

Modélisations à gros grains des solutions ioniques et des suspensions

Marie Jardat
UMR PECSA

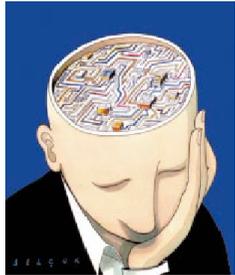
Équipe Modélisation et Dynamique Multiéchelle
Enseignant-chercheur UPMC depuis sept. 1999

JAC 2010
4 février 2010



Thématique de recherche

Propriétés structurales et dynamiques **de particules chargées en solution**



Modélisation / Simulation numérique



➔ lien avec les expériences

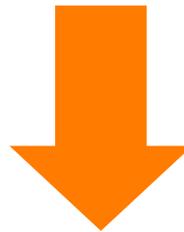
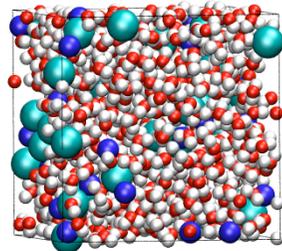
Validation du modèle

Interprétation/exploitation de résultats expérimentaux

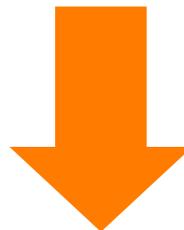
➔ outil prédictif

Principe d'une simulation numérique dynamique

Intégrer d'une manière itérative les **équations du mouvement**
pour un **échantillon représentatif** du système



trajectoires des particules du système

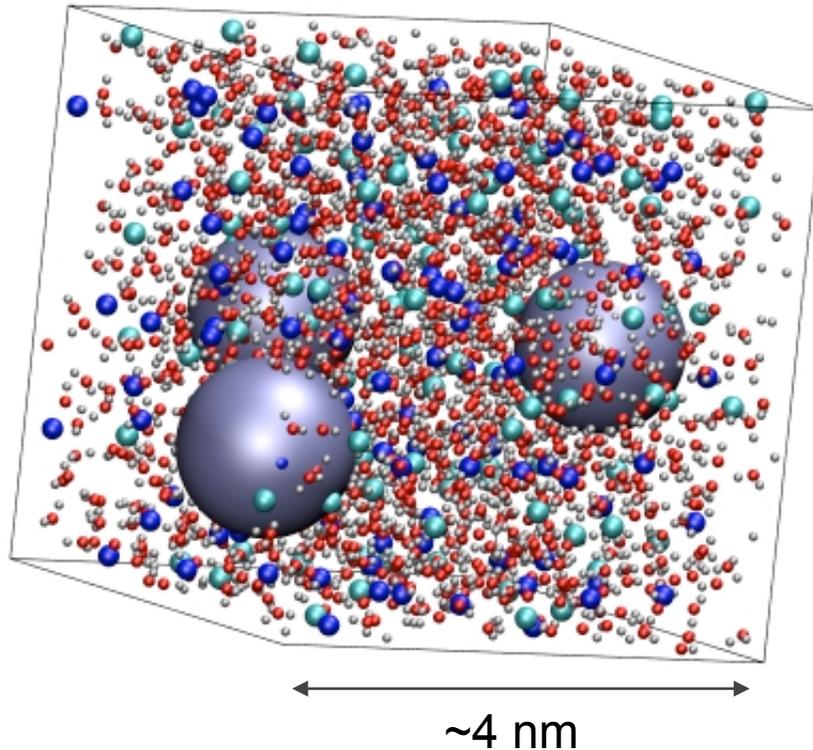


Physique
Statistique

grandeurs **structurales**
(fonctions de distribution, facteurs de structure..)
et grandeurs **dynamiques**
(coefficients de diffusion, conductivité électrique...)

Quel niveau de description du système choisir ?

Cas d'une suspension colloïdale aqueuse



= des « **grosses** » particules (1 - 1000 nm),
beaucoup de petits ions,
énormément de molécules d'eau

= un **nombre gigantesque** de molécules
en mouvement (et en interaction)

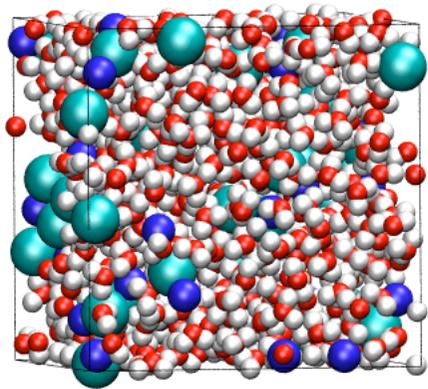
= des **temps caractéristiques** très différents
pour se déplacer d'un rayon :
Petit ion : 150 ps
Colloïde (3 nm) : 0,15 μ s



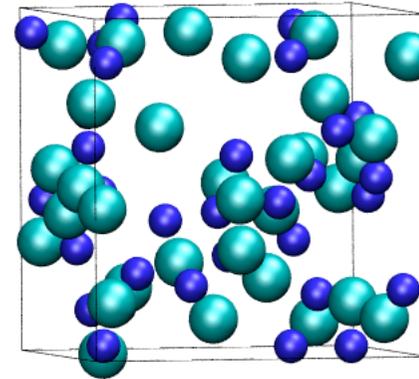
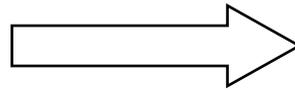
Pour décrire la dynamique des colloïdes, une
description « à gros grains » est nécessaire

Qu'est-ce qu'une description « à gros grains » ?

Description **de plus en plus « simple »** d'un système



NaCl dans l'eau,
représentation atomique



NaCl dans l'eau
solvant implicite

À chaque changement de niveau de description

conserver l'influence de ce qui a été gommé
sur les interactions et sur la dynamique

propriétés **statiques**



potentiels d'interaction **effectifs**

propriétés **dynamiques**

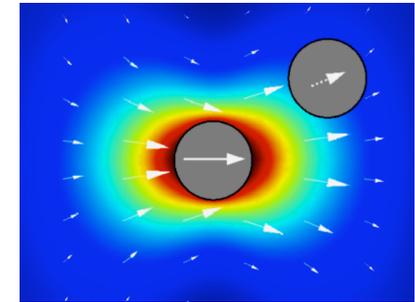


méthodes de modélisation spécifiques

Simulation de particules chargées en solvant implicite

doit rendre compte de :

- mouvement brownien
- interactions « directes » (électrostatiques,)
- interactions « indirectes » : interactions hydrodynamiques



dynamique brownienne

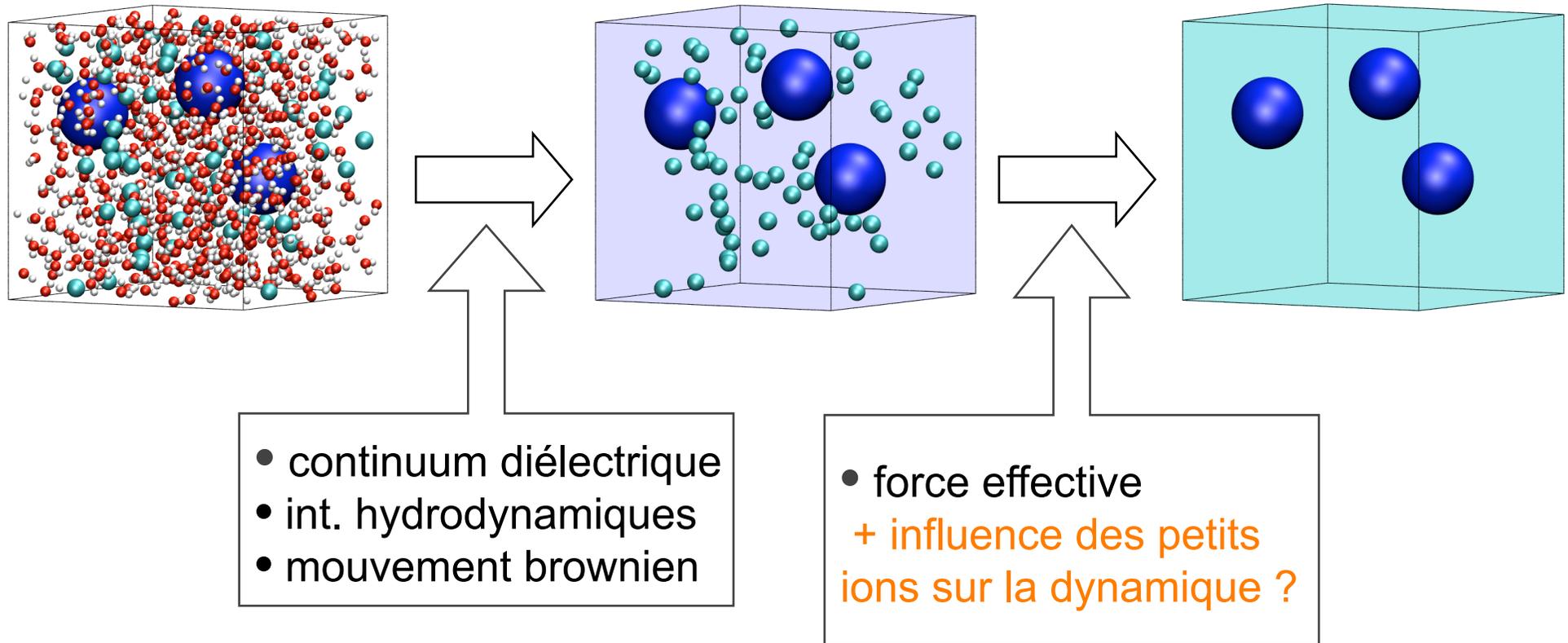
Équation stochastique du mouvement
(Codes « maison »)

Deux exemples de travaux

- 1) Développement d'une méthode de simulation à 2 échelles
- 2) Modélisation de suspensions de nanoparticules magnétiques

Procédure « à gros grains » dynamique

Système étudié : nanoparticules chargées dans l'eau, avec sel ajouté

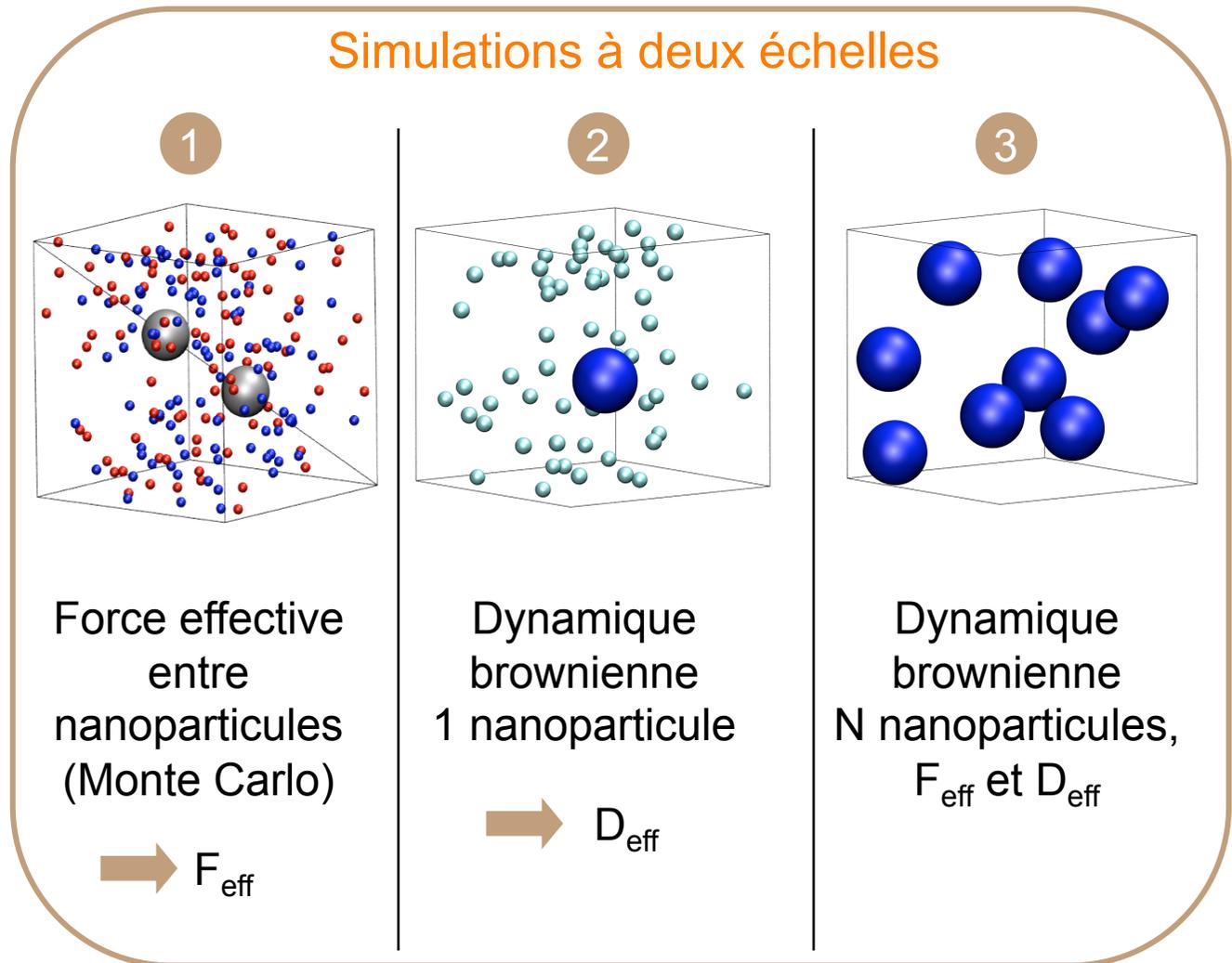


➔ procédure de simulation à deux échelles
(validée sur des systèmes modèles)

Procédure « à gros grains » dynamique

grandeurs d'entrée de la dynamique brownienne : - potentiel d'interaction
- diffusion à dilution infinie

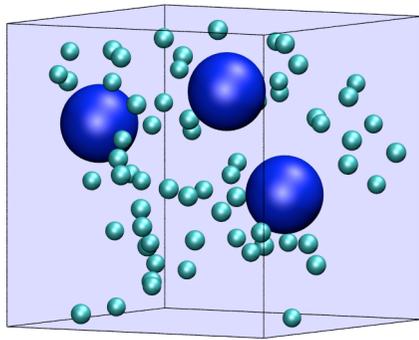
Simulations à deux échelles



Procédure « à gros grains » dynamique

grandeurs d'**entrée** de la dynamique brownienne : - potentiel d'interaction
- diffusion à dilution infinie

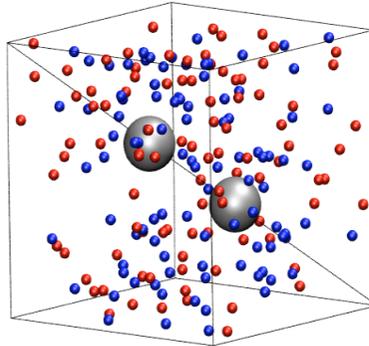
Simulation à une
échelle



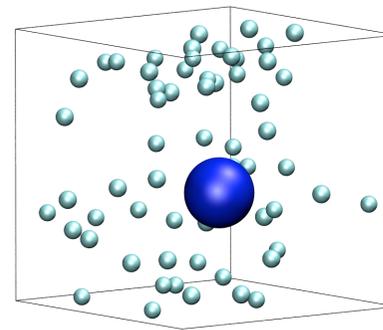
1 semaine

Simulations à deux échelles

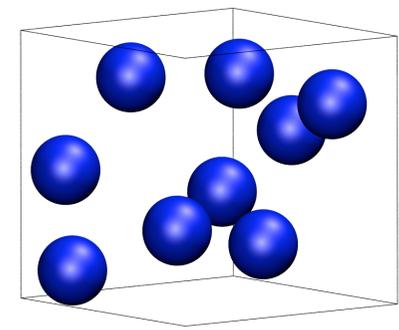
1



2



3

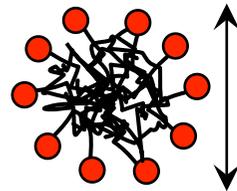


quelques heures

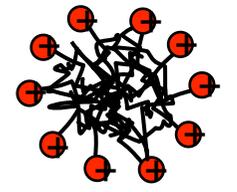
Utilisation de la procédure pour exploiter des expériences

Objectif

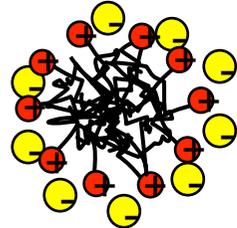
Déterminer les **propriétés individuelles de micelles** :



rayon R



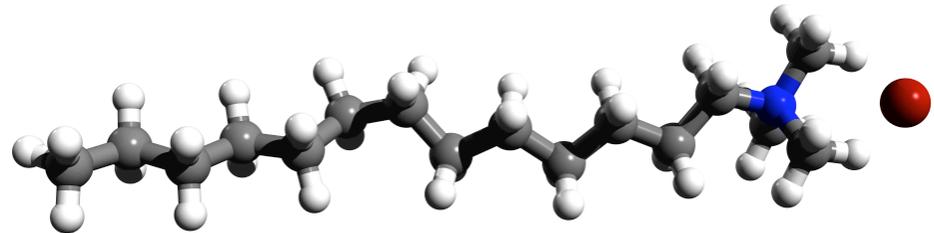
charge +Z (= nombre d'agrégation)



charge « effective » $Z_{\text{eff}} = Z - (\text{Nb d'ions condensés})$

Systeme

Monomère TTABr



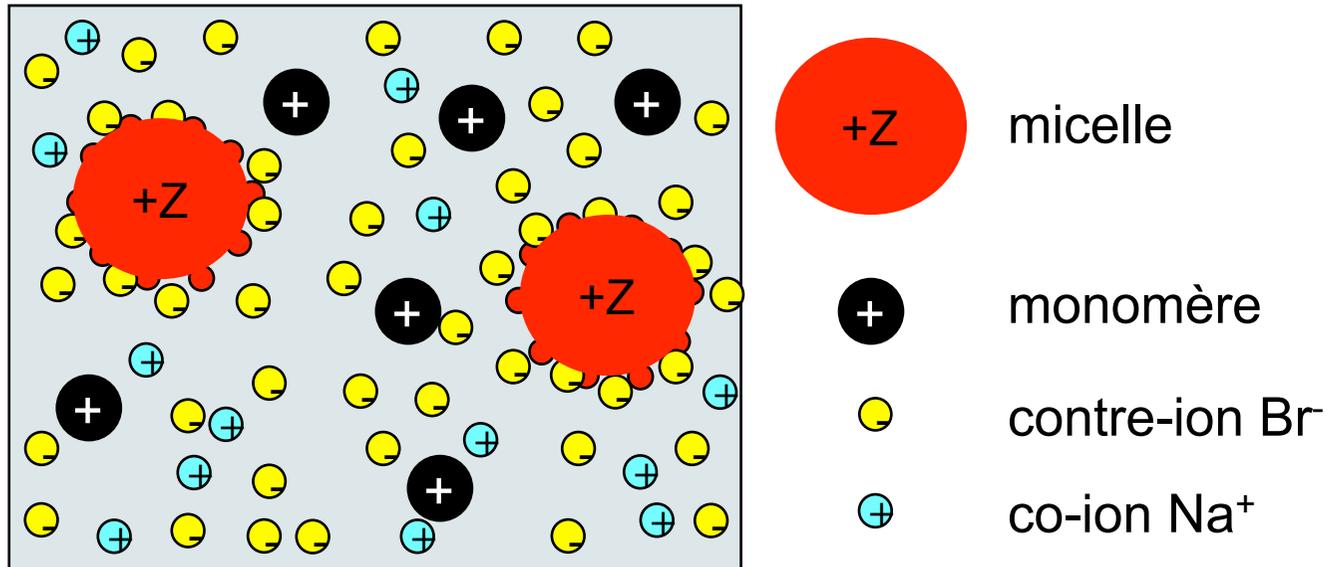
En présence de NaBr, $C_{\text{NaBr}} = 10 \text{ mM}, 50 \text{ mM}, 200 \text{ mM}$

Mesure du coefficient d'autodiffusion D_{self} par RMN

(V. Dahirel, B. Ancian, O. Lequin)

Utilisation de la procédure pour exploiter des expériences

Démarche

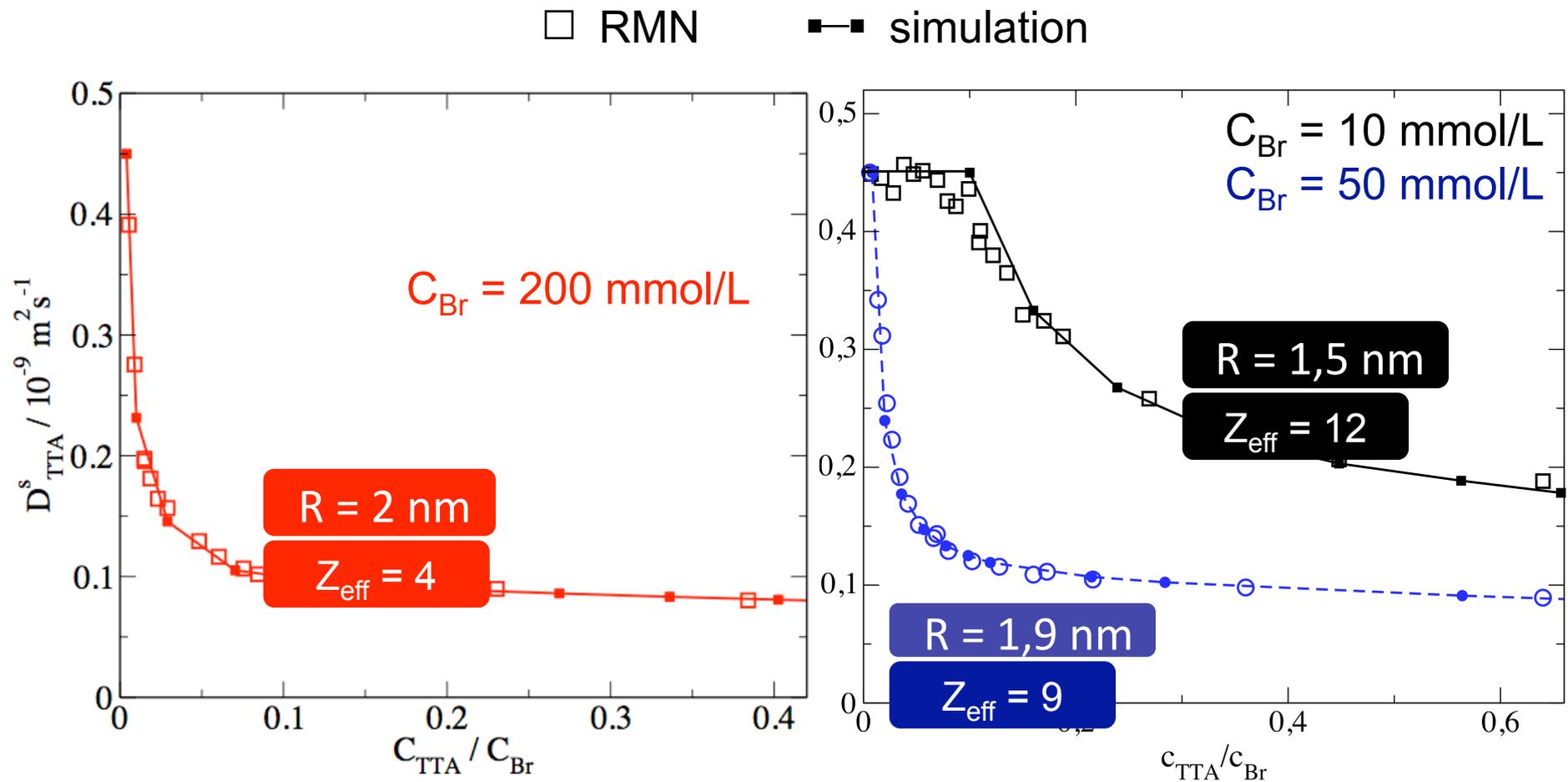


Simulations pour différents R

A chaque fois, calcul du coefficient d'autodiffusion

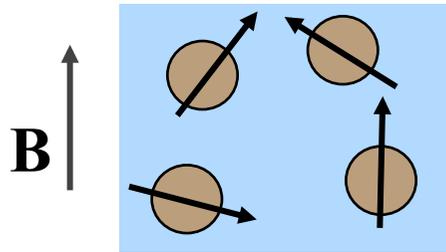
Ajustement de la valeur R du rayon jusqu'à accord calculs/expériences

Coefficients de diffusion mesurés et calculés



Les mêmes paramètres donnent un bon accord avec la diffusion de lumière

Modélisation d'une suspension de ferrofluide par DB



Ferrofluide = suspension de particules nanométriques, chacune possédant un **moment magnétique permanent**

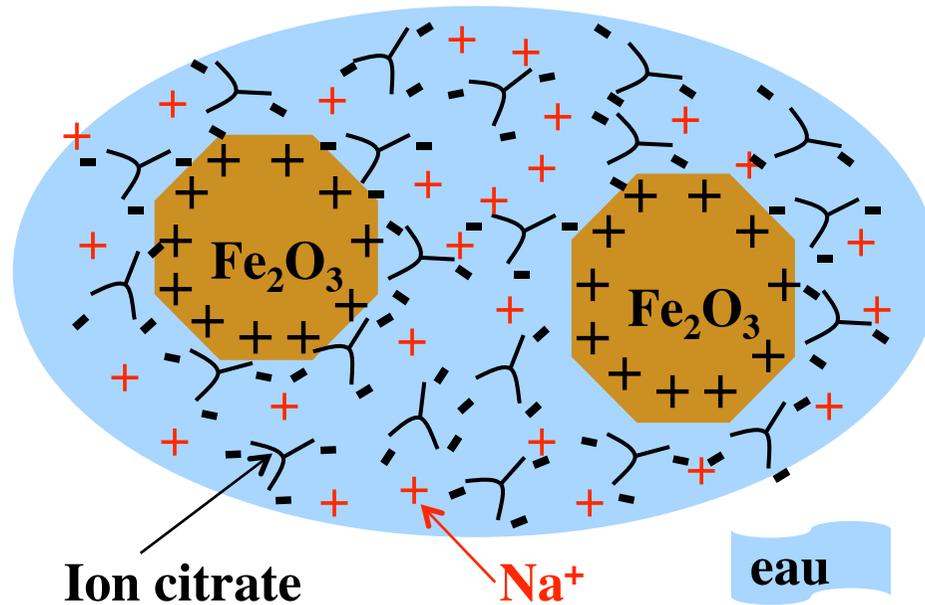
Ici, suspensions

- aqueuses,
- de particules de Fe_2O_3
- à pH neutre,
- stabilisées par du citrate de sodium
- interactions **répulsives**



Comment les propriétés magnétiques des particules modulent-elles les propriétés de ces suspensions colloïdales ?

Modélisation du système réel

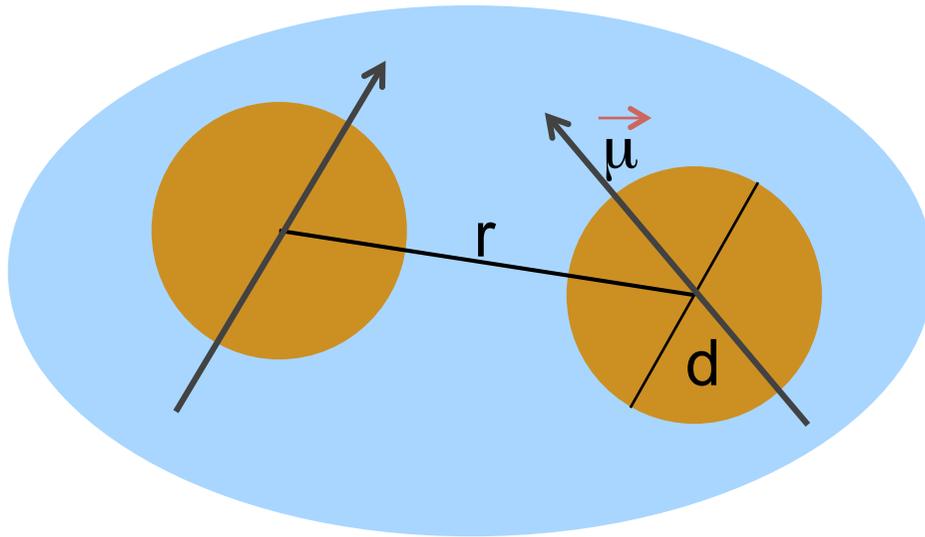


Fraction Volumique Φ (dosage)

Moment magnétique μ (courbe d'aimantation)

Diamètre des particules d (courbe d'aimantation)

Modélisation du système réel



$$d = 13 \text{ nm}$$

$$\mu = 36 \cdot 10^{-20} \text{ A/m}^2$$

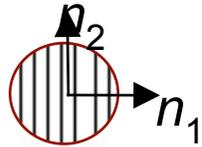
$$\Phi \text{ de } 1 \text{ à } 19 \%$$

Potentiel d'interaction ajusté pour rendre compte des facteurs de structure en l'absence de champ magnétique

Dynamique de rotation des particules

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

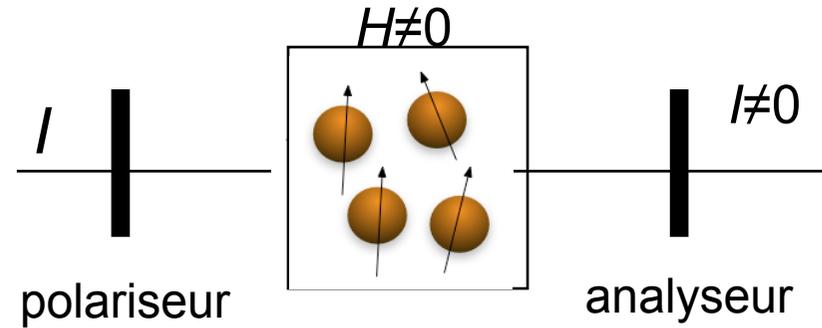
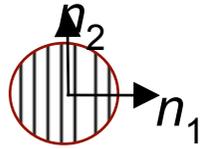
Anisotropie de l'indice optique



Dynamique de rotation des particules

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

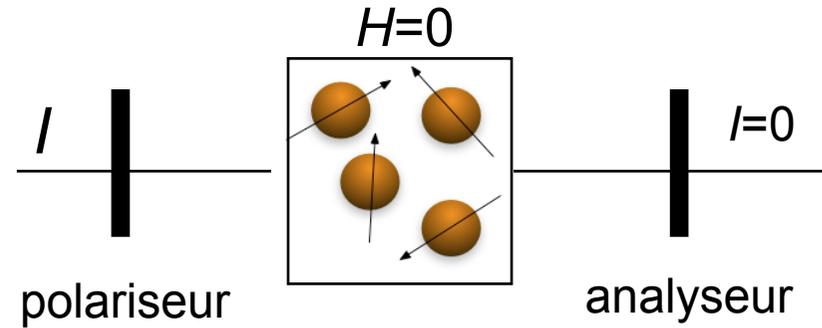
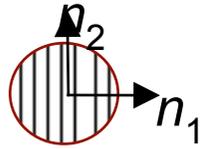
Anisotropie de l'indice optique



Dynamique de rotation des particules

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

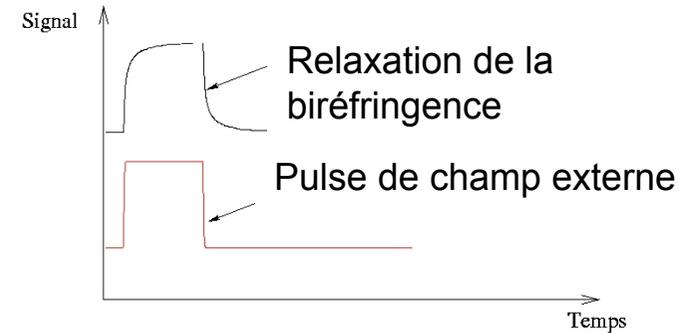
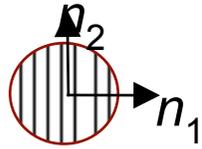
Anisotropie de l'indice optique



Dynamique de rotation des particules

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

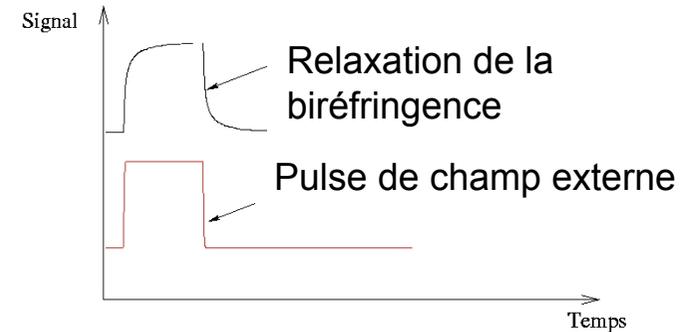
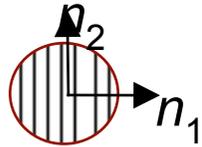
Anisotropie de l'indice optique



Dynamique de rotation des particules

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

Anisotropie de l'indice optique

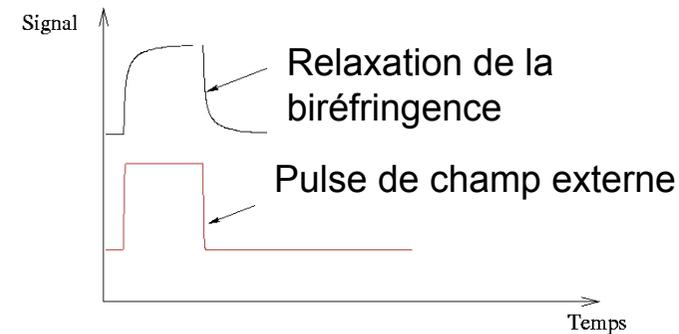
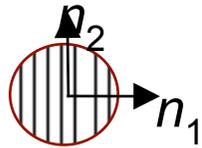


- **même procédure en simulation** : simulation en présence de champ puis dynamique en l'absence de champ

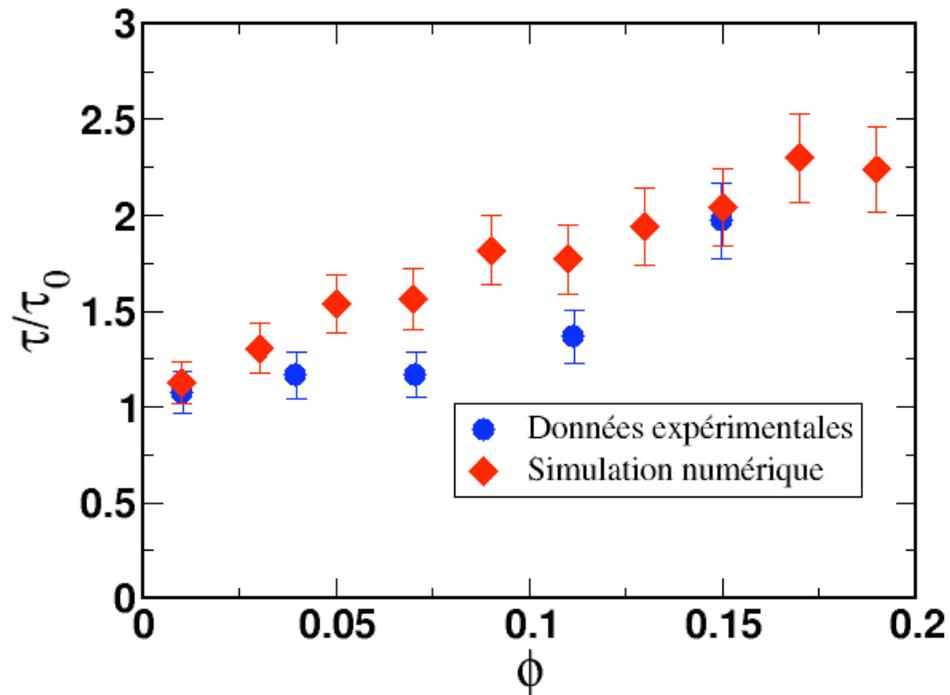
Etude expérimentale des propriétés dynamiques

- dynamique de **rotation** → relaxation de la biréfringence

Anisotropie de l'indice optique



- même procédure en simulation** : simulation en présence de champ puis dynamique en l'absence de champ



- les **interactions dipolaires** ralentissent la rotation
- les interactions **hydrodynamiques** ont **peu d'effet**



G. Mériquet



B. Rotenberg



J.-F. Dufrêche



P. Turq



V. Marry

Merci à mes principaux
collaborateurs



S. Durand-Vidal



E. Dubois



O. Bernard

Et aussi :
Thierry Olynyk,
Frédéric Grün,
Vincent Dahirel