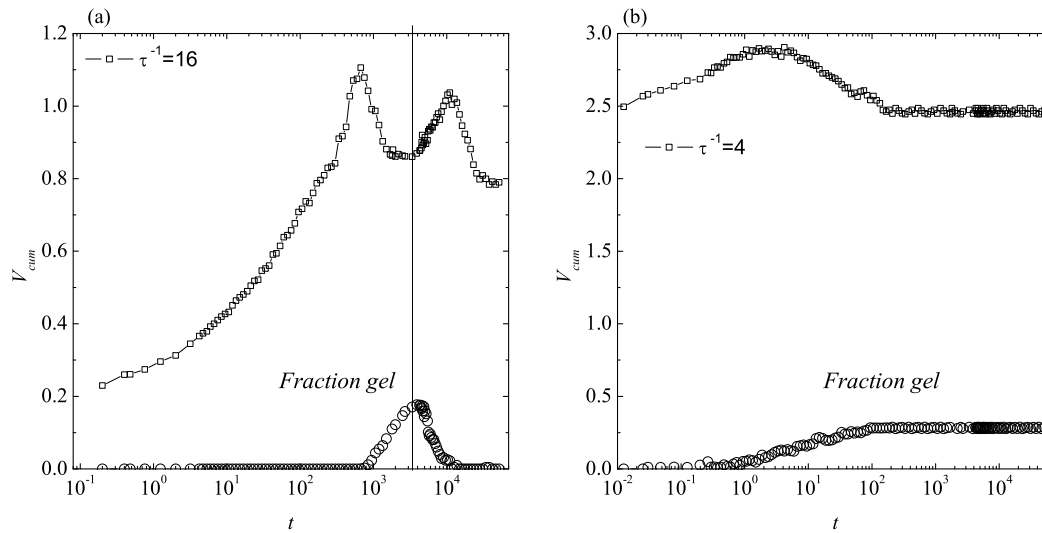


FIG. IV.22: Evolution en temps du volume cumulé et de la fraction gel $F(gel)$. (a) $\phi = 0.05$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 16$. Le système forme un gel temporaire. (b) $\phi = 0.2$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 4$. Le gel est permanent.

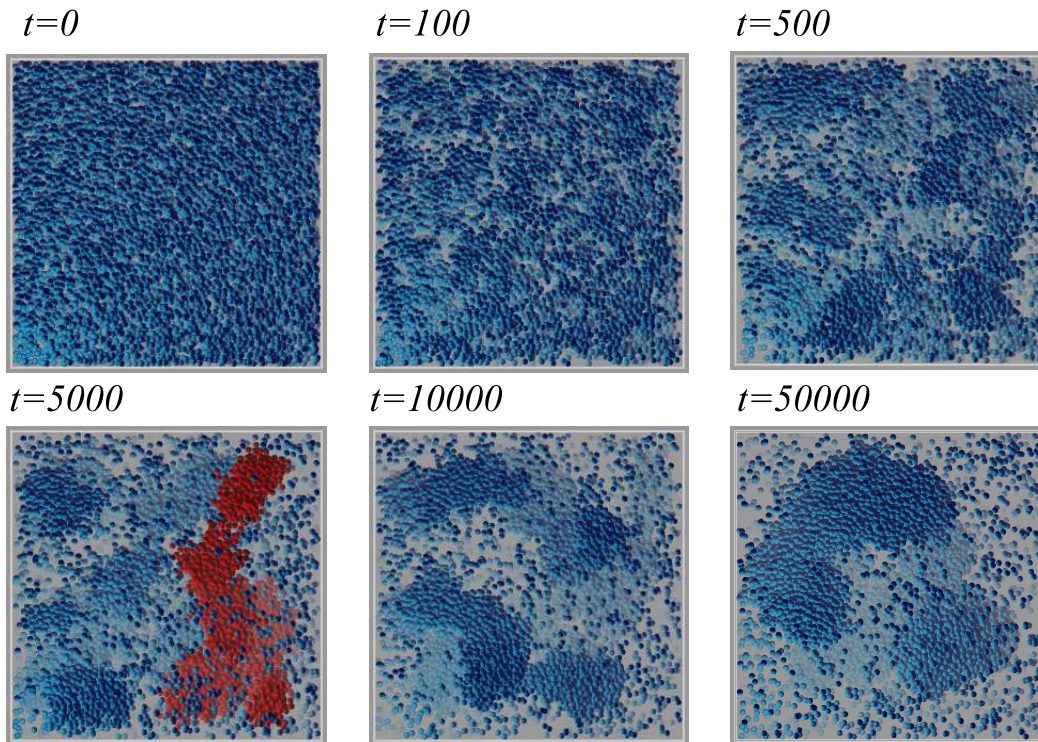


FIG. IV.23: Séparation de phase et percolation pour $\phi = 0.05$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 16$. L'amas gel (en rouge) correspond à $t = 5000$.

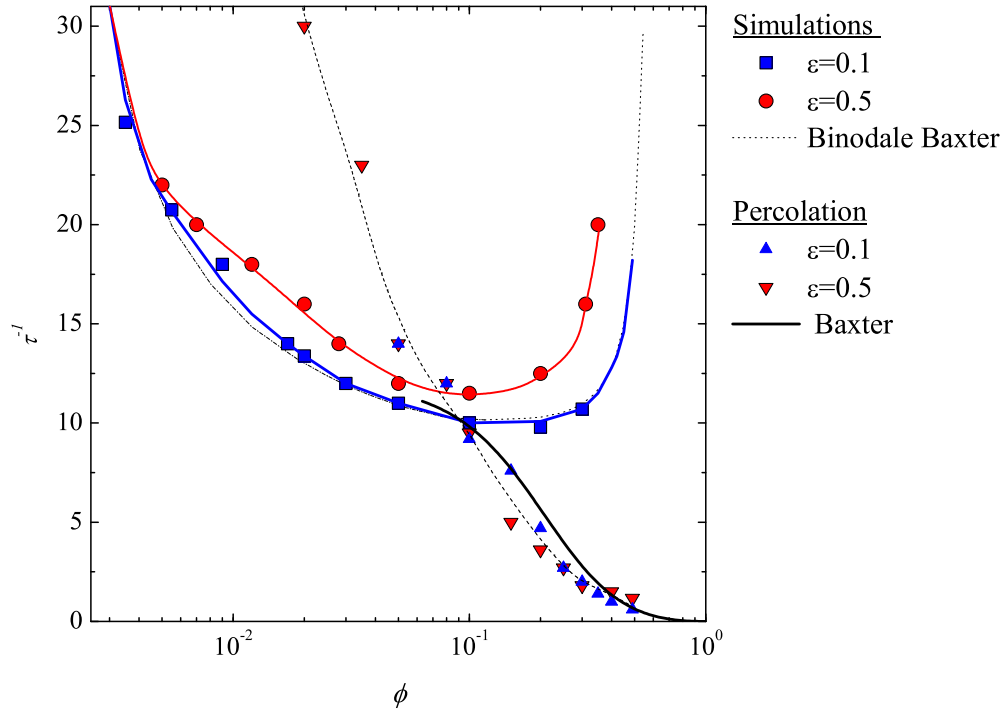


FIG. IV.24: Séparation de phase et ligne de percolation obtenues pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$.

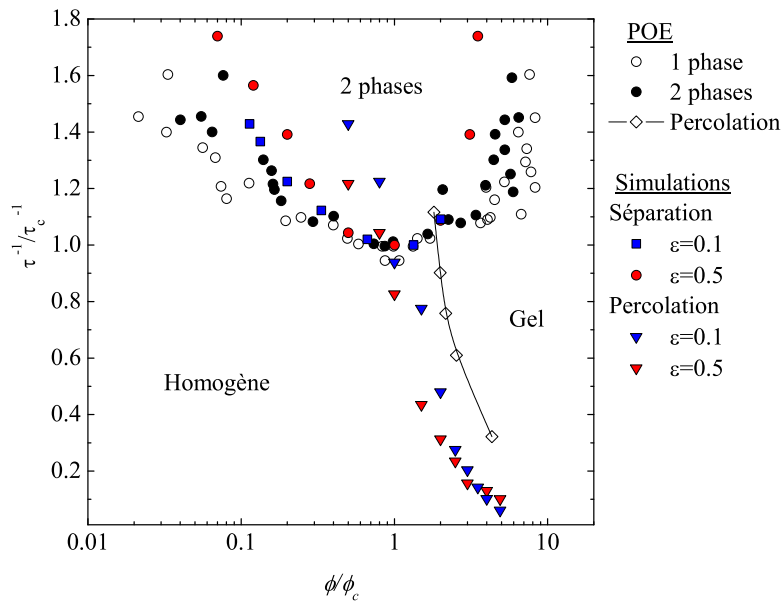


FIG. IV.25: Comparaison des résultats de simulation pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ avec les résultats obtenus sur des mélanges de POE bifonctionnel et monofonctionnel [7].

IV.7 Conclusion

La séparation de phase apparaît pour $\tau^{-1} \geq \tau_{separation}^{-1}$ et l'apparition d'un gel pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$. Pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$, notre modèle de simulation a permis d'observer clairement l'apparition des zones denses et peu denses dans le domaine biphasique.

La ligne de percolation pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ se trouve à la fois dans le domaine monophasique et biphasique. Dans le domaine biphasique, il est possible de former des gels pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$ mais ces gels sont temporaires et la séparation de phase entraîne finalement la cassure du gel. La densification a pu être étudiée par l'analyse de différents paramètres comme la fraction $F(z)$ de sphères connectées à $\langle z \rangle$ autres sphères ou par l'analyse directe des images 3D des systèmes. La séparation de phase s'observe clairement sur les images des systèmes dans le cas des faibles fractions volumiques comme par exemple $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.05$. Pour ces valeurs de ϕ , la séparation de phase peut apparaître pour des valeurs de $\tau_{separation}^{-1}$ plus petites que τ_{perco}^{-1} et la faible densité en sphères permet une bonne observation de l'apparition des zones denses. Pour les fractions volumiques plus importantes, il devient beaucoup plus difficile d'observer la séparation de phase du fait de la forte densité en sphères et la séparation de phase apparaît à des temps très longs.

Dans le domaine monophasique, pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$, l'équilibre correspond à une distribution d'amas de taille finie plus un amas gel permanent. Pour $\tau^{-1} < \tau_{perco}^{-1}$, on obtient une distribution d'amas de taille finie uniquement.

Conclusion

L'algorithme développé permet de mimer les processus d'agrégation réversible ou irréversible de petites particules sphériques et de décrire les divers phénomènes qu'elles subissent : gélification, séparation de phase. La première étape consiste à distribuer N_0 sphères dures et à les animer d'un mouvement brownien de taille s . Une étude systématique des effets du pas brownien s permet d'obtenir les équilibres thermodynamiques sur une large gamme de fractions volumiques. Quelle que soit la méthode de placement initial des sphères dans la boîte de simulation, il est nécessaire d'adapter s pour chaque fraction volumique ϕ . s doit alors vérifier $s < \Delta_e - 1$ et Δ_e dépend de ϕ [26–29]. L'analyse des systèmes obtenus à travers les fonctions de corrélation $g(r)$, les facteurs de structure statique $S(q)$ et la valeur de $\Delta_e - 1$ nous a permis de vérifier que ces systèmes sont bien à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre de sphères dures browniennes est le point de départ ($t = 0$) pour les simulations des phénomènes d'agrégation irréversible ou réversible.

En utilisant les équilibres de sphères dures obtenus, nous avons étudié la percolation statique d'une assemblée de sphères en ajoutant un paramètre géométrique permettant de jouer sur la distance d'interaction. On crée une couronne sphérique d'épaisseur $\varepsilon/2$ entourant chaque sphère et on utilise une probabilité p_b de faire un lien entre sphère proches voisines dont la distance est inférieure à $d_0(1 + \varepsilon)$. Dans ce modèle, la percolation est une fonction de la fraction volumique ϕ , de ε et de p_b . Sur toute la gamme de ϕ et de ε étudiée, nous avons montré que la percolation est parfaitement décrite en utilisant la définition de la fraction volumique effective ϕ_e [47]. ϕ_e est simplement le volume complémentaire de la porosité.

L'agrégation limitée par la diffusion (DLCA) a été étudiée en détails. Pour cela, le paramètre ε définit la distance d'attractivité entre les sphères et la formation des amas est réalisée par l'intermédiaire d'une probabilité $\alpha = 1$ de faire un lien lors d'un choc pour des sphères dont les distances centre à centre sont inférieures à $d_0(1 + \varepsilon)$. Cette modélisation permet de parfaitement cerner les effets des différents paramètres de la simulation : taille de boîte L^3 , taille s du pas élémentaire, distance d'attractivité ε .

Nous avons étudié à la fois la cinétique et les structures des amas formés tout au long du processus d'agrégation pour une distance d'attractivité $\varepsilon = 10^{-6}$. La transition entre le régime de floculation et le régime de percolation est définie par une masse de coupure,

m_c et un rayon de coupure R_c . Une simple relation donne pour chaque fraction volumique ϕ la valeur du couple (m_c, R_c) : $m_c \propto C^{d_f/(d_f-3)}$ et $m_c = 5.7 \cdot R_c^{1.8}$. L'analyse des fonctions de corrélation $g(r)$, des facteurs de structures $S(q)$ et de la connectivité donnent des informations sur la structure des amas formés durant la cinétique d'agrégation et sur la structure des gels. La dimension fractale d_f du gel final ne dépend pas de ϕ lorsque $\phi \rightarrow 0$ ($\phi \leq 0.02$). Pour $\phi \gg 0.02$, ξ diminue et l'encombrement du système rend difficile l'utilisation de la notion de dimension fractale pour les fortes fractions volumiques. La simulation hors réseau permet une étude précise sur l'agencement des particules à toutes les échelles spatiales, notamment aux petites échelles (jusqu'à r_0 , le rayon des sphères) qui ne peuvent être étudiées par des simulations sur réseau.

La réversibilité est introduite dans la simulation par l'intermédiaire d'une seconde probabilité β qui donne la possibilité aux liens formés avec une probabilité $P = \alpha/(\alpha + \beta)$ de se casser avec une probabilité $(1 - P)$. Les couples (α, β) et l'utilisation d'une distance d'attractivité $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ aboutissent à la construction d'un diagramme de phase dans une représentation (ϕ, τ^{-1}) , avec τ^{-1} le paramètre d'adhésivité. τ^{-1} tient compte à la fois de la distance d'attractivité ε et de P .

La séparation de phase apparaît pour $\tau^{-1} \geq \tau_{separation}^{-1}$ et l'apparition d'un gel pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$. Pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$, notre modèle de simulation a permis de retrouver les différentes zones du diagramme de phase avec la zone monophasique et la zone biphasique. La ligne de percolation pour $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ se trouve à la fois dans le domaine monophasique et biphasique et indique qu'il est possible de former des gels permanents ou temporaires durant la cinétique d'agrégation.

Dans le domaine biphasique et pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$, les gels sont temporaires et la séparation de phase entraîne finalement la cassure du gel. Dans le domaine monophasique, pour $\tau^{-1} \geq \tau_{perco}^{-1}$, l'équilibre correspond à une distribution d'amas de taille fini plus un amas gel permanent. Pour $\tau^{-1} < \tau_{perco}^{-1}$, on obtient une distribution d'amas de taille fini uniquement.

Avec l'algorithme dans son état actuel, il reste un grand nombre de grandeurs à étudier. Dans le domaine monophasique, on peut se demander s'il existe une transition universelle (à l'image de la transition dans le modèle DLCA) vers la percolation. Pour répondre à cette question, le programme donne la possibilité d'analyser tout au long de la cinétique, les masses, les rayons, les structures par l'intermédiaire de $g(r)$, de $S(q)$ ou encore de $F(z)$. On peut aussi s'interroger sur la dimension fractale pour les amas réversibles. Dans le domaine biphasique, il serait intéressant d'étudier précisément les structures formées dans les 2 phases. La encore, l'algorithme est opérationnel et tous les outils sont disponibles en sortie de programme.

En modifiant certains paramètres du programme informatique, il est tout à fait envisageable d'étudier d'autres comportements. On pourrait par exemple créer une ou plusieurs

parois adhésives et étudier le comportements de phénomènes irréversibles ou réversibles dans cette nouvelle situation. La modification du mouvement (le coefficient de diffusion $D(m)$ des amas, la taille s du pas de déplacement, le champ de vecteurs) permettrait par exemple d'avoir d'autres types d'agrégation (ballistique en irréversible ou réversible) ou encore de mimer tous ces phénomènes en y ajoutant un phénomène de sédimentation.

A

Influence des paramètres s , ε et L

Sommaire

A.1	Introduction	104
A.2	Modèle DLCA à $\varepsilon \rightarrow 0$: influence de s	104
A.2.1	Cinétique	104
A.2.2	Structure	106
A.3	Modèle DLCA : influence de ε	111
A.4	Modèle DLCA : influence de L	112
A.4.1	Conclusion	113
A.5	Modèle réversible : influence de s	114

A.1 Introduction

Dans le cas d'une distribution aléatoire de sphères dures sans interaction, le mouvement brownien mimé par le paramètre s doit vérifier $s < \Delta_e - 1$. Cette condition permet d'effectuer des pas suffisamment petits pour rester dans un régime brownien et permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une agrégation irréversible, le paramètre s apparaît aussi comme un paramètre clé de la simulation.

L'étude DLCA du Chapitre III est faite à $\varepsilon = 10^{-6}$ avec des mouvements vérifiant pour chaque ϕ : $s < \Delta_e - 1$. Ce chapitre présente l'influence de s sur la cinétique et la structure des amas formés à ϕ fixé dans le cas de ce processus DLCA. Nous verrons aussi l'influence de ε sur le processus d'agrégation dans le cas où ε ne tend plus vers 0.

A.2 Modèle DLCA à $\varepsilon \rightarrow 0$: influence de s

A.2.1 Cinétique

La fig.A.1(a) présente l'évolution du degré d'agrégation moyen en poids m_w en fonction du temps pour $\phi = 0.4$ à différents s . Le temps de gel a été obtenu en utilisant le maximum du volume cumulé pour chaque valeur de s . Pour toutes les valeurs de s , m_w augmente en fonction du temps d'agrégation et diverge au point de gel (fig.A.1(a)). Pour les faibles valeurs de s ($s \leq 0.01$), l'évolution en temps de m_w devient indépendante de s et les temps de gel obtenus sont identiques. Pour $s > 0.01$ ($s = 0.1$ et $s = 1$), m_w devient une fonction de s et les temps de gel obtenus augmentent avec s .

La fig.A.1(b) donne une représentation des données de la fig.A.1(a) après normalisation du temps en t/t_g . Pour $\phi = 0.4$, la distance moyenne au premier voisin $\Delta_e - 1$ d'un ensemble de sphères dures sans interaction est $\Delta_e - 1 = 0.025$ (voir Chapitre I). Pour $s < \Delta_e - 1$, les mouvements effectués durant l'agrégation irréversible sont browniens et quelle que soit la valeur de s dans cette gamme, s ne modifie pas la cinétique. Entre 2 chocs, la distance parcourue est $\langle R^2 \rangle \propto t_{sim} s^2 = t$ avec t_{sim} , le nombre de pas de simulation nécessaire. Il faut alors plus de pas de simulation pour arriver au choc lorsque s diminue mais en temps physique le processus est identique. Pour $s > \Delta_e - 1$, les chocs sont gouvernés par t_{sim} et la normalisation en temps physique n'est plus valable. Par exemple, à $\phi = 0.4$ et $s = 1$, le temps de gel apparaît à $t_g = 40$. Il a donc fallu 40 pas de simulation pour former le gel. A $s = 0.1$, $t_g = 0.4$ et on obtient le même nombre de pas de simulation que pour $s = 1$.

L'influence de s sur les temps de gel t_g est présenté sur la fig.A.2 pour différents ϕ . t_g n'est pas influencé par s pour les faibles valeurs de s (valeurs aux différents plateau sur la fig.A.2(a)) mais t_g augmente lorsque s devient important. Aux fortes fractions volumiques

ϕ , cette transition apparaît pour des plus faibles valeurs de s . Encore une fois, L'effet de s sur t_g peut se comprendre en comparant s avec la distance moyenne au premier voisin (Δ_e) d'une distribution aléatoire de sphères dures correspondant à l'équilibre thermodynamique. Torquato a obtenu une expression analytique de Δ_e en fonction de ϕ ajustant nos résultats de simulations (voir Chap I).

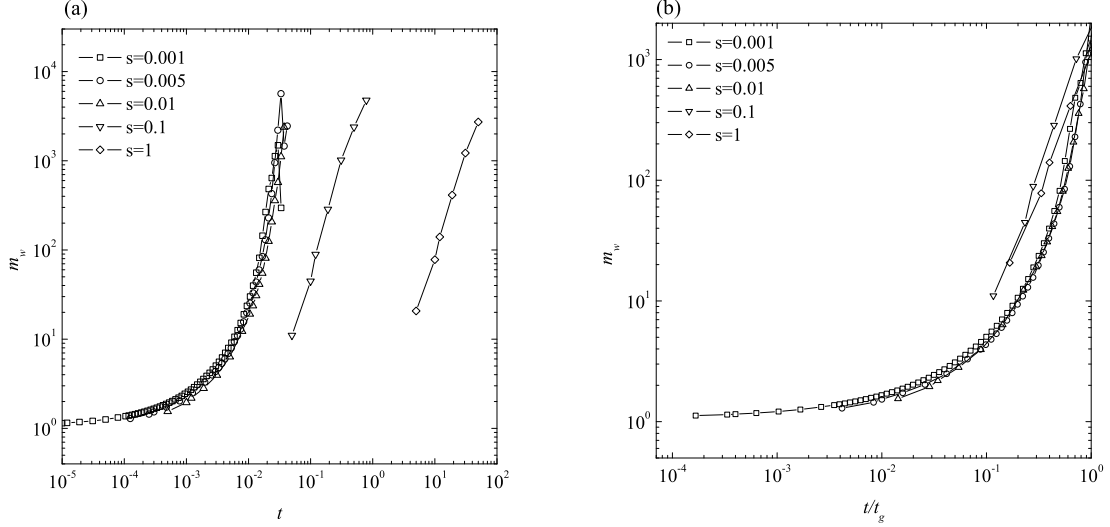


FIG. A.1: (a) Evolution en temps de m_w pour $\phi = 0.4$ ($\Delta_e - 1 = 0.025$). (b) après normalisation par t_g . Les différentes valeurs de s utilisées sont indiquées sur chaque figure.

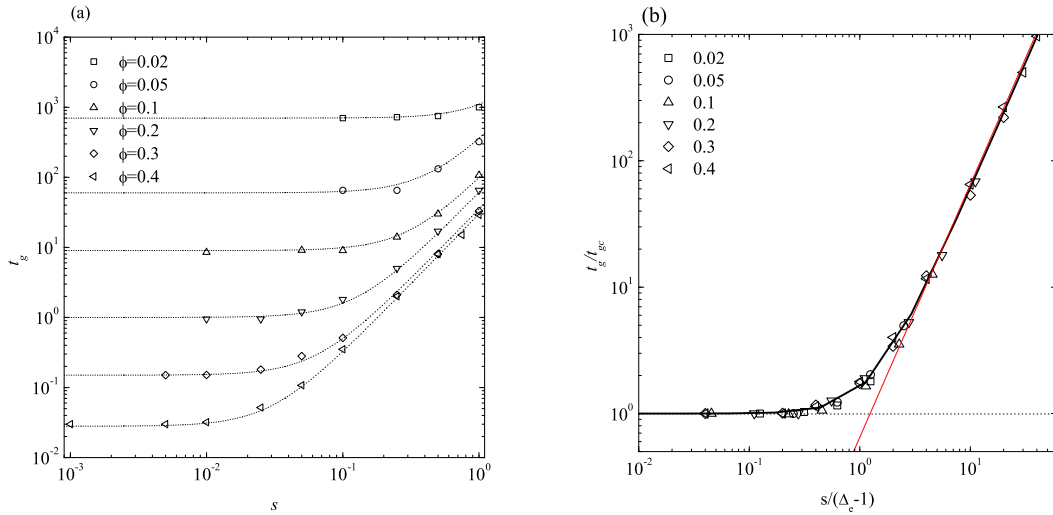


FIG. A.2: (a) Temps de gel obtenus pour différentes fractions volumiques indiquées sur la figure en fonction de s . (b) Normalisation des données $t_g/t_g(s \rightarrow 0)$ et $s/(\Delta_e - 1)$. La droite a une pente de 2.

Si les valeurs de t_g en fonction de s sont normalisées par la valeur de t_g à $s \rightarrow 0$ et s par $\Delta_e - 1$, on obtient une courbe maîtresse qui présente 2 régimes selon la valeur du

rapport $s/\Delta_e - 1$. D'un côté, si $s \ll \Delta_e - 1$, le temps de gel est indépendant de s parce que les particules réalisent toujours un mouvement diffusionnel entre les collisions. De l'autre, si $s \gg \Delta_e - 1$, chaque mouvement a une forte probabilité d'entraîner une collision et par conséquent d'être réajusté à une distance plus faible que s . Dans ce cas, le mouvement devient proche d'un mouvement de type balistique et donc $t = t_{sim}$. L'évolution du système ne dépend alors plus de s mais seulement du nombre de pas de simulation de telle sorte que $t_g(s) \propto t_g(0)s^2$.

La fig.A.2 montre que cette relation devient valide pour $s > 3(\Delta_e - 1)$ et on retrouve une pente de 2 dans ce domaine. L'indépendance du temps de gel t_g est retrouvée dans le domaine $s < 0.5(\Delta_e - 1)$. Comme Δ_e dépend de ϕ , la taille du pas élémentaire s à utiliser dépend elle aussi de ϕ . $\Delta_e \simeq 1$ pour $\phi = 0.01$ et l'utilisation de $s = 1$ influence t_g pour $\phi \gg 0.01$. Hasmy et al [58] ont réalisé des simulations DLCA en utilisant une taille de pas $s = 1$. Les temps de gel obtenus sont par conséquent modifiés par l'utilisation d'un pas de $s = 1$ pour les grandes valeurs de ϕ .

Sur la fig.A.3(a), l'indice de polydispersité I défini par le rapport m_w/m_n est présenté en fonction de t/t_g pour $\phi = 0.4$ et pour différents s . Théoriquement m_w/m_n diverge au point de gel mais dans le cas de simulation numérique réalisées dans des boites de taille finie, I passe par un maximum au point de gel. Pour une valeur fixée de t/t_g , l'indice de polydispersité diminue lorsque s augmente pour $s \gg \Delta_e - 1$ ($\Delta_e - 1 = 0.025$ pour $\phi = 0.4$). La fraction de monomères et d'oligomères diminue beaucoup plus rapidement en fonction de t/t_g lorsque $s \gg \Delta_e - 1$. On peut aussi constater cette diminution en suivant le nombre de monomères au cours du temps pour différents s (voir fig.A.3(a)). La vitesse de disparition des petits amas devient beaucoup plus rapide lorsque s augmente parce que la probabilité de collisions est plus importante par pas de simulation. Si $s \gg \Delta_e - 1$, les petits amas ont peu de chances de survivre après le point de gel (voir $s = 1$ et $s = 0.1$ sur la fig.fig.A.3(a)).

A.2.2 Structure

Transition floculation-percolation

L'étude de la section précédente démontre que t_g , et l'évolution en temps de m_w dépendent du rapport $s/(\Delta_e - 1)$. Nous nous intéressons maintenant aux effets de s sur la structure des amas formés au cours du processus d'agrégation : les effets sur la transition floculation-percolation, sur la distribution $N(m)$ des amas, sur la fonction de corrélation $g(r)$ et sur la connectivité.

Les effets de s sur la transition entre le régime de floculation et le régime de percolation et la relation entre m et R_g sont présentés sur la fig.A.4 pour $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.4$. La taille

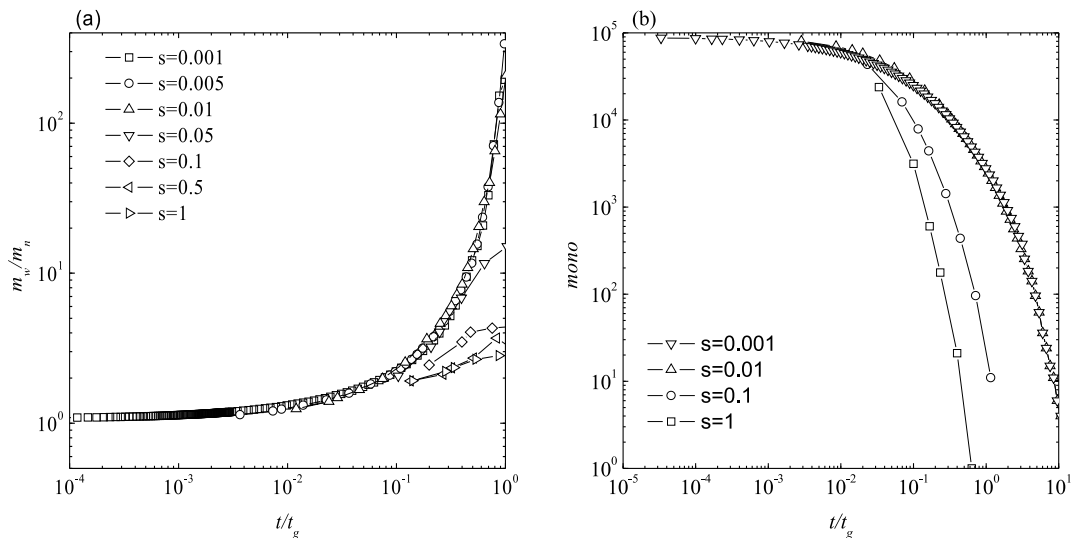


FIG. A.3: $\phi = 0.4$, $L = 50$, $\Delta_e - 1 = 0.025$. (a) Polydispersité $I = m_w/m_n$ en fonction de t/t_g à $\phi = 0.4$ pour différents s indiqués sur la figure. (b) Nombre de monomères en fonction de t/t_g pour différents s indiqués sur la figure.

des amas pour un même nombre d'agrégation m n'est pas modifiée indépendamment du fait que le mouvement soit balistique ($s \gg \Delta_e - 1$) ou diffusionnel ($s \ll \Delta_e - 1$). Cette constatation est valable pour différentes fractions volumiques ainsi que sur toute la gamme de s . Il n'est pas surprenant que la structure soit insensible aux détails du mouvement dans le régime de percolation où la structure est essentiellement déterminée par la position relative des amas les plus fortement enchevêtrés et non par leur mouvement. Par contre, les résultats dans le régime de floculation semblent en contradiction avec des résultats récents de simulations dans lesquels la dimension fractale des amas dilués formés par des mouvements balistiques ($d_f = 1.9$) est différente de celle trouvée en effectuant des mouvements browniens ($d_f = 1.8$). Cette contradiction peut s'expliquer par le fait que le comportement de type balistique correspond au cas des très faibles fractions volumiques pour lesquelles $\Delta_e - 1 \gg 1$ (à partir de $\phi = 0.01$) et s doit vérifier $s \gg \Delta_e - 1$. Dans nos simulations, aux très faibles ϕ , on se trouve toujours dans le domaine $s \ll \Delta_e - 1$ puisque la plus grande valeur de s que nous avons utilisée est $s = 1$. Par conséquent, pour $\phi \ll 0.01$ le mouvement reste brownien pour $s \leq 1$.

Fonctions de corrélation de paire

L'influence de s sur la fonction de corrélation de paire est présentée sur la fig.A.5 pour le gel final à 2 fractions volumiques $\phi = 0.005$ et $\phi = 0.1$. L'intensité du pic delta à $r = 1$ est proportionnel au nombre de liens par particule. L'effet de s se manifeste de façon importante aux faibles r proches de $r = 1$, c'est à dire dans la couche de dépletion des

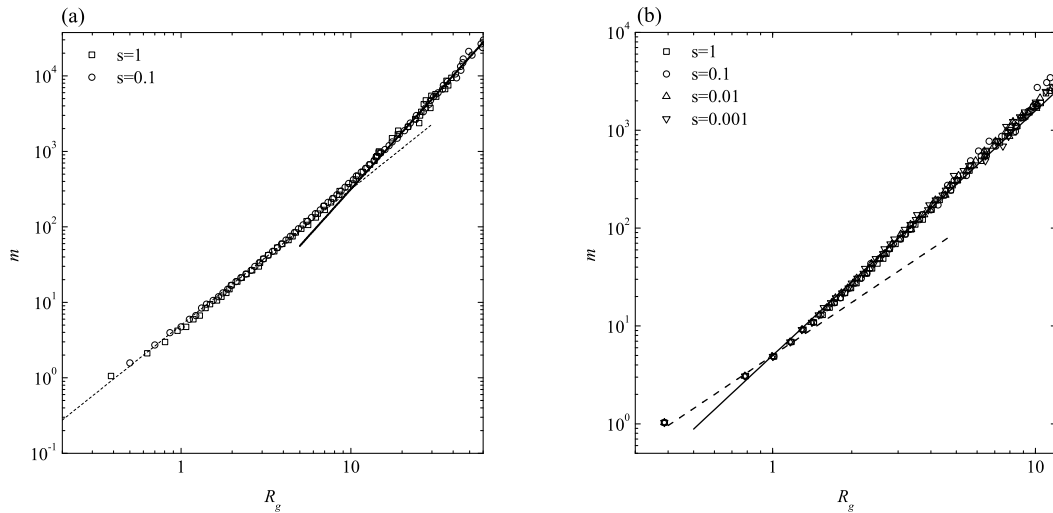


FIG. A.4: Degré d'agrégation moyen m en fonction du rayon de giration R_g pour (a) $\phi = 0.02$ et (b) $\phi = 0.4$. Les valeurs de s utilisées sont indiquées sur chaque figure.

particules proches de la surface d'une sphère donnée. L'influence de s sur cette couche de déplétion apparaît pour $r < r_0 + s$ avec r_0 le rayon des sphères. Le mouvement n'est plus diffusionnel pour des distances inférieures à s . L'effet sur la structure locale des amas ne dépend pas de ϕ mais dépend de la valeur absolue de s même pour $s \ll \Delta_e - 1$. Pour parvenir à une description correcte de la structure locale des amas formés dans le régime dilué, il faudrait utiliser des pas élémentaires très petits tels que $s \rightarrow 0$.

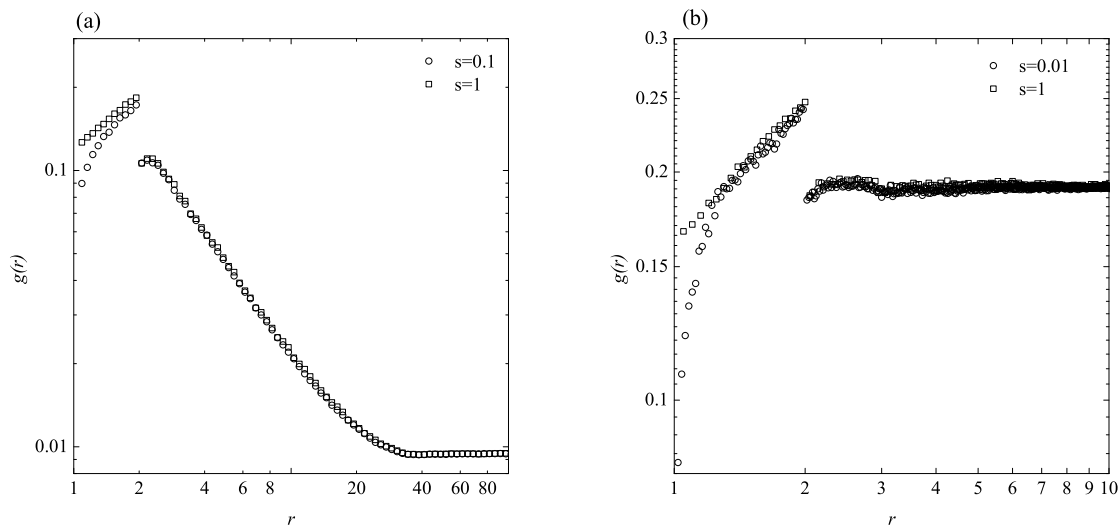


FIG. A.5: Fonctions de corrélation de paire pour (a) $\phi = 0.005$ et (b) $\phi = 0.1$ pour différents s indiqués sur la figure.

Lattuada a présenté récemment une description détaillée des amas formés par un processus DLCA ou RLCA [59] dans le régime dilué par simulations Monte Carlo avec $s = 1$.

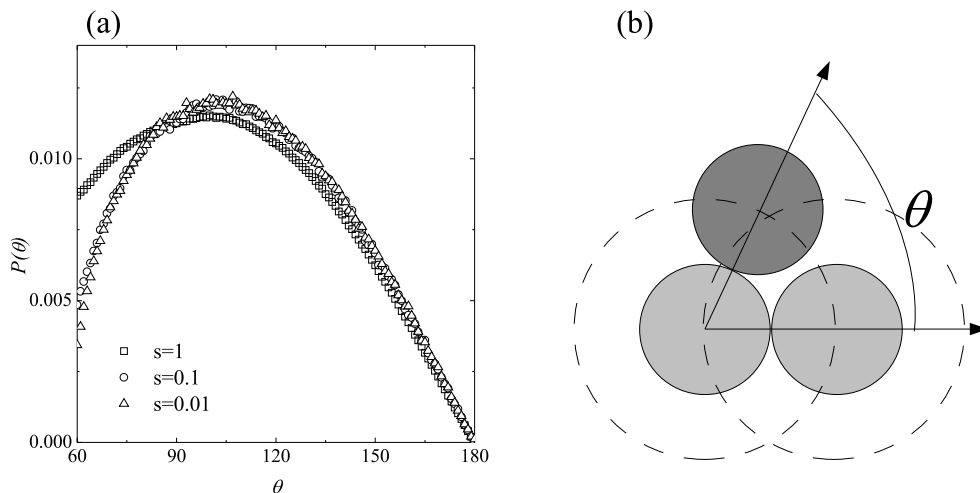


FIG. A.6: (a) Distribution des angles formés entre 3 sphères pour différentes valeurs de s indiquées sur la figure. (b) Dessins de l'angle formé entre les 3 sphères. Les 2 sphères en gris sont fixes et la sphère qui diffuse est en gris foncé. Les volumes exclus sont représentés en lignes hachurées.

Ils obtiennent une augmentation en loi de puissance de $g(r)$ pour r compris entre 1 et 2 et associent cette dépendance à la distribution des angles formés par l'agrégation de 3 sphères. Ces angles sont formés en plaçant 2 sphères immobiles et en laissant diffuser une troisième sphère (avec des pas de taille s) partant de l'infini. La diffusion va finir par amener cette sphère au contact des sphères immobiles et former un angle θ . Ces angles sont aussi influencés par s dans nos simulations (voir fig.A.6) et les résultats obtenus par Lattuada sont par conséquent modifiés par l'utilisation de $s = 1$ aux faibles distances. L'utilisation d'un grand pas de diffusion ($s = 1$ comparé à $s = 0.1$ et $s = 0.01$) permet de pénétrer plus facilement à l'intérieur des volumes exclus communs aux 2 sphères immobiles et explique l'augmentation de $P(\theta)$ aux faibles θ ($theta < 100$). Par contre, la position du minimum de $g(r)$ aux grands r obtenu par Hasmy et al. [58] n'est pas modifiée par l'utilisation de $s = 1$.

La taille du pas brownien s joue uniquement sur la structure locale et n'influence pas la structure aux grandes échelles, que ce soient la dimension fractale d_f ou la longueur de corrélation ξ .

Connectivité

Finalement, nous nous intéressons à l'influence de s sur la connectivité du gel final. La fig.A.7 présente la fraction de sphères connectées à z autres particules ($F(z)$) dans le gel final en fonction de s pour $\phi = 0.02$. $\langle z \rangle$ (nombre moyen de liens par sphère) dans le gel final est exactement 2 quelle soit la valeur de s (voir fig.A.7(b)). Cette valeur de

$\langle z \rangle$ provient du fait qu'aucune boucle ne peut être formée par agrégation de sphères qui se connectent uniquement par contact ($\varepsilon = 10^{-6}$). De plus, les différentes fractions $F(z)$ ne sont pas modifiées par s dans le gel final pour $\phi = 0.02$. Cette observation est aussi vérifiée aux autres fractions volumiques.

Il n'y a donc pas d'effet significatif de s sur la connectivité du gel final bien que l'on observe une influence de s sur la densité locale ($g(r)$ pour $1 < r < 2$).

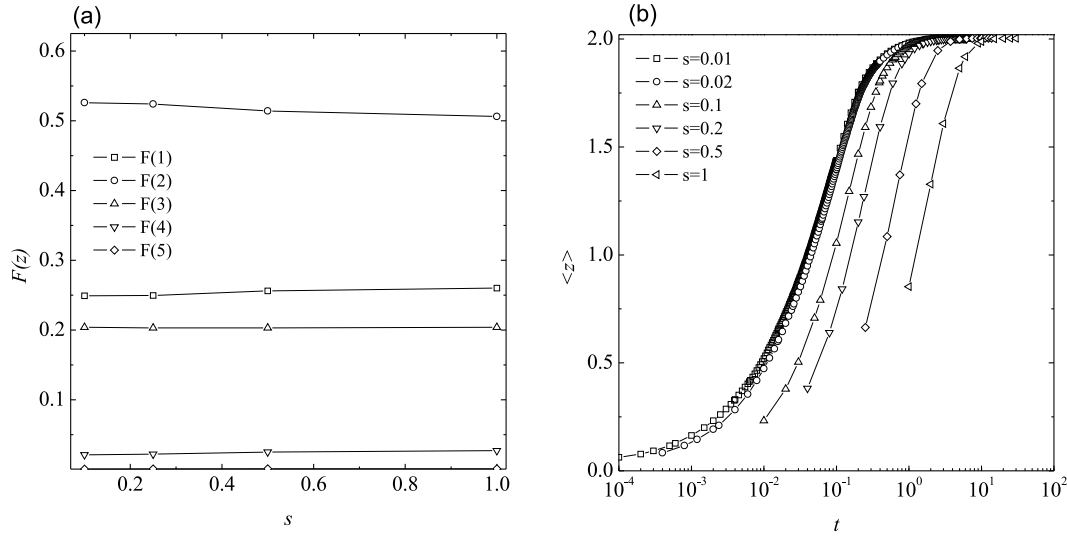


FIG. A.7: (a) Fractions de sphères connectées à z autres sphères dans le gel final en fonction de s à $\phi = 0.02$. (b) Connectivité moyenne en fonction du temps à $\phi = 0.2$ ($\Delta_e - 1 = 0.1$) pour différents s indiqués sur la figure. $\langle z \rangle = 2$ dans le gel final indépendamment de s .

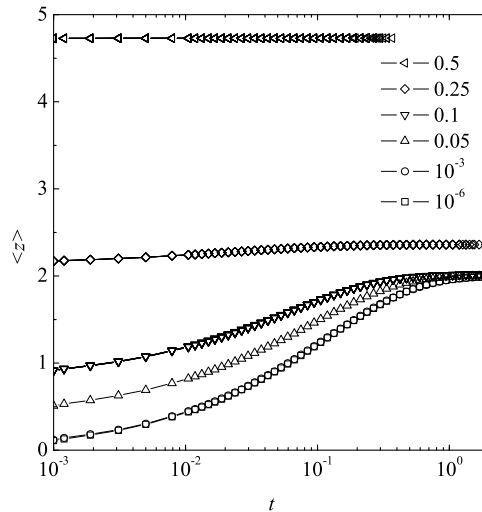


FIG. A.8: Connectivité moyenne $\langle z \rangle$ en fonction du temps pour différentes valeurs de ε indiquées sur la figure. $\phi = 0.2$.

A.3 Modèle DLCA : influence de ε

L'étude précédente des effets du paramètre s sur la cinétique et la structure est réalisée pour $\varepsilon = 10^{-6}$. Dans ce cas, le processus d'agrégation ne forme jamais de boucle et $\langle z \rangle = 2$. Si maintenant $\varepsilon \gg 0$, le système peut former des boucles même à $t = 0$ et $\langle z \rangle$ devient une fonction de ε . Un exemple est présenté sur la fig.A.8 pour $\phi = 0.2$ et pour différents ε .

L'influence de ε sur les temps de gel à différentes fractions volumiques est présentée sur la fig.A.9. Pour $\varepsilon \gg 0$, les temps de gel diminuent et $t_g \rightarrow 0$ pour $\varepsilon \rightarrow \infty$. Pour $\varepsilon \gg \Delta_e - 1$, l'agrégation est immédiate et aucun mouvement n'est nécessaire. L'agrégation irréversible DLCA correspondant à $p_b = 1$ (probabilité de faire un lien lorsque la distance entre 2 sphères est inférieure à $d_0(1 + \varepsilon)$) est alors décrite par un modèle de percolation statique (voir Chapitre II). Pour $\varepsilon \rightarrow 0$ ($\varepsilon \ll \Delta_e - 1$) au contraire, les temps de gel deviennent indépendants de ε . On retrouve les résultats de la section précédente.

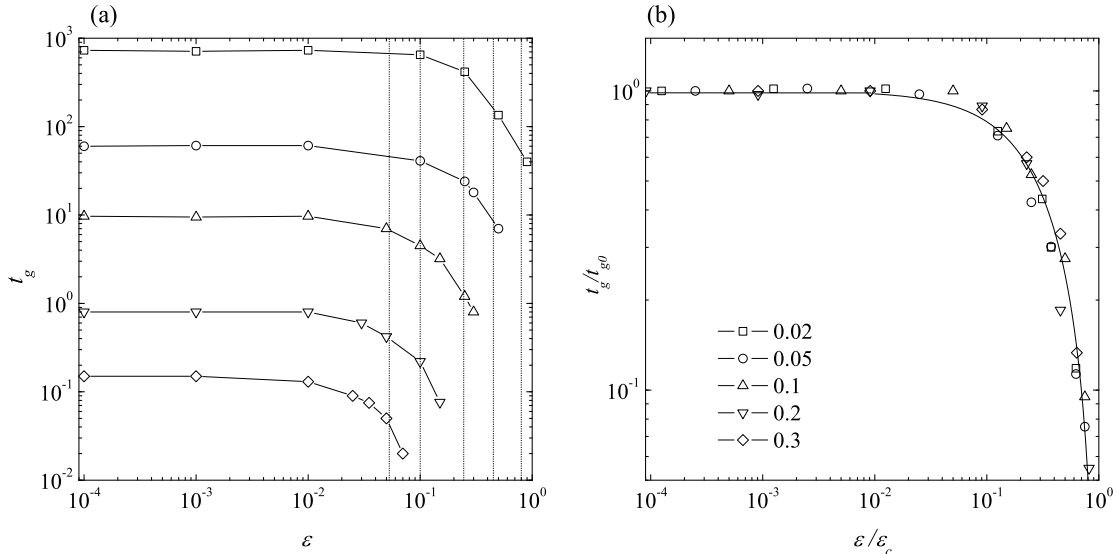


FIG. A.9: (a) Temps de gel obtenus pour différents ϕ indiqués sur la figure en fonction de ε . (b) Temps de gel à différents ϕ en fonction de ε après normalisation t_g/t_{g0} et $\varepsilon/\varepsilon_c$.

Les données de la fig.A.9(a) sont représentées sur la fig.A.9(b) après normalisation de t_g par la valeur de t_g à $\varepsilon \rightarrow 0$ (valeur aux plateaux, t_{g0}) et de ε par ε_c . ε_c est donné par la transformation de $\phi_t = \phi(1 + \varepsilon)^3$ en ϕ obtenue en percolation statique à $p_b = 1$ (voir Chapitre II, section II.4). On obtient alors une courbe maîtresse. Pour $\varepsilon < 0.1 \cdot \varepsilon_c$, $t_g = t_{g0}$. L'utilisation de $\varepsilon = 10^{-6}$ permet donc d'obtenir des temps de gel qui ne dépendent pas de ε (cela n'est plus vrai aux très fortes fractions volumiques lorsque $\varepsilon \gg \Delta_e - 1$).

Les ajustements de la fig.A.9(b) permettent de présenter l'évolution de t_g en fonction

de ϕ pour différentes valeurs de ε sur la fig.A.10. Pour $\varepsilon \rightarrow 0$, on retrouve les résultats obtenus au Chapitre III et $t_g \propto \phi^{3/d_f-3}$ pour $\phi < 0.2$. Au fur et à mesure que ε augmente, la relation en loi de puissance entre t_g et ϕ devient uniquement valide aux très faibles fractions volumiques où les effets de ε sur t_g disparaissent. Par exemple, si $\varepsilon = 1$, il faut utiliser une fraction volumique plus petite que $\phi = 0.01$ pour être dans le domaine $\varepsilon \ll \Delta_e - 1$ et retrouver $t_g \propto \phi^{3/d_f-3}$.

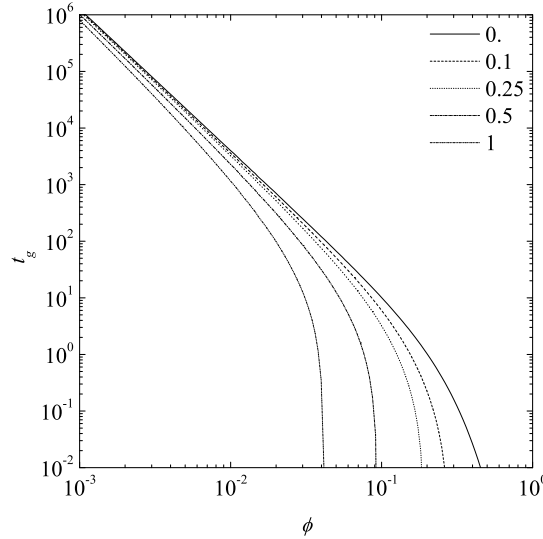


FIG. A.10: Temps de gel en fonction de ϕ pour différents ε indiqués sur la figure.

A.4 Modèle DLCA : influence de L

Les simulations sont réalisées pour des tailles de boîtes allant de $L = 30$ à $L = 200$. Pour les fortes fractions volumiques la valeur de L utilisée est diminuée afin d'accélérer les temps de simulation. Pour les faibles fractions volumiques au contraire, on augmente L pour obtenir une meilleure statistique. A une fraction volumique ϕ fixée, on augmente ainsi le nombre de particules à l'intérieur de la boîte de simulation ($N_0 = 6\phi L^3/\pi$).

L'influence de la taille de la boîte L sur V_{cum} et m_w est présentée sur la fig.A.11 pour $\phi = 0.1$. L ne modifie pas la cinétique du processus d'agrégation mais les résultats obtenus sont plus bruités lorsque L diminue (à fraction volumique fixée, le nombre de sphères diminue avec L). Le maximum de V_{cum} diminue aussi avec L tandis que la position de ce maximum devient de plus en plus difficile à définir (la largeur du pic augmente lorsque L diminue). Par conséquent, les petites boîtes de simulation ne permettent pas de donner une valeur précise de t_g .

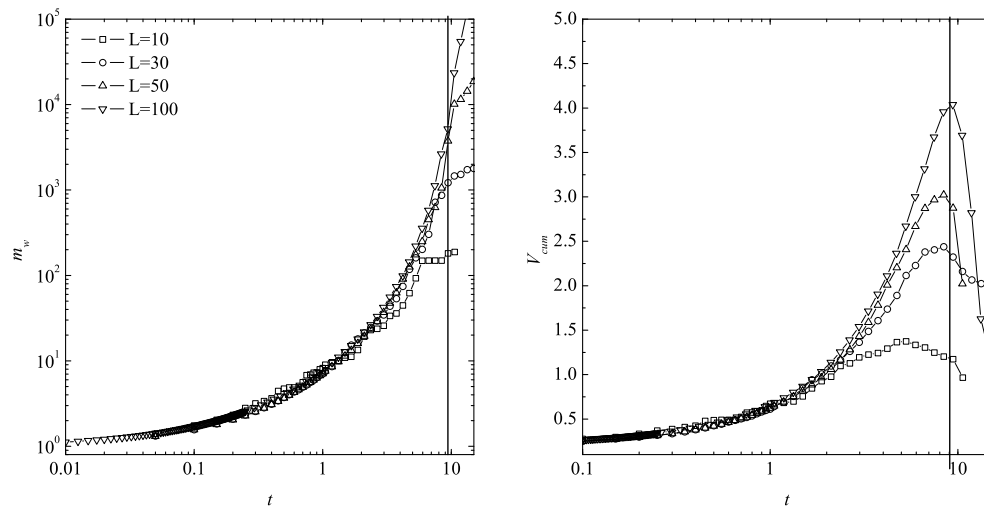


FIG. A.11: (a) Evolution en temps de m_w pour différentes valeurs de L indiquées sur la figure. (b) Evolution en temps de V_{cum} pour différents L indiqués en (a).

A.4.1 Conclusion

Les effets de s sur la vitesse d'agrégation et donc sur le temps de gel t_g dépendent du rapport entre s et la distance moyenne au premier voisin Δ_e . Pour $s < 0.5(\Delta_e - 1)$, l'influence est faible parce que le mouvement entre les collisions reste diffusif. Pour $s > 3(\Delta_e - 1)$, l'influence de s devient importante car le mouvement est essentiellement balistique. L'influence de s sur la structure des amas et sur la structure du gel final est faible aux grandes échelles spatiales mais pour des distances plus petites que s la structure locale est modifiée.

A.5 Modèle réversible : influence de s

L'étude du cas réversible présentée au Chapitre IV suppose $s < \Delta_e - 1$ et la condition supplémentaire $s \ll \varepsilon$. La première condition permet de conserver un mouvement brownien et est imposée par la fraction volumique ϕ . La seconde condition est apparue lors des premiers essais du programme en réversible.

Nous avons, dans un premier temps voulu tester l'algorithme réversible développé dans le cas $\varepsilon = 10^{-6}$, c'est à dire en analogie directe avec l'étude du système en DLCA. Malheureusement cette étude en réversible entraîne un premier constat : pour $\varepsilon = 10^{-6}$ et pour une valeur de la probabilité P fixée, toutes les données obtenues relatives à des grandeurs macroscopiques (masse moyenne en nombre, poids, connectivité...) dépendent de s . En d'autres termes toute représentation en (ϕ, τ^{-1}) , avec τ^{-1} le paramètre d'adhésivité qui est une fonction de (P, ε) , est impossible. Un exemple de m_w et de $\langle z \rangle$ est présentée sur la fig.A.12 pour $\phi = 0.1$, $\varepsilon = 10^{-6}$ et $P = 0.99$. Il n'existe aucun domaine de s pour lequel les données n'ont plus aucune dépendance en s . Travaillant dans ce cas toujours à $s \gg \varepsilon$, on peut s'interroger sur le cas $s \ll \varepsilon$, cas qui est impossible à étudier pour cette valeur de ε . Il est possible par contre d'étudier les systèmes en augmentant la valeur de ε et ainsi d'atteindre le domaine $s \ll \varepsilon$ (la valeur de s utilisée devient acceptable en temps de simulation). Prenons le cas $\varepsilon = 0.5$ et $\phi = 0.05$. On peut par exemple utiliser $s = 0.01$ qui vérifie à la fois la première condition $s < \Delta_e - 1$ et la seconde, $s \ll \varepsilon$. Un exemple des effets de s sur l'équilibre est présenté sur la fig.A.13 On remarque que lorsque les 2 conditions sont respectées on obtient exactement le même équilibre et cet équilibre ne dépend pas de s .

Par conséquent, l'étude présentée au Chapitre IV et réalisée avec une distance d'attractivité $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.5$ vérifie toujours à la fois $s < \Delta_e - 1$ et $s \ll \varepsilon$. Pour les faibles fractions volumiques, $\Delta_e - 1$ augmente et c'est la condition $s \ll \varepsilon$ qui devient principalement la plus importante (la condition $s < \Delta_e - 1$ permet d'augmenter s mais malheureusement la condition $s \ll \varepsilon$ oblige à utiliser des valeurs de s beaucoup plus petites). La condition $s \ll \varepsilon$ augmente considérablement les temps physique de simulation et limite les études aux faibles fractions volumiques. Par exemple pour $\phi = 0.005$, $\Delta_e - 1 = 1.7$ et la première condition permettrait d'utiliser $s = 1$. Mais la condition $s \ll \varepsilon$ limite toujours la valeur de s utilisable en fonction de ε ($\varepsilon = 0.5$, $s \leq 0.1$). Pour les fortes fractions volumiques, la valeur de s à utiliser est donnée par la condition : $s < \Delta_e - 1$ qui permet aussi de vérifier $s \ll \varepsilon$.

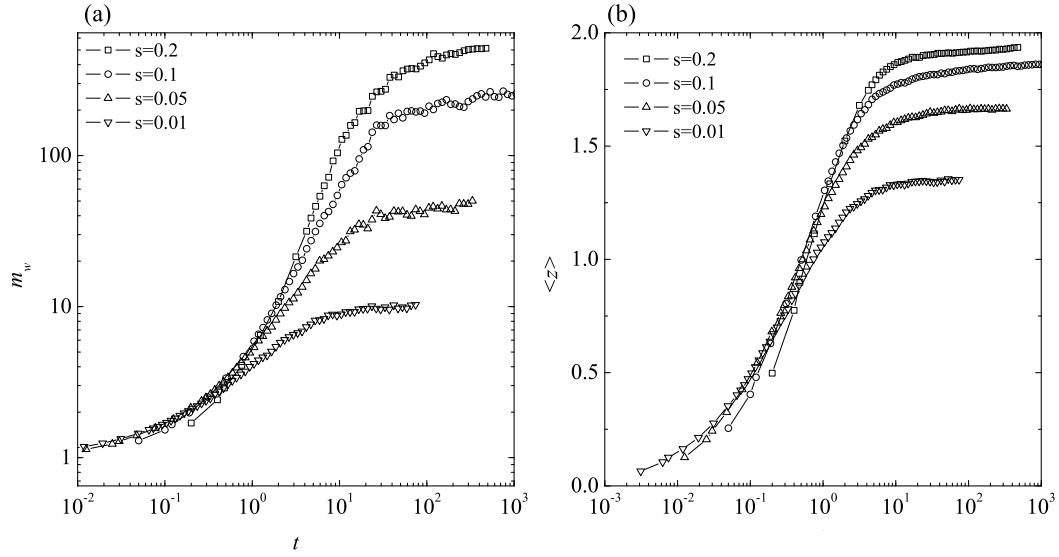


FIG. A.12: Système $\phi = 0.1$, $\varepsilon = 10^{-6}$ pour différentes valeurs de s indiquées sur les figures. (a) masse moyenne en poids m_w en fonction du temps. (b) Connectivité moyenne $\langle z \rangle$ en fonction du temps.

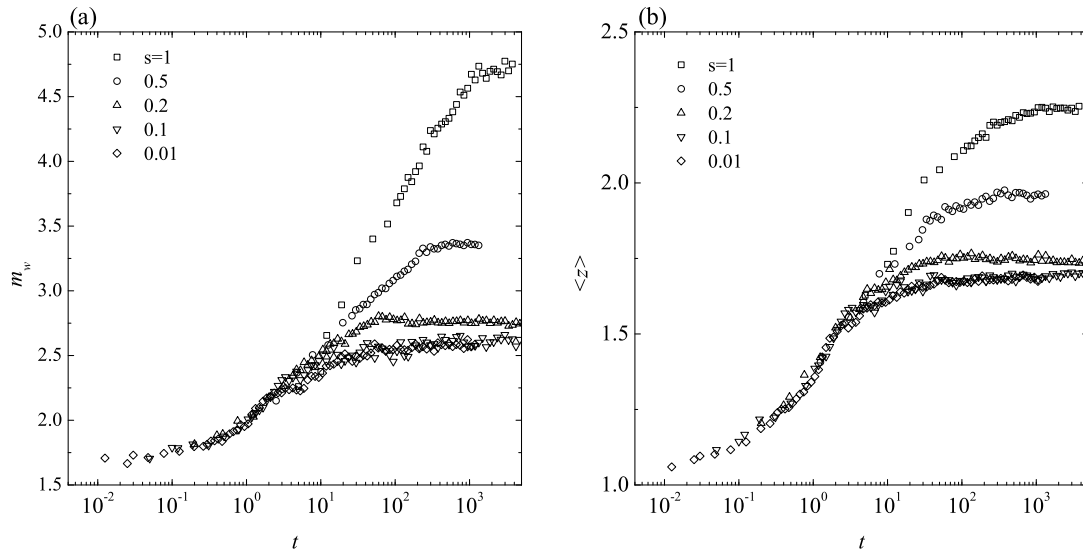


FIG. A.13: Système $\phi = 0.05$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau^{-1} = 7$ pour différentes valeurs de s indiquées sur les figures. (a) Masse moyenne en poids m_w en fonction du temps. (b) Connectivité moyenne $\langle z \rangle$ en fonction du temps.

B

Modélisation de sphères dures hors réseau : algorithme

Sommaire

B.1	Introduction	118
B.2	Données principales de l'algorithme	118
B.3	Placement des sphères dures	119
B.3.1	Méthode 1 : distribution aléatoire de sphères dures	119
B.3.2	Méthode 2 : distribution régulière de sphères dures	120
B.3.3	Mouvement Brownien	123
B.3.4	Boîtes de simulation : bords et tailles de boîtes	128
B.3.5	Paramètre <i>LL</i> du second réseau	128
B.3.6	temps processeur, temps de simulation, temps physique	129
B.4	Conclusion	131

B.1 Introduction

Le programme informatique doit dans un premier temps mimer une distribution de N_0 sphères dures de diamètre $d_0 = 1$ soumise uniquement au mouvement brownien. Deux méthodes ont été utilisées pour placer les sphères à l'intérieur des différentes boîtes de simulation : par distribution séquentielle aléatoire (RSA) ou par placement régulier suivi d'une étape de relaxation. Cette annexe présente l'algorithme réalisant le placement initial des sphères ainsi que l'algorithme mimant le mouvement brownien. Les définitions des différents temps : temps de simulation t_{sim} , temps physique t et le temps utilisateur t_{user} seront aussi abordées. Le programme principal a été réalisé en langage C et s'appuie directement sur la notion de pointeurs et de listes chaînées.

B.2 Données principales de l'algorithme

Les boîtes de simulation sont des cubes de taille L^3 non périodiques dans lesquelles N_0 sphères sont distribuées. Au sens du programme, les N_0 sphères seront appelées des monomères puisqu'elles constituent la structure élémentaire. Statistiquement, les résultats deviennent acceptables lorsqu'ils ne dépendent plus de L . Nous devons par conséquent travailler dans la limite $L \gg d_0$. La simulation impose malgré tout de limiter les différentes tailles des boîtes L^3 (pour des raisons de mémoire allouée, de rapidité d'exécution...). Au niveau du programme, le réseau L^3 est défini par un pointeur (*res*) sur un tableau de type *struct reseau* de taille $(L + 2)^3$ (Listing B.1). Chacune des cellules de ce tableau peut pointer sur 1 à 8 monomères.

Listing B.1: Structure du réseau.

```
struct reseau{
  struct mono *ptm [8];
}*res;
```

La structure *mono* représente les informations stockées pour chaque monomère (listing B.3). La structure *cluster* servira par la suite pour la construction des amas (un amas est une liste chaînée de monomères, annexe C). Au début du programme, une allocation mémoire est effectuée pour réserver l'emplacement du réseau de taille $(L + 2)^3$: ce réseau est découpé en L^3 cellules de taille $a = 1$. L'allocation de *res* est réalisée par la commande :

Listing B.2: Allocation du pointeur *res*.

```
res=(struct reseau *) calloc (LL*LL*LL, sizeof(struct reseau));
```

$LL = L + 2$: c'est un paramètre nécessaire au programme : il permet de conserver la même portion de code pour la détection du voisinage lorsque le monomère testé se trouve près d'un des bords de la boîte de simulation. On définit un pointeur *pt_mono* de type *struct mono* contenant la liste des N_0 monomères :

Listing B.3: Structure de monomères.

```

struct mono {
double x, y, z, x0, y0, z0;
char pos;
struct mono *pt_next;
struct cluster *pt_pere;
}*pt_mono;

```

(x, y, z) sont les coordonnées d'un monomère à un instant t et (x_0, y_0, z_0) ces coordonnées initiales. la variable pos permet de déterminer la position relative du monomère à l'intérieur d'une cellule du réseau (une cellule de volume $a^3 = 1$ peut contenir plusieurs centres de monomères). Les pointeurs pt_next et pt_pere serviront par la suite à la construction des amas. L'allocation mémoire de pt_mono pour les N_0 monomères est réalisée par la commande :

Listing B.4: Allocation du pointeur de monomères.

```

pt_mono=(struct mono *)calloc(N0, sizeof(struct mono));

```

Les valeurs de L utilisées pour nos simulations vont de $L \geq 20$ à $L \leq 200$. Après avoir choisie la taille de la boîte L et la fraction volumique ϕ , le nombre de sphères à distribuer est $N_0 = C \times L^3$. La fraction volumique ϕ vérifie :

$$\phi = \frac{4\pi}{3} \times r_0^3 \times \frac{N_0}{L^3} \quad (\text{B.1})$$

avec $r_0 = 1/2$, le rayon d'une sphère. Afin de distribuer les N_0 sphères dures, 2 méthodes sont utilisées.

B.3 Placement des sphères dures

B.3.1 Méthode 1 : distribution aléatoire de sphères dures

La première méthode est une technique de distribution par addition séquentielle aléatoire ("Random Sequential Addition") [23]. Cette méthode permet d'atteindre au maximum des fractions volumiques de $\phi_{max} \approx 0.38$. C'est une méthode itérative qui permet de placer une à une N_0 sphères correspondant à l'éq.B.1 avec ϕ et L fixés au début du programme.

A chaque itération, on tire un point de coordonnées (x, y, z) au hasard dans l'espace de la boîte de simulation et le centre d'une sphère est placé à ces coordonnées (fig.B.1). Dans le cas d'un chevauchement, la position est annulée et on tire de nouvelles coordonnées (x, y, z) aléatoirement. Pour les faibles fractions volumiques ($\phi < 0.01$), très peu de positions aléatoires (x, y, z) choisies se chevauchent et le nombre total d'itérations est de l'ordre de

N_0 . Pour les fractions volumiques plus importantes ($\phi \gg 0.01$), le placement des premières sphères est réalisé à chaque itération : le volume libre disponible reste important au début de la procédure. Au fur et à mesure des itérations, le volume disponible diminue et de nombreuses tentatives de placement sont annulées. Le nombre d'itérations pour arriver à placer toutes les sphères devient alors très supérieur à N_0 .

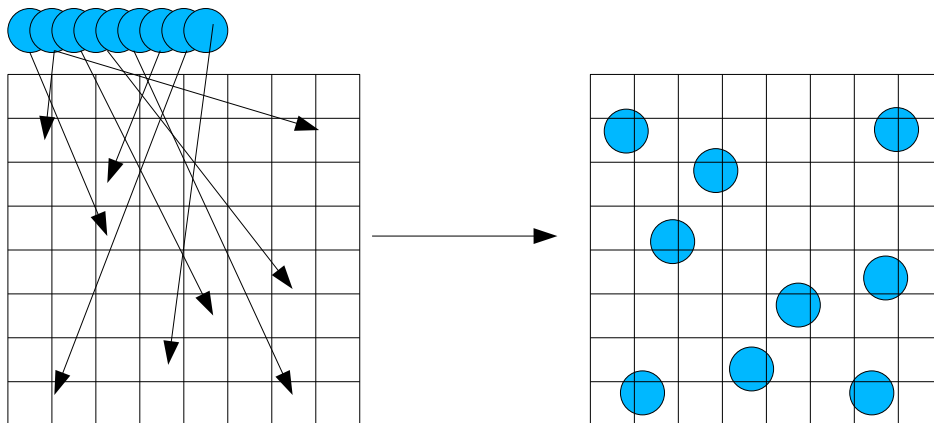


FIG. B.1: Méthode 1 : Principe du positionnement aléatoire des sphères. On tente de placer chaque sphère aléatoirement dans la boîte de simulation en interdisant tout chevauchement. A la fin du processus ($C = N_0/L^3$).

Un exemple de systèmes obtenus pour différentes boîtes de simulation avec cette méthode de placement, à $\phi = 0.01$ est donné sur la fig.B.2.

B.3.2 Méthode 2 : distribution régulière de sphères dures

La seconde méthode utilisée permet de dépasser la valeur limite imposée par la méthode d'addition séquentielle ($\phi_{max} \approx 0.38$). Cette méthode consiste à placer dans un premier temps N_0 sphères de façon régulière sur un réseau de type cubique puis à relaxer le système en animant les sphères d'un mouvement brownien. On découpe la boîte de simulation en L^3 cellules élémentaires de taille a^3 avec $a = 1$, correspondant exactement au diamètre d_0 des sphères. Les L^3 cellules obtenues sont numérotées de 0 à $L^3 - 1$ (au sens du programme informatique). Ces cellules sont représentées par un tableau contenant L^3 éléments. On effectue L^3 itérations au total indépendamment de N_0 . Chaque cellule est testée : on tire un nombre aléatoirement dans l'intervalle $[0, 1]$ par l'intermédiaire d'une fonction du langage C : `drand48()` et on compare ce nombre avec la concentration C ($C = (6\phi)/\pi$). La procédure itérative est la suivante :

$drand48() < C$: Une sphère est placée au centre de la cellule. On passe à la cellule suivante.

$drand48() > C$: La cellule reste vide. On passe à la cellule suivante.

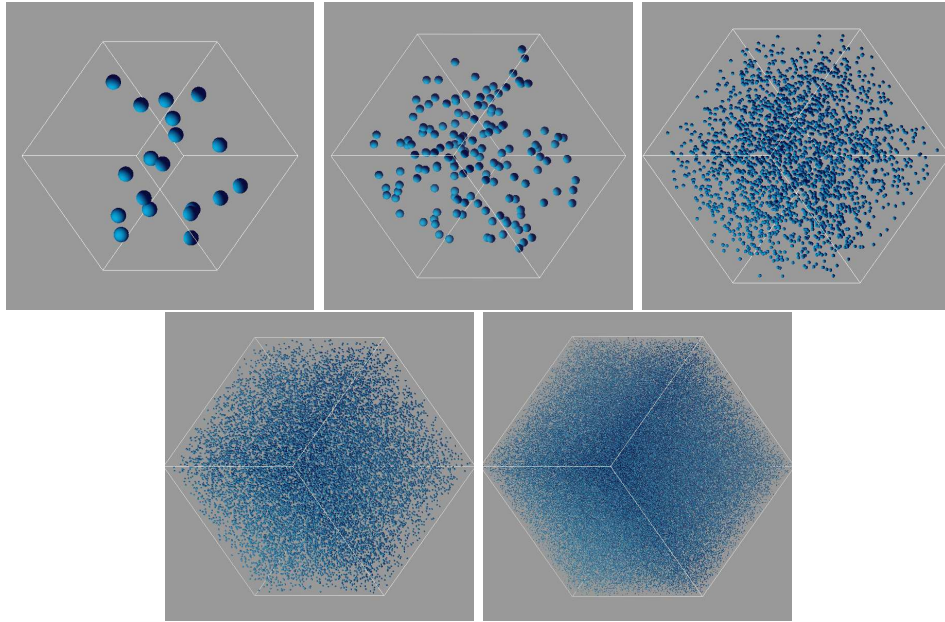


FIG. B.2: Positionnement aléatoire de sphères dures pour $\phi = 0.01$ et $L = 10$, $L = 20$, $L = 50$, $L = 100$ et $L = 200$.

Le programme informatique réalise cette opération en 2 étapes : la première (listing B.5) fait pointer toutes les cellules vérifiant $drand48() < C$ vers un pointeur de type *struct mono* afin de pouvoir y placer une sphère par la suite.

Listing B.5: Test de chaque cellule du réseau.

```

for (i=0;i<L*L*L;i++)
{ if (drand48())<C)
  {
    ((res+trans(i))->ptmh[0])=(struct mono *)1;
  }
}

```

La seconde étape définit les différents paramètres (positions initiales, pointeurs) des N_0 monomères à placer dans les cellules vérifiant $drand48() < C$. Après L^3 itérations, toutes les cellules ont été testées et N_0 sphères sont placées dans la boîte de simulation (fig.B.3). Chaque monomère est repéré par ses coordonnées (x, y, z) calculées à partir de la cellule auquel il appartient (Listing B.6) et chaque cellule du réseau pointe vers 1 monomère particulier parmi les N_0 monomères lorsque la cellule est occupée et vers 0 lorsque la cellule est vide. La situation extrême correspondant à une sphère par cellule ($C = 1$) permet d'obtenir des fractions volumiques de :

$$\phi_{max} = \frac{\pi}{6} \simeq 0.52 \quad (\text{B.2})$$

Listing B.6: Remplissage réel des cellules pointant vers (*struct_mono**)1.

```

for (i=0;i<L*L*L;i++)
{
if ((res+trans(i))->ptmh[0])
{
((res+trans(i))->ptmh[0])=(pt_mono+j);
(pt_mono+j)->x=(double)(i\%L)+RAYON;
(pt_mono+j)->y=((double)(i/L)\%L)+RAYON;
(pt_mono+j)->z=(double)(i/L/L)+RAYON;
(pt_mono+j)->x0=(pt_mono+j)->x0;
(pt_mono+j)->y0=(pt_mono+j)->y;
(pt_mono+j)->z0=(pt_mono+j)->z;
(pt_mono+j)->pos=0;
j++;
}
}

```

Dans cette situation, aucun mouvement n'est possible. Pour $\phi < 0.52$, les mouvements deviennent possibles et le système peut alors atteindre un état d'équilibre par mouvements browniens successifs.

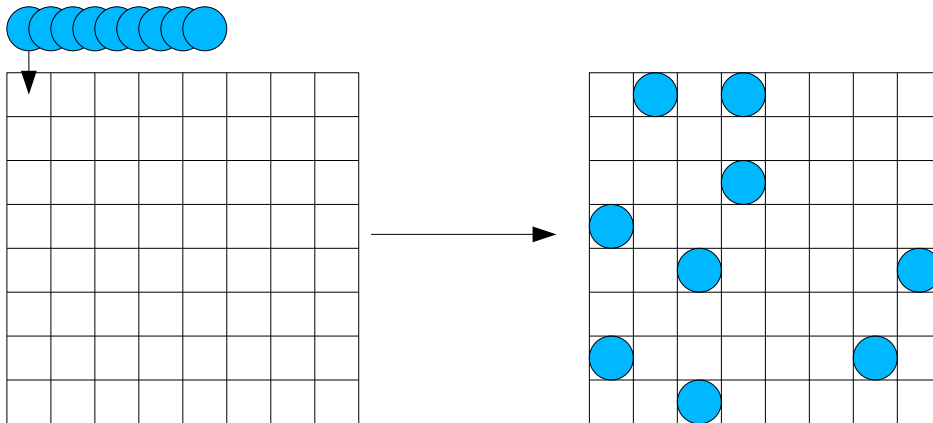


FIG. B.3: Méthode 2 : Principe du positionnement régulier des sphères. A la fin de cette procédure, N_0 sphères sont positionnées régulièrement ($C = N_0/L^3$). Cette méthode nécessite une étape de relaxation afin d'obtenir un système désordonné.

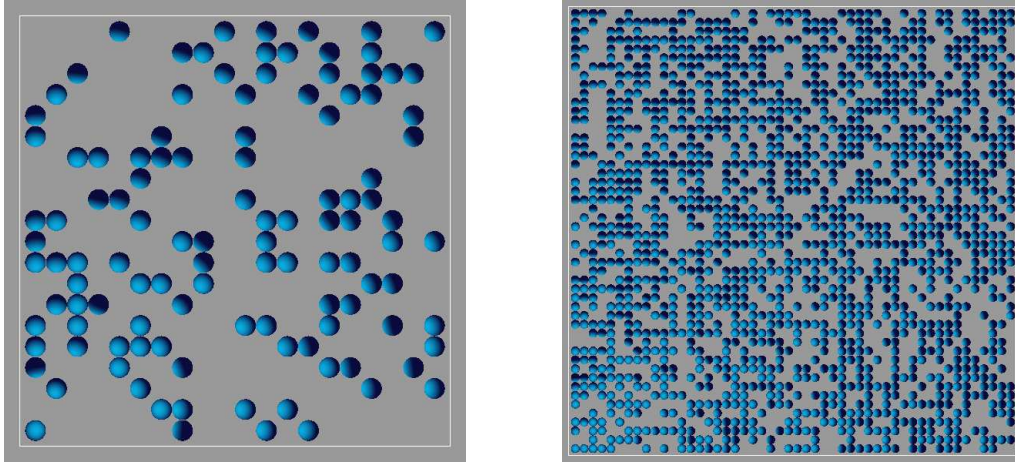


FIG. B.4: Représentation en 2 dimensions d'un positionnement régulier de sphères dures pour $\phi = 0.01$. A gauche : $L = 20$ ($N_0 = 130$) et à droite : $L = 50$ ($N_0 = 2387$)

B.3.3 Mouvement Brownien

B.3.3.1 Méthode

Le mouvement brownien est modélisé en effectuant des pas élémentaires de taille s avec $s \in]0, 1]$ dans une direction \vec{d} aléatoire de l'espace. Les directions sont représentées par des vecteurs qui sont distribués uniformément à la surface d'une sphère de rayon $|\vec{s}| = s$ (fig.B.5). Dans la phase d'initialisation du programme, les vecteurs sont stockés dans un tableau pour accélérer l'algorithme (les angles liés aux différentes directions sont ainsi calculés une seule fois en début de procédure). Le caractère brownien du mouvement est mimé en choisissant aléatoirement une sphère (un numéro de monomère *num_mono* parmi N_0 , listing B.7) et une direction (un numéro de direction, *num_dir*) correspondant au vecteur \vec{d} parmi l'ensemble des directions possibles (au total *ndir* vecteurs, voir listing B.8). Cette procédure est effectuée à chaque étape de mouvement. Elle repose sur le choix du générateur de nombre aléatoire. Le générateur de nombre aléatoire *drand48()* retourne une valeur dans l'intervalle $[0, 1]$. Il est initialisé à l'aide d'une graine ("seed") par l'appel de *srand48(seed)*. L'utilisation d'une même graine pour initialiser la suite de nombres aléatoires permet la reproduction exacte des résultats. Le principe de l'algorithme du mouvement est le suivant :

1. Un monomère N_i de coordonnées (x, y, z) est choisi aléatoirement parmi N_0 :

Listing B.7: Tirage aléatoire d'un monomère parmi N_0

```
num_mono=(unsigned long int) floor (drand48()*(double)N0);
```

2. une direction $\vec{d} = (x_d, y_d, z_d)$ est choisie aléatoirement parmi l'ensemble des directions (\vec{s}) créées au début du programme :

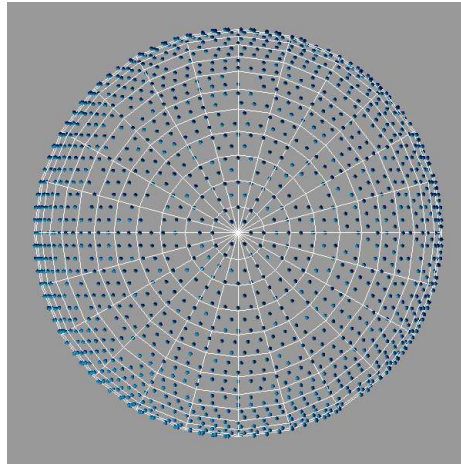


FIG. B.5: Distribution des directions sur une sphère de rayon s . A chaque étape de mouvement, une direction est choisie aléatoirement.

Listing B.8: Tirage aléatoire d'une direction dans le tableau de directions

```
num_dir=(unsigned long int) floor ( drand48 ()*(double) ndir );
```

3. Le monomère N_i est déplacé sur une distance s dans la direction \vec{d} .
4. Si durant le mouvement, la sphère N_i rencontre une autre sphère, le mouvement est alors stoppé au contact des deux sphères. Le vecteur \vec{d} est réajusté et les coordonnées d'arrivée (x_n, y_n, z_n) sont re-calculées.
5. Le monomère N_i est déplacé de (x, y, z) à (x_n, y_n, z_n) .

Les nouvelles coordonnées sont données par :

$$\begin{aligned} x_n &= x + x_d \\ y_n &= y + y_d \\ z_n &= z + z_d \end{aligned} \tag{B.3}$$

B.3.3.2 Etape 1 : élimination des sphères

L'algorithme de mouvement repose sur la détection du voisinage de la sphère en mouvement. Lors de son déplacement, une sphère peut être stoppée par la présence d'une autre sphère le long de sa trajectoire de mouvement. L'environnement immédiat de chaque sphère déplacée doit être parfaitement connu afin de réaliser cette détection entre sa position de départ et sa position d'arrivée. A partir d'une sphère déplacée, on pourrait imaginer un algorithme calculant toutes les distances à cette sphère et détecter les distances gênant le mouvement. Pour un système contenant N_0 sphères, nous devrions alors tester $N_0(N_0 - 1)/2$ couples de distances afin de connaître exactement toutes les distances

au sein du système à un instant t donné. Pour des valeurs de N_0 importantes, cette technique devient rapidement trop pénalisante en temps de calcul (proportionnelle à N_0^2). De plus, cette méthode est inadaptée puisque seules les sphères "suffisamment proches" de la sphère en mouvement sont réellement susceptibles de bloquer le mouvement. Afin d'optimiser l'algorithme, il faut envisager une méthode de détection plus adaptée à la géométrie des systèmes étudiés. Les différentes techniques couramment utilisées peuvent se classer en 2 catégories [95] :

1. Liste de Verlet [96].
2. Liste de cellule.

Ces différentes techniques permettent d'accélérer l'étape de détection du voisinage sans avoir à parcourir toutes les sphères de la boîte de simulation. Elles sont toutes basées sur la notion d'un proche voisinage, pré-calculé par rapport à la sphère déplacée. Dans le cas de la liste de Verlet, une liste de voisins pour chaque sphère est stockée et appelée lors du mouvement de la sphère de référence (fig.B.6). Sous certaines conditions, cette liste est mise à jour en réalisant une nouvelle liste des sphères proches de la sphère de référence. Ainsi, seules les sphères dans le voisinage immédiat d'une sphère de référence (la sphère en cours de déplacement) et susceptibles de bloquer le mouvement sont sélectionnées et testées à chaque itération.

Lorsque $N_0 > 1000$, il est préférable d'utiliser les techniques d'optimisation à bases de

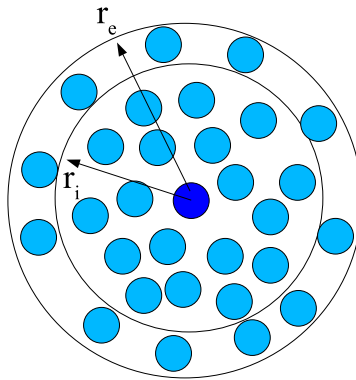


FIG. B.6: La liste de Verlet contient une liste de toutes les particules à l'intérieur de $r < r_e$. La liste est mise à jour lorsque la sphère centrale s'est déplacée sur une distance supérieure à $r_e - r_i$. [96]

cellules [97] pour réaliser la détection. La méthode que nous avons utilisée se rapproche de cette technique mais ne nécessite aucun stockage d'information. Le fait d'avoir créé des cellules de taille a^3 (avec $a = d_0 = 1$) permet d'obtenir un algorithme rapide. On numérote les cellules de 0 à $L^3 - 1$ en partant du coin supérieur gauche. Chaque centre de sphères de coordonnées (x, y, z) permet de remonter au numéro de cellule à laquelle cette

sphère appartient. Lors du mouvement d'une sphère, on repère toutes les cellules entourant la cellule de cette sphère ainsi que toutes les cellules voisines aux cellules traversées (pour $s \in]0, 1]$, le nombre maximum de cellules traversées est de 2). Afin d'optimiser la procédure, on élimine du test les cellules se trouvant dans le plan arrière de la direction du mouvement (fig.B.7). En effet, ces cellules ne pourront jamais contenir des sphères gênants le mouvement.

Bien que le voisinage à base de cellules soit cubique et qu'il implique la conservation de

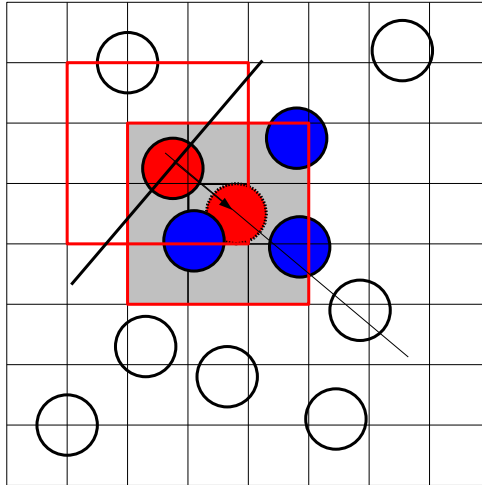


FIG. B.7: Représentation 2D du principe d'élimination de sphères non gênantes à partir du mouvement d'une sphère (en rouge). Les cellules entourant la sphère en mouvement sont retenues (en gris). Les sphères appartenant à ces cellules sont gardées (en bleu).

certaines sphères qui ne seront pas susceptibles d'être gênantes par rapport à la sphère de référence, cette méthode reste la plus rapide en temps de calcul lorsque N_0 devient important.

B.3.3.3 Etape 2 : Distance au tube de mouvement

La technique précédente permet d'éliminer toutes les sphères n'appartenant pas aux cellules entourant la sphère déplacée. Il reste maintenant à déterminer, parmi les cellules voisines, celles qui contiennent des sphères pouvant réellement gêner le mouvement. Ensuite, seule la sphère la plus gênante sera retenue et le mouvement sera stoppé au contact des 2 sphères. Pour réaliser cette opération nous allons procéder à une seconde sélection de sphères.

A partir de la position de départ $M = (x, y, z)$ et la position d'arrivée $M_n = (x_n, y_n, z_n)$, un tube de longueur $(s + 2.r_0)$ et de diamètre $4r_0$ est créé (voir fig.B.8). Parmi toutes les cellules retenues, seules les sphères dont le centre se trouve à l'intérieur du tube sont

conservées. Les autres sont éliminées de la procédure. Parmi les sphères restantes, on calcule toutes les nouvelles coordonnées sur l'axe de mouvement de la sphère déplacée au contact de chaque sphère gênante. La sphère gênante imposant les coordonnées sur l'axe du tube le plus proche du point de départ $M = (x, y, z)$ est retenue. La sphère de référence est alors déplacée de $M = (x, y, z)$ jusqu'aux coordonnées (x_n, y_n, z_n) imposées par le point de contact des 2 sphères. Cette procédure de détection du voisinage est effectuée à chaque étape de la simulation, c'est à dire à chaque tirage aléatoire d'une sphère parmi N_0 . Cette portion de l'algorithme est sans aucun doute la plus longue en temps de calcul car elle repose sur différents calculs trigonométriques, calculs de distances et de racines carrées des contacts entre sphères.

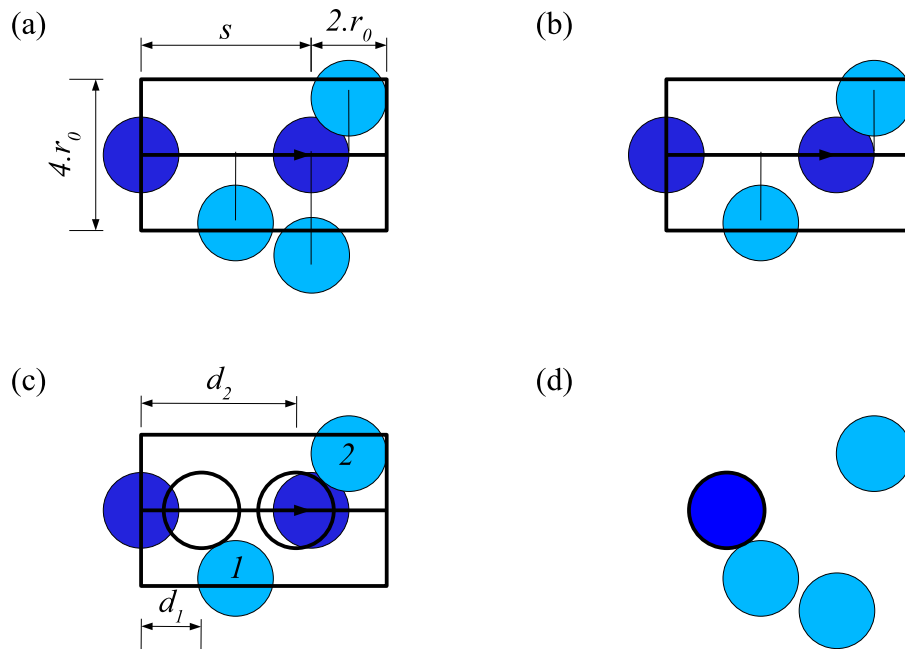


FIG. B.8: Représentation 2d de la détection des voisins réellement gênants et détection de la sphère la plus gênante. (a) Création du tube de mouvement. (b) Seules les sphères dont le centre se trouve à l'intérieur du tube sont gardées. les autres sphères sont éliminées de la procédure. (c) Les distances d_1 et d_2 sur l'axe de mouvement et à partir du point de départ sont comparées. La sphère est déplacée jusqu'au point de contact correspondant à la distance $d_1 < d_2$. (d) Situation après mouvement.

L' algorithme de la procédure de tirage aléatoire (monomère+direction), de détection des voisins gênants et de mouvement est résumé sur la fig.B.10.

B.3.4 Boîtes de simulation : bords et tailles de boîtes

La boîte de simulation de tailles L^3 étant non périodique, les centres de sphères doivent toujours rester à l'intérieur de la boîte de simulation. Lorsque une sphère se déplace vers l'extérieur de la boîte de simulation, une autre procédure réajuste la position d'arrivée (x_n, y_n, z_n) au contact du bord de la boîte, le long de la direction de mouvement \vec{d} . La procédure de détection des voisins entre (x, y, z) et les nouvelles coordonnées (x_n, y_n, z_n) est réalisée juste après (voir algorithme fig.B.10). Un exemple avec une sortie de boîte pour $x > L$:

$$\begin{aligned} x_n &= L - r_0 \\ y_n &= y_d \times (x_n - x)/x_d + y \\ z_n &= z_d \times (x_n - x)/x_d + z \end{aligned} \tag{B.4}$$

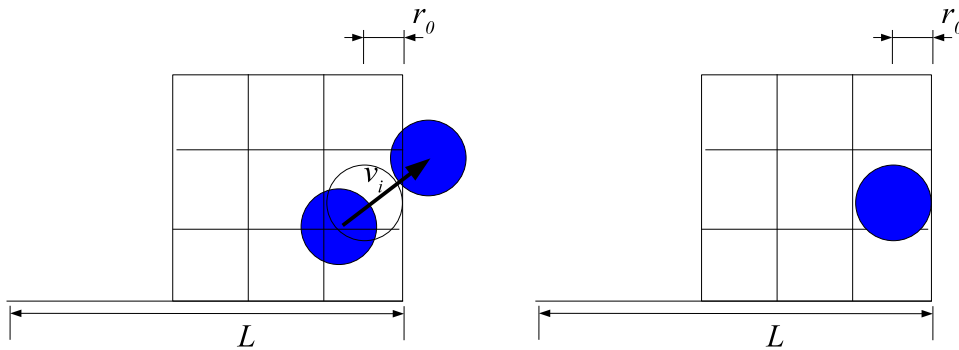


FIG. B.9: Principe du remplacement d'une sphère au contact du bord de la boîte de simulation.

B.3.5 Paramètre LL du second réseau

Au réseau réel de taille L^3 dans lequel les N_0 sphères peuvent se déplacer, on ajoute une couche d'épaisseur d_0 (le diamètre des sphères) entourant ce réseau. On obtient alors un second réseau plus grand de taille $(L + 2)^3$. Ce réseau "extérieur" permet de calculer temporairement les coordonnées d'une sphère se déplaçant à l'extérieur du réseau réel L^3 sans avoir à modifier la procédure de déplacement. Une sphère déplacée peut alors sortir du réseau L^3 mais sa position sera ensuite réajustée au contact du bord de la boîte L^3 . Une cellule numérotée i dans le réseau L^3 est re-calculée par l'intermédiaire d'une fonction macro : $trans(i)$ pour devenir dans le réseau $(L + 2)^3$:

Listing B.9: Macro $trans(i)$.

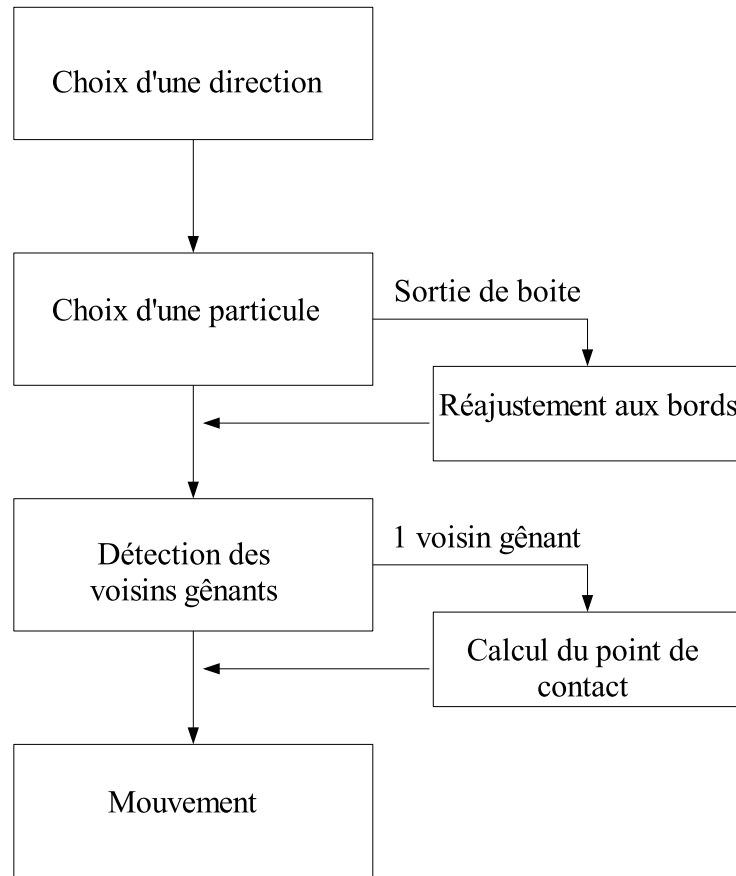


FIG. B.10: Algorithme de base du mouvement d'une particule. Après N_0 passage dans la procédure, le temps de simulation est incrémenté de 1.

```
#define trans(i) (j=1+LL+LL*LL+i+2*(i/L)+2*(i/L/L)*LL);
```

B.3.6 temps processeur, temps de simulation, temps physique

Afin de comparer nos résultats avec les résultats obtenus sur des systèmes expérimentaux, il convient de définir les différentes notions de temps que nous avons utilisées : L'unité de temps de simulation t_{sim} est définie par N_0 passages à l'intérieur d'une partie du programme. A chaque passage une sphère est choisie aléatoirement et déplacée sur une distance s dans une direction aléatoire.

L'un des premiers facteurs qui a motivé l'optimisation de l'algorithme et auquel tout programme de simulation est confronté est le temps entre le lancement du programme et le moment où l'on obtient les résultats : t_{user} . Il prend en compte de nombreux paramètres comme la "qualité" du programme (Q_{prog}), la puissance processeur (P_{proc}) et certains paramètres directement liés à la simulation : nombre de sphères N_0 , taille de boîte L^3 ...

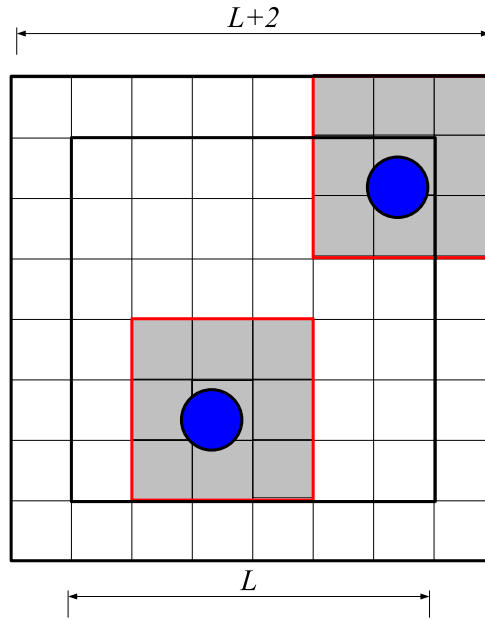


FIG. B.11: Réseau réel de taille L^3 et réseau étendu de taille $(L + 2)^3$ permettant de conserver la même procédure de détection du voisinage d'une sphère.

On peut le résumer par :

$$t_{user} \propto \frac{(N_0, L) \times autres_processus}{Q_{prog} \times P_{proc}} \quad (B.5)$$

Q_{prog} est lié à l'optimisation du programme : amélioration de certaines sous-routines, optimisation des calculs. Il comporte aussi tous les passages à l'intérieur de différentes procédures du programme. L'analyse de t_{user} a par exemple motivé l'utilisation d'un tableau de direction initialisé une seule fois en début de programme. Ce tableau stocke les 3 coordonnées de tous les vecteurs de déplacements (x_d, y_d, z_d) et permet d'éviter d'effectuer des calculs supplémentaires à chaque déplacement. Le système de cellules dans la procédure de détection du voisinage de sphères en mouvement au lieu d'une détection sur l'ensemble du système permet aussi un gain de temps considérable. L'analyse de t_{user} montre aussi qu'on doit sérieusement limiter certains paramètres comme la taille de la boîte de simulation L^3 ou le nombre de sphères N_0 afin d'obtenir des résultats dans des limites de temps acceptables. La pertinence des résultats en fonction de ces limitations a été vérifiée pour chaque système. La limite expérimentale $L \rightarrow \infty$ impossible à réaliser est alors remplacée par :

$$L_{min} \ll L < L_{max} \quad (B.6)$$

Pour $L \gg L_{min}$, les résultats deviennent indépendants de L et pour $L < L_{max}$, t_{user} reste encore acceptable. Pour certains systèmes, il faut accepter une valeur de L_{max} plus importante et par conséquent un temps d'attente plus important (t_{user}) pour augmenter la

statistique des systèmes (par exemple aux très faibles concentrations on utilise des tailles de boîtes beaucoup plus grandes pour augmenter N_0). Un autre paramètre à prendre en compte est la mémoire allouée à l'exécution du programme, allocation qui augmente avec N_0 , L^3 et différents paramètres. C'est l'allocation de la structure réseau qui impose principalement la taille de l'allocation (création de $(L+2)^3$ cellules) et qui donne la limite L_{max} . Un moyen de contourner ce problème est d'augmenter le nombre d'essais réalisés sur un même système ($\phi \rightarrow 0$ par exemple) en modifiant la graine d'initialisation. On améliore ainsi la statistique des résultats mais cela nécessite un traitement de données plus important en sortie de programme.

Le temps physique et le temps de simulation sont reliés par :

$$t = t_{sim} s^2 \quad (\text{B.7})$$

A temps physique constant, le temps de simulation est donc directement proportionnel à t/s^2 . Le paramètre de mouvement s est donc un facteur qui va jouer sur les temps de simulation et par conséquent t_{user} . Pour de faibles valeurs de s , le nombre de pas de simulation va augmenter proportionnellement à $1/s^2$ pour arriver au même t (fig.B.12). L'utilisation de s est donc limitée. D'un côté, la construction de l'algorithme nous impose $s < 1$, de l'autre $s \rightarrow 0$ est inabordable en terme de temps t_{user} .

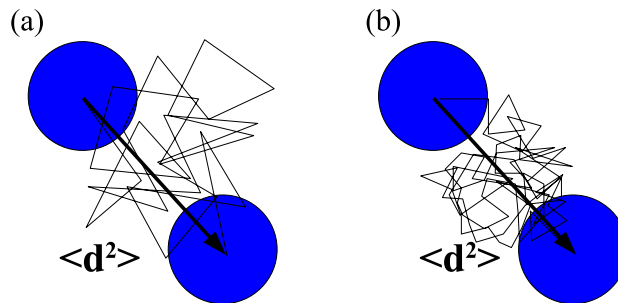


FIG. B.12: Mouvement brownien pour 2 valeurs de s . Les étapes intermédiaires représentent le nombre de pas de simulation pour arriver au même temps physique. (a) pas élémentaire s_1 . (b) pas élémentaire s_2 . $s_1 > s_2$

B.4 Conclusion

L'algorithme mimant un ensemble de sphères dures soumis au mouvement brownien est maintenant fonctionnel. Les méthodes utilisées pour distribuer les sphères dans les boîtes de simulation de tailles L^3 et le mouvement brownien mimé par le paramètre s permettent d'obtenir des systèmes de sphères dures à l'équilibre. La définition du temps physique t permet de suivre l'évolution des différents systèmes sur des temps t définis par les distances quadratiques moyennes parcourues. Cette algorithme sert de base à tous les

autres algorithmes développés par la suite : algorithme d'agrégation irréversible et réversible. Les structures *reseau* et *mono* sont conservées pour le développement du programme dans le cas de phénomènes d'agrégation de sphères dures collantes soumises au mouvement brownien.

C

Modélisation des phénomènes d'agrégation : algorithme

Sommaire

C.1	Introduction	134
C.2	Principe de l'Algorithme du modèle DLCA	134
C.2.1	Monomères et amas	134
C.2.2	Liens	136
C.2.3	Mise a jour de la collection d'amas	138
C.2.4	mouvements de la collection d'agrégats	140
C.3	Conclusion	146

C.1 Introduction

La procédure de placement des sphères dures dans la boîte de simulation de taille L^3 reste identique à la procédure de l'Annexe B section.B.3. Au niveau du programme informatique, nous devons introduire le paramètre $\varepsilon/2$ définissant l'épaisseur de la couronne sphérique perméable entourant les sphères dures de diamètre d_0 . ε va permettre de moduler la distance d'attractivité entre les sphères. Ainsi lorsque deux sphères seront à une distance inférieure à $d_0(1+\varepsilon)$, elles auront la possibilité de s'agréger pour former un amas.

Afin de prendre en compte le type de processus d'agrégation (réversible, irréversible), 2 probabilités sont nécessaires : une probabilité α de former un lien lorsque celui-ci n'était pas fait à l'étape précédente et une probabilité β de casser un lien déjà établi ($\alpha, \beta \in [0, 1]$). On retrouve le modèle de sphères dures pour $\alpha = 0$. Le modèle DLCA correspond à $\alpha = 1$ et $\beta = 0$. Dans ce cas, les liens sont toujours formés dès le premier choc et ne se cassent jamais.

Avec ce modèle, on peut aussi imaginer d'autres types de comportements. Ainsi, pour $\alpha \rightarrow 0$ et $\beta = 0$, un nombre de chocs important est nécessaire avant de parvenir à former un lien irréversible ($\beta = 0$). On obtient un modèle d'agrégation limité par la réaction (RLCA). Le couple $\alpha \leq 1$ et $\beta > 0$ autorise la réversibilité de l'agrégation en permettant de casser les liens avec une probabilité β .

Les déplacements sont effectués sur des distances s dans des directions aléatoires. La diffusion est réalisée en choisissant un amas aléatoirement dans la collection d'amas présents à un instant de la simulation. Cet amas est ensuite déplacé avec une probabilité inversement proportionnel à son rayon de giration R_g . Ainsi, les grands amas bougent moins souvent que les petits. Ce type de déplacement s'adapte aussi au cas précédent d'un ensemble de sphères dures (sans force attractive). Une sphère est alors considérée comme un amas de masse $m = 1$ et sera toujours déplacée.

C.2 Principe de l'Algorithme du modèle DLCA

C.2.1 Monomères et amas

Au niveau du programme, 2 structures de type pointeur permettent de stocker les informations des sphères (les monomères) et des amas :

- Un pointeur de monomères *pt_mono* de type *struct mono* qui contient les informations relatives aux N_0 sphères, comme les positions (x, y, z) à un instant t , les positions initiales (x_0, y_0, z_0) :

Listing C.10: Structure monomère

```

struct mono {
double x, y, z, x0, y0, z0;
char pos;
struct mono *pt_liens [12];
struct mono *pt_next;
struct cluster*pt_pere;
}*pt_mono;

```

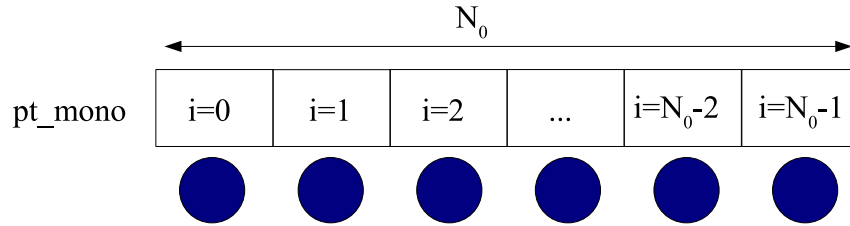


FIG. C.1: Représentation du rangement de tous les monomères en mémoire. On crée un tableau de N_0 éléments contenant les informations de tous les monomères.

- Un pointeur sur la collection d'amas $pt_cluster$ de type $struct\ cluster$ qui référence les N_c amas à un instant t .

Listing C.11: Structure des amas

```

struct cluster
{
double Xmin, Ymin, Zmin, Xmax, Ymax, Zmax, Dl, Rg;
unsigned long int masse;
struct mono *pt_first, *pt_last;
}*pt_cluster;

```

Les variables $Xmin, Xmax, Ymin, Ymax, Zmin, Zmax$ sont les coordonnées du volume contenant complètement un amas de masse m (fig.C.2). Dl représente la dimension la plus grande parmi les 3 dimensions $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ définis par :

$$\begin{cases} \Delta X = Xmax - Xmin + 1 \\ \Delta Y = Ymax - Ymin + 1 \\ \Delta Z = Zmax - Zmin + 1 \\ Dl = MAX [\Delta X, \Delta Y, \Delta Z] \end{cases} \quad (C.1)$$

Toutes ces informations permettent par exemple de connaître l'évolution du volume cumulé (somme des volumes des N_c amas), le volume du plus gros amas, le volume moyen...etc. La variable $masse$ indique le nombre de monomères qui constituent chaque amas à un instant t . Cette masse permet de calculer les différents degrés d'agrégation moyen m_n ,

m_w , m_z . Le rayon de giration R_g de chaque amas est aussi stocké. Il est calculé par l'intermédiaire des coordonnées (x, y, z) de toutes les sphères appartenant à l'amas. Ainsi, la structure *cluster* permet de caractériser l'évolution géométrique du système tout au long de la cinétique.

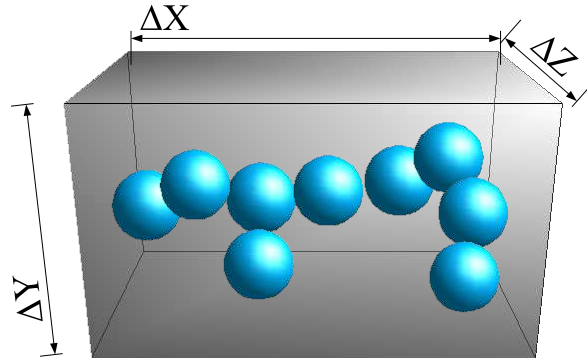


FIG. C.2: Système de boîte permettant de connaître les dimensions d'un amas dans les 3 directions de l'espace. Ici $Dl = \Delta X$

Afin de relier les amas aux monomères qu'ils contiennent, le pointeur *pt_cluster* comporte aussi 2 pointeurs de type *struct mono* qui permettent de lister les monomères appartenant à chaque amas : *pt_first* et *pt_last*. Le pointeur *pt_first* référence le premier monomère de la liste chaînée et *pt_last* le dernier. Chaque monomère pointe vers le monomère suivant de la liste chaînée par l'intermédiaire du pointeur *pt_next* et le dernier monomère de la liste chaînée (*pt_last*) pointe vers 0. Imaginons que la configuration ait conduit à la formation d'un amas de masse $m = 5$ (5 monomères dans l'amas). Avec cette liste chaînée, on peut parcourir tous les monomères de l'amas de référence. En partant d'un monomère quelconque, il est possible de retrouver l'amas auquel il appartient par l'intermédiaire d'un pointeur de type *cluster* qui permet de remonter à l'amas parent : *pt_pere* (fig.C.3).

C.2.2 Liens

A partir d'un amas, la liste chaînée formée par les pointeurs *pt_first*, *pt_last* et l'ensemble des *pt_next* permet uniquement de lister les monomères de l'amas mais aucune information de connectivité n'est accessible. Afin de connaître le nombre de liens par monomère, on utilise un tableau de pointeur interne à chaque monomère : *struct_mono* * *pt_liens*[*i*]. *pt_liens* peut pointer sur au maximum *i* autres monomères. Lors de la création d'un lien entre deux monomères 1 et 2, un des pointeurs de liens de 1 va pointer sur le monomère 2 et un des pointeurs liens de 2 pointera sur 1 (voir fig.C.4). Ensuite, pour connaître le nombre total de liens à partir d'un monomère quelconque *i*, on calcule simplement le nombre total de pointeurs liens non nuls partant de ce monomère :

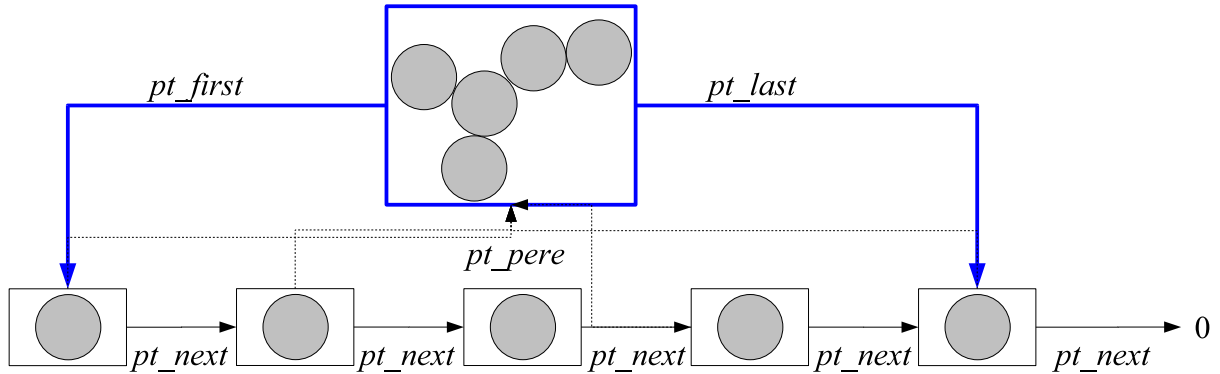


FIG. C.3: Définition d'un amas de masse m (ici $m = 5$) au sens du programme informatique.

Listing C.12: Calcul du nombre de liens à partir d'un monomère i

```

{k=0;
 for (s=0;s<12;s++){
  if ((pt_mono+i)->ptliens[s])
   k++;
 }

```

Cette procédure, réalisée sur l'ensemble des monomères donne accès à la connectivité moyenne $\langle z \rangle$ du système au cours de l'agrégation. La fraction de monomères possédant de 0 ($F(0)$) à i ($F(i)$) liens peut aussi être calculée. Ces différentes fractions de liens s'avèrent très utiles dans l'étude des phénomènes d'agrégation réversible.

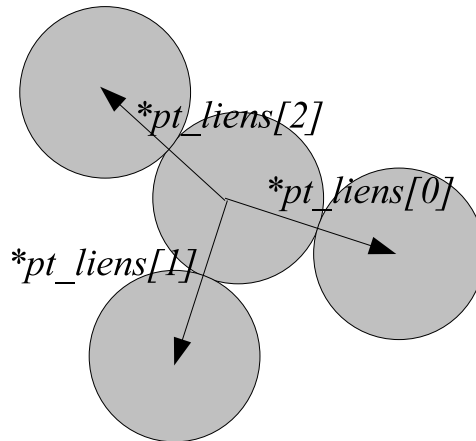


FIG. C.4: Exemple de liens internes d'un amas de masse $m = 4$: le monomère centrale pointe vers 3 autres monomères.

L'algorithme permettant de mimer complètement le processus d'agrégation est découpé en 2 parties :

Mise a jour de la collection d'amas

Mouvement de la collection d'amas

C.2.3 Mise a jour de la collection d'amas

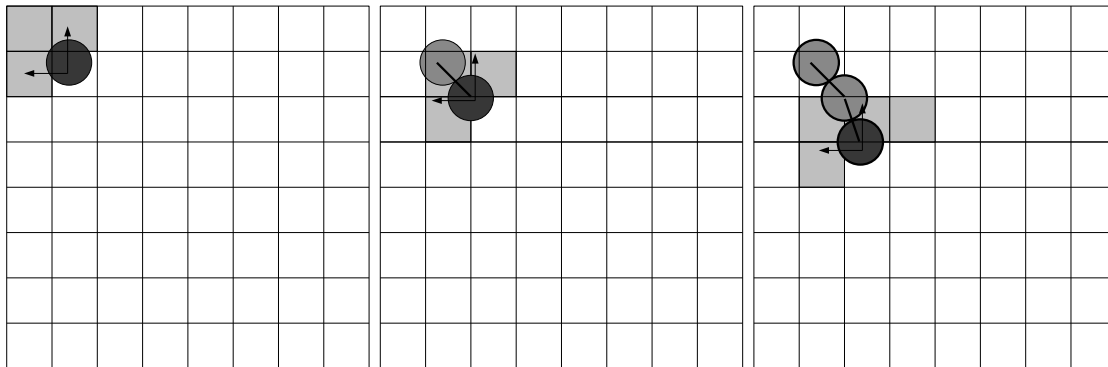


FIG. C.5: Début de la construction des amas en parcourant toutes les cellules. (a) à partir d'une sphère, seules les cellules arrières voisines sont analysées. (b) Détection d'une sphère appartenant à une cellule testée et $d < 1 + \varepsilon$. Un amas de masse 2 est construit (cas DLCA). (c) Une autre sphère appartenant à une cellule testée et vérifiant $d < 1 + \varepsilon$ est ajoutée à l'amas précédent.

Partons d'une configuration donnée de N_0 monomères dans une boîte L^3 . Au départ de la simulation on décide de la portée de l'interaction (ε) et du type d'agrégation (α , β). A $t = 0$, correspondant à l'état initial non agrégé, seules des sphères sont présentes et le nombre d'amas est : $N(m) = N_0$ avec $m = 1$. Les sphères sont des amas de masse $m = 1$.

Au début de la procédure de construction des amas, la collection des N_c amas est toujours re-initialisée : $N_c = N_0$. Le pointeur *pt_cluster* comporte alors N_0 amas de masse $m = 1$. Par contre la liste de liens de chaque monomère n'est jamais remise à 0. On parcourt ensuite une à une toutes les cellules i de la boîte de simulation en partant de $i = 0$, la cellule du coin supérieur gauche (centre de cette cellule a pour coordonnée $(1/2, 1/2, 1/2)$). Chaque cellule permet de remonter aux sphères qu'elle peut contenir par l'intermédiaire de la structure *reseau* composé d'un tableau de pointeurs de monomères :

Listing C.13: Structure réseau et pointeur res

```
struct reseau {
struct mono *ptm[8];
}*res;
```

Si, dans la cellule testée i , on trouve un monomère (1) alors une procédure va détecter toutes les autres sphères appartenant aux cellules voisines (cellules d'indices $j \leq i$). Pour toutes les sphères voisines trouvées, si la distance centre à centre vérifie $d < 1 + \varepsilon$, alors une autre procédure est appelée : elle permet de tester si le lien entre ces 2 sphères étaient formé à l'étape précédente ou ne l'était pas.

Sphère voisine détectée

Si le lien était formé (il existe alors un lien réel du monomère de référence (1) vers la sphère voisine détectée (2)), alors on essaye de casser ce lien avec une probabilité β :

Listing C.14: Test de la probabilité de casser un lien

```
if (drand48() <  $\beta$ ) // cassure du lien
return (1);
```

Dans le cas DLCA, les liens formés ne cassent jamais et cette étape n'est pas nécessaire. Si le lien se casse, le nombre de liens réels et virtuels est réajusté : $NLR = NLR - 1$ et $NLV = NLV + 1$ (on définit un lien virtuel lorsque deux sphères 1 et 2 vérifient $d_{12} < 1 + \varepsilon$ mais que, soit le lien a été cassé soit il n'a pas été créé) et les pointeurs de liens de $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$ pointent dorénavant vers le pointeur nul. Si le lien n'était pas formé alors on essaye de le créer avec une probabilité α :

Listing C.15: Test de la probabilité de créer un lien

```
if (drand48() <  $\alpha$ ) // création du lien
return (1);
```

Si on réussit à faire le lien alors $NLR = NLR + 1$ et un des pointeurs nuls de 1 pointe désormais vers 2 et un des pointeurs nuls de 2 pointe désormais vers 1. Si la sphère 1 n'appartenait pas au même amas que la sphère 2 (les deux monomères pointaient vers un pointeur pt_pere différent) alors l'amas pointé par la sphère 1 est collé à l'amas pointé par la sphère 2 (voir fig.C.8) et la liste des amas est mise à jour : $N_c = N_c - 1$ (voir fig.C.6).

Aucune Sphère voisine détectée ou sphère voisine trop éloignée

Si aucune cellule voisine ne possède de sphère ou que les cellules possèdent des sphères mais vérifient $d_{12} > 1 + \varepsilon$, on passe à la cellule suivante $i = i + 1$.

Bilan

La procédure se termine lorsque toutes les cellules ont été testées $i = L^3 - 1$. Il y'a alors N_c amas à l'intérieur de la boîte de simulation et chaque monomère possède un certain nombre de liens vers des monomères appartenant au même amas. Le nombre d'amas de

masse m est lié à N_c par la relation :

$$N_c = \sum_m N(m) \quad (\text{C.2})$$

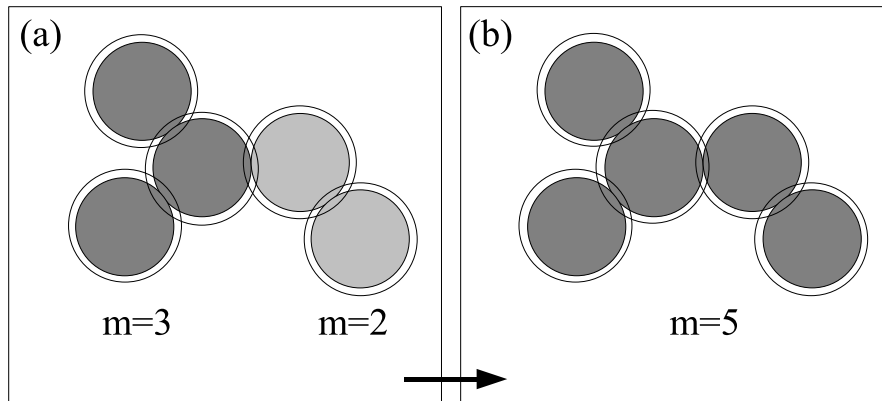


FIG. C.6: Formation d'un amas de masse $m = 5$ à partir de 2 amas ($m = 3$ et $m = 2$)

C.2.4 mouvements de la collection d'agrégats

Une fois la construction des amas terminée, on se retrouve alors avec une collection de N_c amas. Chaque amas constitué de m de monomères, est considéré comme rigide et se déplace en un seul bloc. Les déplacements sont réalisés, à l'image du modèle de sphères dures de l'Annexe B, par l'intermédiaire du tableau de direction \vec{s} en choisissant une direction aléatoirement à chaque déplacement d'amas. La procédure simplifiée est la suivante :

1. Initialisation du mouvement
2. Probabilité de mouvement
3. détection du voisinage.
4. Mouvement.

Ces différentes étapes sont répétées N_c fois dans une unité de temps de simulation. L'unité de temps physique correspond toujours au déplacement d'un monomère sur une distance égale à son diamètre d_0 .

A la différence d'un modèle de sphères dures où toutes les sphères ont le même rayon r_0 et par conséquent le même coefficient de diffusion D_0 , il faut ici tenir compte des rayons de chaque amas. Un amas de masse m possède un coefficient de diffusion $D(m)$ donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (\text{C.3})$$

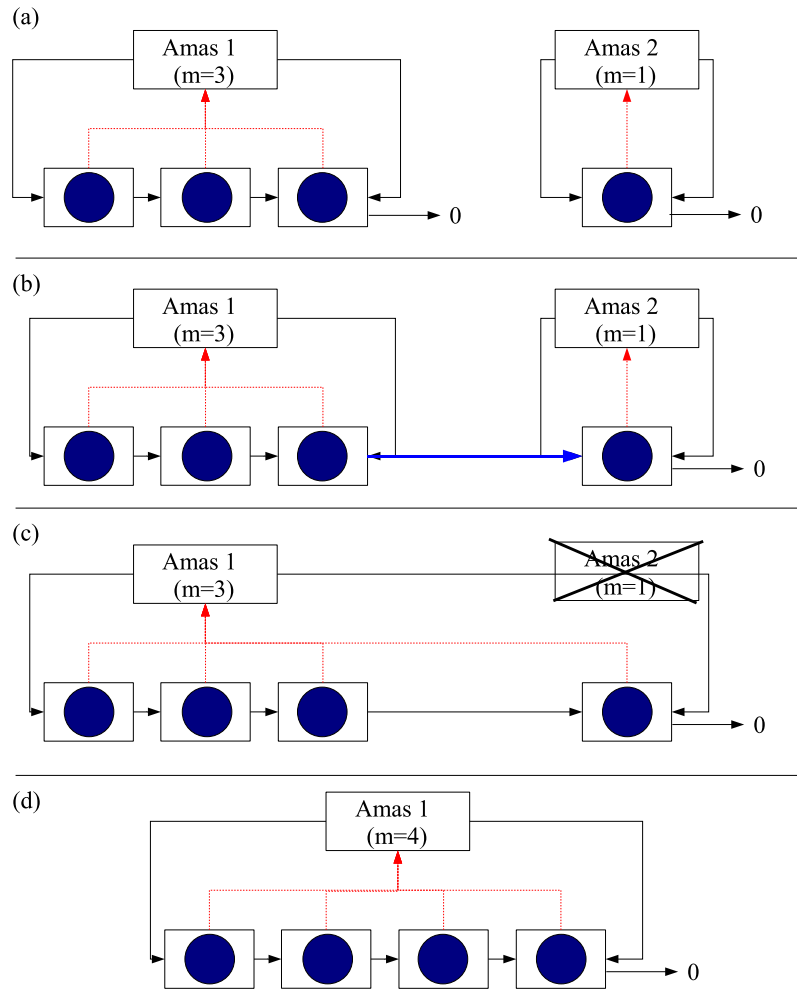


FIG. C.7: Principe de la procédure de collage entre un amas de masse $m = 3$ et un amas de masse $m = 1$. (a) structures initiales, (b) et (c) mise à jour des pointeurs, (d) amas final de masse $m = 4$. A la fin de la procédure $N_c = N_c - 1$.

Dans nos simulations, cela revient à choisir un coefficient de diffusion de la forme $D(m) \propto 1/m$ ($m \propto R^{df}$). Ainsi les amas se déplaceront avec un coefficient de diffusion $D(m)$ inversement proportionnel à leur rayon R .

C.2.4.1 Initialisation du mouvement

On tire aléatoirement un numéro d'amas `num_cluster` parmi la collection d'amas (N_c) (listing C.16) en s'assurant que cet amas n'est pas le gel (auquel cas il ne bouge pas) et une direction aléatoire $\vec{d} = (x_d, y_d, z_d)$ dans le tableau de direction (listing C.17).

Listing C.16: Tirage aléatoire d'un amas parmi N_c

```
do {
    num_cluster=(unsigned long int) floor (drand48()*(double)No);
}
while ((pt_cluster+num_cluster)->masse==0 ||
        (pt_cluster+num_cluster)->Dl>Ld-bord); //le gel
```

Listing C.17: Tirage aléatoire d'une direction dans le tableau de direction

```
num_dir=(unsigned long int) floor (drand48()*(double)ndir);
```

C.2.4.2 Probabilité de mouvement

On tire aléatoirement un nombre dans l'intervalle $[0, 1]$ et on le compare à $3/\langle R \rangle$ avec $\langle R \rangle = (\Delta X + \Delta Y + \Delta Z)/2$ (listing C.18). Si ce nombre est inférieur à $3/\langle R \rangle$, on décide de bouger l'amas et on passe à l'étape suivante. Chaque sphère appartenant à l'amas se déplace alors dans la direction \vec{d} sur une distance s . Pour chaque sphère de l'amas, on calcule les nouvelles coordonnées après déplacement (x_n, y_n, z_n) (ces coordonnées sont pour le moment temporaires car aucune détection des voisins gênants n'a encore été effectuée) par l'intermédiaire d'un appel de fonction (listing C.19).

C.2.4.3 Sorties de boîte

Si l'amas bouge et que l'un de ces monomères sort de la boîte, on réajuste tout l'amas au contact du bord de la boîte dans la direction de mouvement. Les coordonnées (x_d, y_d, z_d) du vecteur de déplacement sont réajustées.

C.2.4.4 Voisinage et mouvement

On vérifie son voisinage entre son point de départ et son point d'arrivée : s'il rencontre un autre amas, le mouvement doit être stoppé au contact du monomère le plus gênant appartenant à l'un des amas voisins et les positions de tous les monomères de l'amas déplacé seront alors recalculées pour coïncider avec ce point de contact. Si le mouvement n'est pas gêné, tout l'amas est déplacé de (x_d, y_d, z_d) sans réajustement.

Listing C.18: Probabilité de déplacer un amas

```
if (drand48() < (3./(DX+DY+DZ)))
    return (1); //mouvement
else
    return (0); //pas de mouvement
```

Listing C.19: Procédure initiale de détection des voisins gênants.

```

void clust_to_mono(struct cluster*ptc)
{
struct mono *ptml;
ptc=pt_cluster+num+cluster;
ptml=ptc->pt_first;
do
{
xn=ptml->x + xd;
yn=ptml->y + yd;
zn=ptml->z + zd;
//fonction de détection des voisins gênants
test_voisins(ptml);
ptml=ptml->pt_next;
}
while(ptml);

```

La détection du voisinage d'un amas est réalisé de la même façon que pour le mouvement d'une sphère de l'annexe B. Pour chacune des sphères de l'amas, une procédure détecte la sphère la plus gênante parmi toutes les sphères gênantes détectées. Pour chaque sphère on stocke le voisin le plus gênant. On compare ensuite les distances pour lesquelles chaque sphère se déplace au contact de son voisin le plus gênant. La plus petite de toutes ces distances (sur l'axe de direction) donne le déplacement à effectuer. Les nouvelles coordonnées x_n, y_n, z_n de chaque monomère de l'amas sont calculées et l'amas déplacé.

Les informations sur l'amas sont mises à jour (listing C.21).

C.2.4.5 Incrémentation

Après cette procédure, un compteur est incrémenté d'une unité. On choisit ensuite un autre amas aléatoirement. Lorsque ce compteur arrive à la valeur N_c , on retourne dans la procédure de mise à jour de la collection d'amas.

Listing C.20: Procédure de mise à jours des positions des monomères de l'amas après détection du voisin le plus gênant.

```
void mouvement( cluster*ptc)
{
struct mono *ptm1;
ptc=pt_cluster+num+cluster;
ptm1=ptc->pt_first;
do
{
ptm1->x=ptm1->x + x_d;
ptm1->y=ptm1->y + y_d;
ptm1->z=ptm1->z + z_d;
ptm1=ptm1->pt_next;
}
while(ptm1);
```

Listing C.21: Procédure de mise à jours des informations de l'amas.

```
(pt_cluster+num+cluster)->Xmin+=x_d;
(pt_cluster+num+cluster)->Xmax+=x_d;
(pt_cluster+num+cluster)->Ymin+=y_d;
(pt_cluster+num+cluster)->Ymax+=y_d;
(pt_cluster+num+cluster)->Zmin+=z_d;
(pt_cluster+num+cluster)->Zmax+=z_d;
```

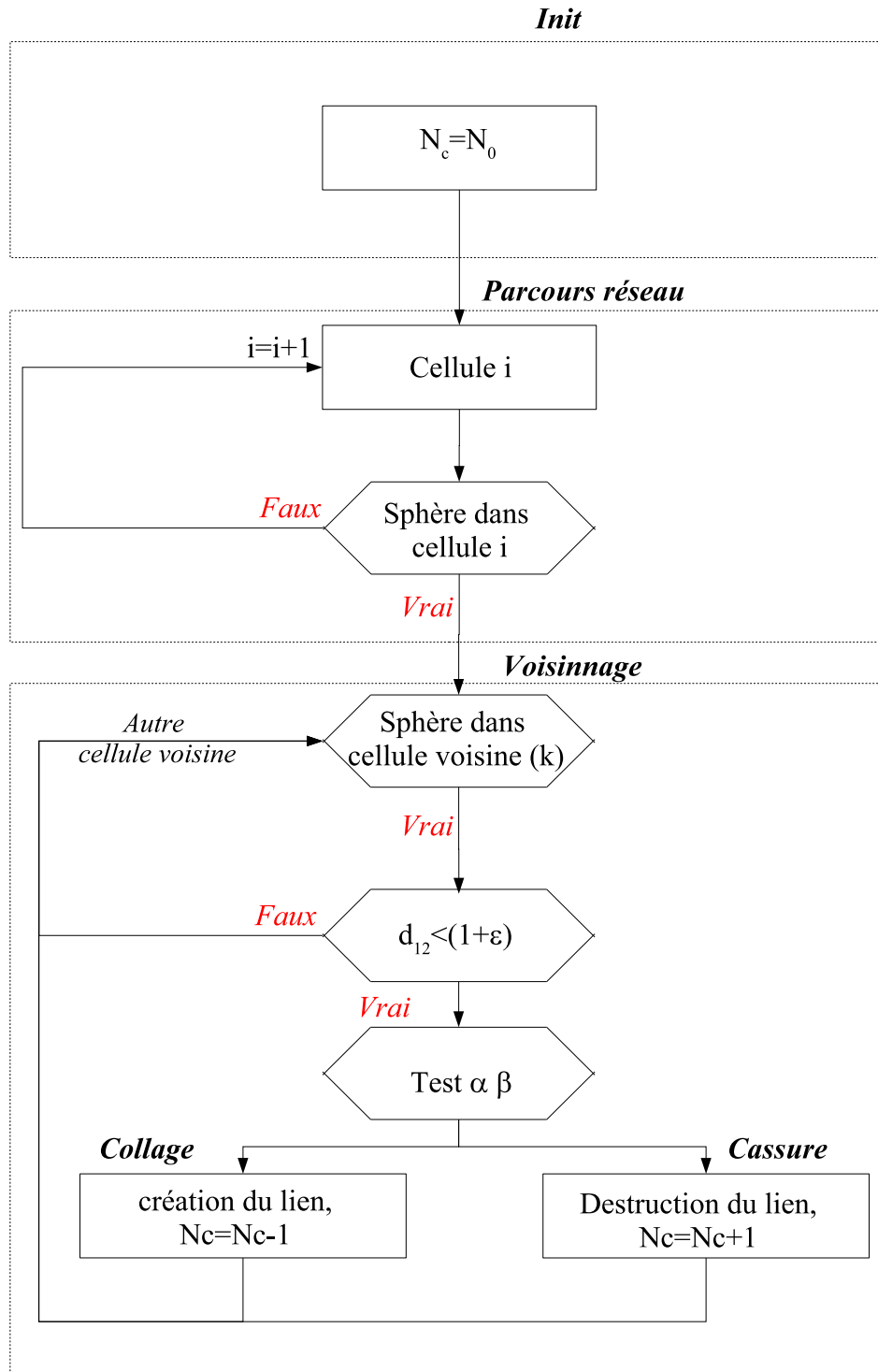


FIG. C.8: Algorithme général.

C.3 Conclusion

Cet algorithme permet de mimer le comportement des phénomènes d'agrégation irréversible ($\alpha = 1, \beta = 0$) et réversible ($\alpha, \beta < 1$). Il peut aussi être utilisé pour une assemblée de sphères dures browniennes sans attractivité ($\alpha = 0$) bien qu'il soit préférable d'utiliser le premier algorithme (annexe B) développé à cet effet. Dans les 2 algorithmes, les positions (x, y, z) des monomères sont accessibles à tout instant et à partir de cette information, de nombreuses grandeurs macroscopiques peuvent être calculées et analysées à partir des sorties du programme (fichiers textes contenant des moyennes en log du temps). D'autres informations comme les différents degrés d'agrégation ou la connectivité sont aussi accessibles par l'intermédiaire de la structure des amas (masse, taille, rayon).

Enfin, les fichiers de positions (monomères, gel) sont extraits durant la simulation (fichiers binaires) et permettent un traitement ultérieur des informations de positions et de structures (fonctions de corrélation de paire, facteurs de structure à un instant t).

Symboles

C	Concentration en sphères
$D(m)$	Coefficient de diffusion d'un amas de masse m
D_0	Coefficient de diffusion d'une sphère
$\langle z \rangle$	Connectivité moyenne
k	Constante de Boltzmann
ϕ_{dense}	Densité de la phase dense
ϕ_{gaz}	Densité de la phase gaz
d_0	Diamètre d'une sphère ($d_0 = 1$)
d_f	Dimension fractale
ε	Distance d'attractivité entre 2 sphères
$\Delta_e - 1$	Distance moyenne au premier voisin
$\langle r^2 \rangle$	Distance quadratique moyenne
u	Energie d'interaction
E_L	Energie de l'état lié
E_{NL}	Energie de l'état non lié
F	Energie libre
F_a	Energie libre partie attractive
F_r	Energie libre partie répulsive
S	Entropie
γ	Exposant de la fonction de coupure $f(r/R)$
$S(q)$	Facteur de structure du système
$c(r)$	fonction de corrélation directe
$g(r)$	fonction de corrélation du système
$h(r)$	Fonction de corrélation totale du système
p_s	Fraction de sites
p_{sc}	Fraction critique de sites
p_b	Fraction de liens
p_{bc}	Fraction critique de liens
$F(z)$	Fraction de sphères connectées a z autres sphères
ϕ	fraction volumique de sphères
ϕ_e	Fraction volumique effective

ϕ_{ec}	Fraction volumique effective pour $p_b = 1$
ϕ_t	Fraction volumique totale
ϕ_{tc}	Fraction volumique totale pour $p_b = 1$
$K_{i,j}$	kernel i, j
L	largeur de la boite de simulation
ξ	Longueur de corrélation
m^*	Masse caractéristique de coupure de $N(m)$
m_c	Masse critique (de la transition floculation percolation)
m_n	Masse moyenne en nombre
m_w	Masse moyenne en poids
m_z	Masse moyenne en z
M^k	Moment d'ordre k
\bar{M}^k	Moment réduit d'ordre k
m	Nombre d'agrégation
N_c	Nombre d'amas
$N(m)$	Nombre d'amas de taille m
N_{NL}	Nombre de contact dans l'état non lié
N	Nombre de contacts
N_L	Nombre de contacts dans l'état lié
N_0	Nombre de sphères
τ^{-1}	Paramètre d'adhésivité
A	Partie attractive de B_2
$g(r)^+$	Partie connectée de $g(r)$
$g(r)^*$	Partie non connectée de $g(r)$
P_2	Percolation dans 2 directions
P_3	Percolation dans 3 directions
P_1	Percolation dans une seule direction
ϕ_{por}	Porosité
μ	Potentiel chimique
$V(r)$	Potentiel d'interaction de paire
Π	Pression osmotique
β	Probabilité de casser un lien (créé)
α	Probabilité de créer un lien (non créé)
P	Probabilité de faire un lien
R_c	Rayon critique (de la transition floculation percolation)
r_0	Rayon d'une sphère dure
$R_{col,i}$	Rayon de collision d'un amas de masse i
$R_g(m)$	Rayon de giration d'un amas de masse m

R_{gz}	Rayon de giration moyen en z
B_2	Second coefficient de viriel
B_2^{HS}	Second coefficient de viriel de sphères dures
B_2^{SW}	Second coefficient de viriel puits carré
$B_{2,rep}$	Second coefficient de viriel, partie répulsive
$B_{2,attr}$	Second coefficient de viriel, partie attractive
T	Température
$B_{2,rep}$	Second coefficient de viriel, partie répulsive
$B_{2,attr}$	Second coefficient de viriel, partie attractive
s	Taille du pas de déplacement
T	Température
t_g	Temps de gel
t_{sim}	Temps de simulation
t_c	Temps pour lequel $m_w = m_c$
t_{user}	Temps utilisateur
t	Temps physique
q	Vecteur de diffusion
V_{cum}	Volume cumulé
V_i	Volume d'un amas i
v	Volume d'une sphère

Bibliographie

- [1] M. Carpineti, F. Ferri, M. Giglio, E. Paganini, U. Perini, Phys. Rev. A **42**, no. 12, 7347 (1990)
- [2] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio, M. Sozzi, Prog. Colloid & Polym. Sci. **89**, 60 (1992)
- [3] C. G. de Kruif, M. A. M. Hoffmann, M. E. van Marle, P. J. J. M. van Mil, S. P. F. M. Roefs, M. Verheul, N. Zoon, Faraday Discuss. **101**, 185 (1995)
- [4] S. H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino, P. Tartaglia, J. Phys. : Condens. Matter **6**, 10855 (1994)
- [5] D. A. Weitz, M. Oliveria, Phys. Rev. Lett. **52**, no. 16, 1433 (1984)
- [6] T. Nicolai, S. Cocard, Eur. Phys. J. E **5**, 221 (2001)
- [7] F. Lafleche, D. Durand, T. Nicolai, Macromolecules **36**, 1331 (2003)
- [8] F. Lafleche, T. Nicolai, D. Durand, Y. Gnanou, D. Taton, Macromolecules **36**, 1341 (2003)
- [9] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. **51**, no. 13, 1119 (1983)
- [10] M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, Phys. Rev. Lett. **51**, 1123 (1983)
- [11] R. Jullien, M. Kolb, J. of Phys. **A17**, L643 (1984)
- [12] M. Kolb, R. Jullien, J.Phys. Lett. **45**, L977 (1984)
- [13] F. Lafleche, Chimie et physico-chimie des polymères, Université du Maine (2002)
- [14] P. Aymard, D. Durand, T. Nicolai, J. C. Gimel, Fractals **5**, 23 (1997)
- [15] J. Hansen, I. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, 1990)
- [16] R. Zallen, *The Physics of Amorpheus Solids* (Wiley, New York, 1983)
- [17] P. N. Pusey, W. van Megen, Nature **320**, 340 (1986)
- [18] J. Zhu, R. Li, W. Meyer, R. H. Ottewill, Nature **387**, 883 (1997)
- [19] W. K. Kegel, Langmuir **16**, 939 (2000)
- [20] L. V. Woodcock, Nature **385**, 141 (1997)
- [21] S. C. Mau, L. V. Huse, D. A. Woodcock, Phys. Rev. E **59**, 14396 (1999)
- [22] I. Volkov, M. Cieplak, J. Koplik, J. R. Banavar, Phys. Rev. E **66**, 061401 (2002)

- [23] D. W. Cooper, Phys. Rev. A **38**, no. 1, 522 (1988)
- [24] J. G. Berryman, Phys. Rev. A **27**, no. 2, 1053 (1983)
- [25] W. S. Jodrey, E. M. Tory, Phys. Rev. A **32**, no. 4, 2347 (1985)
- [26] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, no. 1, 1 (1943)
- [27] S. Torquato, Phys. Rev. E **51**, no. 4, 3170 (1995)
- [28] S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials*, volume 16 (Springer, 2002)
- [29] S. Torquato, B. Lu, J. Rubinstein, Phys. Rev. A **41**, no. 4, 2059 (1990)
- [30] L. S. Ornstein, F. Zernike, Proc. Acad. Sci. **17**, 793 (1914)
- [31] L. A. Feigin, P. I. Svergun, *Structure analysis by small angle X-rays and neutron scattering* (Academic Press, London, 1967)
- [32] S. Broadbent, J. Hammersley, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **53**, no. 3, 629 (1957)
- [33] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, second edition (Taylor Francis, London, 1992)
- [34] J.-F. Gouyet, *Physique et structures fractales* (Masson, Paris, 1992)
- [35] M. Yanuka, R. Englman, J. Phys. A : Math. Gen. **23**, L339 (1990)
- [36] Y. Y. Tarasevich, S. C. van der Marck, Int. J. Mod. Phys. C **10**, no. 7, 1193 (1999)
- [37] A. L. R. Bug, S. A. Safran, G. S. Grest, I. Webman, Phys. Rev. Lett. **55**, no. 18, 1896 (1985)
- [38] I. Balberg, M. Binenbaum, Phys. Rev. A **35**, no. 12, 5174 (1987)
- [39] S. A. Safran, I. Webman, G. S. Grest, Phys. Rev. A **32**, no. 1, 506 (1985)
- [40] G. Stell, P. A. Rikvold, Chem. Eng. Comm. **51**, 233 (1987)
- [41] Y. C. Chiew, G. Stell, E. D. Glandt, J. Chem. Phys. **83**, no. 2, 761 (1985)
- [42] L. Blum, G. Stell, J. Chem. Phys. **71**, 42 (1979)
- [43] L. Blum, G. Stell, J. Chem. Phys. **72**, 2212 (1980)
- [44] J. C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, J. Phys. A : Math. Gen. **32**, L515 (1999)
- [45] Y. Y. Tarasevich, S. C. van der Marck, Int. J. Mod. Phys. C **10**, no. 7, 1193 (1999)
- [46] C. D. Lorenz, R. M. Ziff, G. Stell, Phys. Rev. E **57**, 230 (1998)
- [47] P. A. Rikvold, G. Stell, J. Chem. Phys. **82**, no. 2, 1014 (1985)
- [48] S. B. Lee, S. Torquato, J. Chem. Phys. **89**, no. 5, 3258 (1988)
- [49] A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien, Phys. Rev. B **48**, 9345 (1993)
- [50] M. Lattuada, P. Sandkuhler, H. Wu, J. Sefcik, M. Morbidelli, Adv. Colloid Interface Sci. **103**, no. 33-56 (2003)
- [51] P. Meakin, Phys. Rev. A **27**, 604 (1983)

-
- [52] A. E. Gonzalez, G. Ramirez-Santiago, J. Colloid Interf. Sci. **182**, 254 (1996)
- [53] M. v. Smoluchowsky, Phys. Z. **17**, 585 (1916)
- [54] M. v. Smoluchowsky, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1918)
- [55] A. E. Gonzalez, Phys. Lett. A **171**, 293 (1992)
- [56] A. E. Gonzalez, J. Phys. A : Math. Gen. **26**, 4215 (1993)
- [57] A. E. Gonzalez, Phys. Rev. Lett. **71**, no. 14, 2248 (1993)
- [58] A. Hasmy, R. Jullien, J. Non-Cryst. Solids **186**, 342 (1995)
- [59] M. Lattuada, H. Wu, A. Hasmy, M. Morbidelli, Langmuir **19**, 6312 (2003)
- [60] J. C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, J. Sol-Gel Sci. Technol. **15**, no. 2, 129 (1999)
- [61] J. C. Gimel, D. Durand, T. Nicolai, Phys. Rev. B **51**, no. 17, 11348 (1995)
- [62] T. Viscek, *Fractal Growth Phenomena*, 2nd edition (World scientific, 1989)
- [63] P. Meakin, Physica Scripta **46**, 295 (1992)
- [64] R. Jullien, M. Kolb, R. Botet, J. Physique Lett. **45**, L211 (1984)
- [65] T. Nicolai, D. Durand, J. C. Gimel, Phys. Rev. B **50**, no. 22, 16357 (1994)
- [66] R. Klein, D. A. Weitz, M. Y. Lin, H. M. Lindsay, R. C. Ball, P. Meakin, Prog. Colloid & Polym. Sci. **81**, 161 (1990)
- [67] M. Lattuada, H. Wu, M. Morbidelli, J. Colloid Interf. Sci. **268**, 96 (2003)
- [68] P. Sandkuhler, J. Sefcik, M. Lattuada, H. Wu, M. Morbidelli, AIChE J. **49**, no. 6, 1542 (2003)
- [69] G. Odriozola, A. Schmitt, J. Callejas-Fernandez, R. Martinez-Garcia, R. Hidalgo-Alvarez, J. Chem. Phys. **111**, no. 16, 7657 (1999)
- [70] T. Nicolai, D. Durand, J. C. Gimel, *Light Scattering : principles and developpement* (Clarendon Press, 1996)
- [71] M. Carpineti, Giglio, Adv. Colloid Interface Sci. **46**, 73 (1993)
- [72] A. D. Dinsmore, D. A. Weitz, J. Phys. : Condens. Matter **14**, 7581 (2002)
- [73] R. Higgins, *Polymers and Neutrons scattering*, volume 4 (Clarendon Press, Oxford, 1994)
- [74] M. Carpineti, M. Giglio, Phys. Rev. Lett. **68**, 3327 (1992)
- [75] M. Lach-hab, A. E. Gonzalez, E. Blaisten-Barojas, Phys. Rev. E **57**, no. 4, 4520 (1998)
- [76] M. Carpineti, M. Giglio, V. Degiorgio, Phys. Rev. E **51**, no. 1, 590 (1995)
- [77] J. R. Elliott, L. Hu, J. Chem. Phys. **110**, no. 6, 3043 (1999)
- [78] R. J. Baxter, J. Chem. Phys. **49**, 2770 (1968)
- [79] B. Barboy, J. Chem. Phys. **61**, no. 8, 3194 (1974)

- [80] J. K. Percus, G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958)
- [81] R. J. Baxter, J. Chem. Phys. **49**, no. 6, 2770 (1968)
- [82] S. Fishman, M. E. Fisher, Physica A **108**, 1 (1981)
- [83] R. O. Watts, D. Henderson, R. J. Baxter, Adv. Chem. Phys. **21**, 421 (1971)
- [84] T. L. Hill, J. Chem. Phys. **23**, 617 (1955)
- [85] A. Coniglio, U. de Angelis, A. Forlani, G. Lauro, J. Phys. A : Math. Gen. **10**, no. 2, 219 (1977)
- [86] Y. C. Chiew, E. D. Glandt, J. Phys. A : Math. Gen. **16**, 2599 (1983)
- [87] T. DeSimone, S. Demoulini, R. M. Stratt, J. Chem. Phys. **85**, no. 1, 391 (1986)
- [88] T. DeSimone, R. M. Stratt, S. Demoulini, Phys. Rev. Lett. **56**, no. 11, 1140 (1986)
- [89] S. Torquato, J. Chem. Phys. **81**, 5079 (1985)
- [90] S. Torquato, J. Chem. Phys. **84**, 6345 (1986)
- [91] S. C. Netemeyer, E. D. Glandt, J. Chem. Phys. **85**, no. 10, 6054 (1986)
- [92] N. A. Seaton, E. D. Glandt, J. Chem. Phys. **86**, no. 8, 4668 (1987)
- [93] J. C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, Phys. Rev. E **66**, 061405 (2002)
- [94] J. C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, Eur. Phys. J. E **5**, 415 (2001)
- [95] D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, volume volume 1, 2nd edition (Computational Sciences series, 1996)
- [96] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967)
- [97] M. P. Allen, *Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins*, volume 23 (NIC-Directors, 2004)

Résumé

Les fluides et systèmes complexes constituent une classe de "matériaux" au sens large dont l'originalité des propriétés statiques et dynamiques résulte à la fois de la structure chimique des particules élémentaires qui les constituent et de leur organisation dans l'espace en particulier aux échelles mésoscopiques. Ces systèmes sont souvent le lieu de phénomènes d'agrégation, de gélification et/ou de séparation de phase dus aux interactions entre les entités constituantes. Les structures complexes ainsi formées peuvent s'étendre sur des échelles allant du nanomètre au macroscopique et sont parfois transitoires ou réversibles ce qui génère l'apparition de propriétés rhéologiques remarquables.

Si les systèmes présentent une grande diversité au niveau des interactions responsables des structures et au niveau de leur énergie (polymères associatifs, systèmes hétérogènes nanophasés, mélanges de colloïdes et de polymères, gels chimiques et physiques, biopolymères), au-delà des spécificités propres à chaque système nous sommes particulièrement intéressés par la recherche de lois de comportements "universelles" résultant de l'organisation spatiale des structures.

L'objectif de cette thèse est de comprendre la formation de ces structures et leur façon de remplir l'espace par modélisation des processus à l'aide de la simulation numérique. Le modèle numérique est basé sur un système de sphères dures hors réseau qui modélise par exemple un ensemble de micelles sphériques en interaction (attraction, répulsion).

La première étape consiste à distribuer les sphères dures dans une boîte cubique puis à les animer d'un mouvement brownien afin d'aboutir à un système parfaitement bien équilibré. L'introduction de paramètres décrivant la portée et l'intensité des forces attractives entre les sphères permet une étude "statique" de la transition sol-gel.

Les phénomènes d'agrégation irréversible limitée par la diffusion (DLCA) conduisent à des structures fractales qui sont modélisés par l'intermédiaire d'une probabilité de collage entre amas égale à 1 (deux amas qui se rencontrent se collent toujours de façon irréversible). Les résultats obtenus, temps de gel, dimension fractale sont analysés et comparés avec d'autres modèles, notamment sur réseau. La modélisation hors réseau permet une étude à toutes les échelles spatiales (y compris locales).

Une autre partie de ce travail a porté sur l'étude des phénomènes d'agrégation réversible. La ligne de percolation de notre modèle est comparée à celle obtenue dans l'approximation de Percus-Yevick avec les relations de fermeture de Ornstein-Zernike. La séparation de phase est clairement observée dans une certaine gamme d'interaction (distance et force) et comparée par l'intermédiaire du paramètre d'adhésivité τ^{-1} aux résultats expérimentaux et théoriques.