



HAL
open science

Effet d'un champ électrique sur la structure et la dynamique de suspensions colloïdales confinées : étude numérique par simulation

Salomon Chung

► **To cite this version:**

Salomon Chung. Effet d'un champ électrique sur la structure et la dynamique de suspensions colloïdales confinées : étude numérique par simulation. Physique [physics]. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1059 . tel-01621784

HAL Id: tel-01621784

<https://theses.hal.science/tel-01621784>

Submitted on 23 Oct 2017

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.

Cette thèse a été préparée au

PLMC

Faculté des Sciences et Technologie (Bâtiment Marie Curie P2)

Université Paris Est-Créteil

61 avenue du Général de Gaulle

94010 Créteil Cedex

France

Remerciements

C'est une aventure qui s'achève enfin.

Je remercie tout d'abord Monsieur le professeur Saïd AMOKRANE, mon directeur de thèse : il a cru en moi et ne m'a jamais abandonné malgré les difficultés. Je remercie aussi mon encadrant Jean-Guillaume MALHERBE pour la transmission de ses connaissances en physique, en informatique et pour m'avoir donné accès aux calculateurs du PLMC.

Je suis reconnaissant envers Monsieur AYADIM pour ses conseils et ses encouragements. Son coaching a été précieux pour que j'améliore mes enseignements en TD et en TP. Lucas LEVREL a toujours accepté qu'on discute de sujets à l'interface entre la physique et l'informatique et je l'en remercie. Monsieur REGNAUT m'a encouragé à aller de l'avant : qu'il en soit remercié. Le professeur NAILI du MSME me demandait sans cesse quand je soutiendrais ma thèse. Même si le parcours a été plus long que prévu, je le remercie pour ses paroles d'encouragement. Je suis aussi reconnaissant envers Romain VAYRON : j'ai assisté à sa soutenance et cela m'a impressionné (pauvres lapins!). Je remercie les membres du LACL qui ont accepté de répondre à mes questions sur la programmation orienté objet et la théorie des graphes.

Notre collaboration avec le professeur Christian HOLM et le docteur Sela SAMIN a été fructueuse. Certes, les aller-retours de notre document de travail ont été nombreux. Mais cela a grandement contribué à clarifier notre publication : je leur suis reconnaissant.

Je remercie les associations des GBU, Agape et l'Escale ainsi que les communautés du Lac, de la rue des Ternes, de la rue de Sèvres, du Marais et d'Alésia : je garde en mémoire les nombreuses fois où elles m'ont nourri gratuitement. Je ne nommerai pas mes amis qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années au risque d'en oublier et de les perdre à jamais. Enfin, je remercie ma famille qui a semble-t-il un peu souffert vers la fin. Je suis reconnaissant envers ma mère qui m'a souvent invité à dîner chez elle pour que je reprenne des forces. Et mention spéciale à ma sœur Elisabeth qui savait qu'un jour ce projet prendrait fin.

Résumé / Abstract

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre des études théoriques de dispersions colloïdales, ou suspensions de particules dont la taille varie du nanomètre au micromètre. Dans ces milieux, les interactions entre les particules peuvent être modulées en jouant par exemple sur leur composition superficielle, de même qu'il est possible de modifier l'environnement des colloïdes comme le solvant, le confinement du mélange et/ou éventuellement un champ extérieur pour influencer sur leurs propriétés thermodynamiques. La modélisation-simulation permet alors de tester sur ordinateur certains jeux de paramètres pouvant produire le phénomène souhaité, avant son éventuelle réalisation expérimentale. Ce travail se concentre sur cette étape préliminaire en considérant un mélange de sphères dures dipolaires et apolaires, placé dans milieu confiné et soumis à un champ électrique (magnétique pour des ferrocolloïdes).

Dans une première étape, nous nous intéressons aux états d'équilibres du mélange, en étudiant par simulations Monte-Carlo un mélange symétrique en composition, non-additif et confiné entre deux murs éloignés. En comparant les résultats pour différentes densités et directions du champ extérieur, nous retrouvons certaines propriétés déjà observées pour des systèmes similaires. Nous commençons par la situation de référence sans champ où à faible densité, le mélange est monophasique et l'espèce dipolaire fuit les murs. L'augmentation de la densité favorise alors la séparation de phase et dans la phase riche en dipôles, l'espèce dipolaire mouille les murs. L'application d'un champ perpendiculaire aux murs favorise la stabilité du mélange malgré sa densité élevée et la non-additivité entre les deux espèces. En faisant croître ce champ, nous observons une structuration de l'espèce dipolaire, notamment près des murs ainsi que la formation de «colonnes» de dipôles dans la direction du champ. Enfin un champ parallèle aux murs provoque la démixtion du mélange dès la plus faible densité considérée. Les dipôles fuient à nouveau les murs et nous observons de longues chaînes intriquées de dipôles.

Dans une seconde étape, nous nous intéressons à la dynamique d'un mélange asymétrique en composition et soumis à un champ. Nous combinons dans cette étude des simulations Monte-Carlo et de dynamique moléculaire (LANGEVIN). Le mélange est placé dans une boîte présentant un goulot d'étranglement afin de simuler un pore

ouvert en contact avec un réservoir de particules, à travers une interface explicite. Le champ, perpendiculaire aux murs, sera appliqué au niveau du goulot d'étranglement afin d'y attirer les dipôles. Nous considérons d'abord un mélange peu dense afin que le cycle remplissage / vidage du milieu confiné soit réversible. Dans le but d'accélérer ces cycles, l'intensité du champ est progressivement augmentée. Le remplissage en dipôles est effectivement plus rapide mais sa composition sature prématurément. Nous lançons ensuite une série de cycles avec des coefficients de frottement de LANGEVIN croissants mais relativement petits afin de limiter la durée des simulations. Nous notons alors que les temps de remplissage ou de vidage du pore varient linéairement en fonction du coefficient de frottement ce qui nous permet d'estimer par extrapolation la durée d'un cycle pour les colloïdes. En jouant sur la non-additivité et la densité, nous parvenons à rendre les cycles irréversibles : selon l'application envisagée, l'irréversibilité pourra s'avérer utile ou devra être évitée. Nous terminons ce chapitre en estimant la variation de la durée des cycles avec la taille des colloïdes. Un modèle d'interaction entre colloïdes constitués par des centres répulsifs en loi de puissance, uniformément répartis dans une sphère nous permet de prévoir, moyennant des hypothèses sur les lois d'échelle, la variation des durées de remplissage ou de vidage pour des tailles allant de petits colloïdes aux dimensions quasi-moléculaires.

Abstract

The work presented in this dissertation is in the framework of the theoretical study of colloidal dispersions, i.e. suspensions of particles whose size varies from nanometers to micrometers. In such a medium, the interactions between particles can be tuned through their surface composition for instance. One may also modify the environment of the colloids: a specific solvent can be combined with confinement of the mixture and an external field applied on it in order to tune its thermodynamic properties. Once a model of a physical system is defined, computer simulation can be used to explore a range of parameters to check if the sought phenomenon occurs, before carrying out any real experiment. This work focuses on this preliminary step: our model consists of a mixture of dipolar and apolar hard spheres in a confined medium and subjected to an electric field (or a magnetic one for ferrocolloids).

In a first step, we use Monte Carlo simulation to study equilibrium states of a binary mixture confined between distant walls, with symmetric composition of the two species having non additive interactions. By comparing the results of different densities and field directions, we recover some properties already observed for similar systems. In the reference state where the field is turned off, the mixture at low density is stable and we notice that the dipoles stay away from the walls. A denser mixture separates into two phases and in the dipoles rich one, the dipolar particles now wet the walls. When the mixture is subjected to a field perpendicular to the walls, it re-

mains stable in spite of its high density and non additivity between unlike particles. Increasing the field induces a structuring of the dipolar component near the walls and we observe column shaped clusters of dipoles along the direction of the field. Finally, the application of a field parallel to the walls separates the mixture, even at the lowest density we chose. Dipoles stay away from the walls and we observe entangled dipoles chains.

In a second step we explore the dynamics of a mixture with asymmetric composition and subjected to a field. We combine Monte Carlo and molecular dynamic (Langevin) simulations in this study. The mixture is confined in a box with a bottleneck channel in order to simulate an open pore exchanging particles with a reservoir through an explicit interface. The field which is perpendicular to the walls is applied in the bottleneck region to attract dipoles there. We first consider a low density mixture such that the filling / emptying cycle of the pore is reversible. The intensity of the field is then increased to speed up the cycles. As expected, the dipoles fill the pore faster then. However their composition saturates under the maximum value found for a lower field. A series of cycles was performed with increasing Langevin damping coefficients but still low enough to reduced the computation time. We then notice that the filling or emptying duration is a linear function of the damping coefficient. The duration of a cycle for colloids is then obtained from extrapolation. Combining non additivity and high enough density, we are able to make an irreversible cycle: depending on the application sought for, this irreversibility can be useful or must be avoided. This chapter ends with the assessment of the duration of a cycle with respect to the size of colloids. We use an interaction model between colloidal particles where a colloid is uniformly made of repulsive centers following a power law. With some scaling law hypotheses, the duration of a filling or an emptying is estimated for small colloids down to nearly molecular dimensions.

Mots clés : structure et dynamique, simulation monte-carlo, dynamique moléculaire, interactions dipolaires, collides confinés, champ extérieur

Keywords: structure and dynamics, monte carlo simulation, molecular dynamics, dipolar interaction, confined colloids, external field

Table des matières

Remerciements	v
Résumé / Abstract	vii
Résumé	vii
Abstract	viii
Table des matières	xiii
Notations	xvii
Logiciels de simulation	xvii
Abréviations	xvii
1 Introduction	1
2 Méthodes	5
2.1 Generalités sur les méthodes de simulation	6
2.2 Simulations Monte-Carlo	6
2.2.1 Echantillonnage préférentiel	6
2.2.2 Algorithme de Metropolis	7
2.2.3 Mise en œuvre dans différents ensembles	8
2.3 Dynamique moléculaire	13
2.3.1 Présentation	13
2.3.2 Relation avec l'ensemble microcanonique	14
2.3.3 Critères de sélection d'algorithmes	14
2.3.4 Intégration par différences finies, algorithme de Verlet vitesse	15
2.3.5 Vers la situation canonique	16
2.4 Dynamique de LANGEVIN	17
2.4.1 Présentation de l'équation et des hypothèses	17
2.4.2 Théorème de fluctuation-dissipation	18
2.4.3 Implémentation	20
2.5 Interactions à longue portée	21
2.5.1 Description du système	21

2.5.2	Décomposition en plusieurs sommes	23
2.5.3	Propriété lors d'un changement de volume	27
3	Effet d'un champ sur un mélange confiné de sphères dipolaires et apolaires : propriétés à l'équilibre	29
3.1	Modèle	30
3.2	Simulations de l'équilibre de phase	31
3.3	Résultats	33
3.3.1	Effet de la densité à champ nul	33
3.3.2	Structuration sous l'effet du champ	38
3.4	Conclusion	44
4	Effet d'un champ sur un mélange confiné de sphères dipolaires et apolaires : aspects dynamiques	47
4.1	Modèle	48
4.1.1	Géométrie de confinement	48
4.1.2	Potentiels d'interaction	49
4.1.3	Expression du champ extérieur	52
4.2	Methodes de simulation	53
4.2.1	Etat d'équilibre : simulations Monte-Carlo	53
4.2.2	Dynamique : dynamiques moléculaire, brownienne et de LANGEVIN	53
4.2.3	Implémentation numérique	55
4.2.4	Choix des paramètres	56
4.3	Resultats	57
4.3.1	Comparaison Monte-Carlo - dynamique moléculaire	57
4.3.2	Dynamique de l'inversion de population sous champ	58
4.3.3	Cycles irréversibles	63
4.3.4	Cycles réversibles : rôle de la taille des particules, loi d'échelle	65
4.4	Conclusion	69
5	Conclusion générale	71
A	Vade-mecum de mécanique statistique	75
A.1	Introduction	75
A.1.1	Ensemble et principe ergodique	75
A.1.2	Teaser : simulations	76
A.1.3	Théorème de LIOUVILLE	76
A.1.4	Fonction de distribution de l'espace des phases	77
A.1.5	A l'équilibre	77
A.2	Ensemble microcanonique	78

A.2.1	Formulation macroscopique	78
A.2.2	Formulation microscopique	79
A.2.3	Théorème du viriel	81
A.2.4	Condition d'équilibre thermique	82
A.3	Ensemble canonique	83
A.3.1	Formulation macroscopique	83
A.3.2	Formulation microscopique	83
A.3.3	Observables	87
A.3.4	Equivalence des ensembles	88
A.3.5	Fonctions de corrélations	89
A.4	Ensemble isobarique	89
A.4.1	Formulation macroscopique	89
A.4.2	Formulation microscopique	89
A.5	Ensemble grand canonique	92
A.5.1	Formulation macroscopique	92
A.5.2	Formulation microscopique	93
B	Dynamique moléculaire : formalisme de LIOUVILLE	95
B.1	Opérateur de LIOUVILLE	95
B.2	Décomposition par le théorème de TROTTER	96
B.3	Propriétés et implémentation	98
C	Pression des sphère dures	101
C.1	Définitions	102
C.2	Développement	103
C.2.1	Pression d'excès en phase volumique	103
C.2.2	Comparaison avec l'équation du viriel	105
C.2.3	Pression d'excès en milieu confiné	106
C.2.4	Généralisation au mélange	107
C.3	Testing	108
C.3.1	Implementation	108
C.3.2	Results	108
D	Interactions dans l'espace réciproque en Monte-Carlo	111
D.1	Ewald réciproque	111
D.1.1	Translation	112
D.1.2	Transmutation (Rotation)	112
D.1.3	Ajout / Suppression	112
D.1.4	Echange de positions de deux particules	113
D.2	DLC	113
D.2.1	Translation	113

D.2.2	Transmutation (Rotation)	114
D.2.3	Ajout / Suppression	114
D.2.4	Echange de positions de deux particules	115
E	Simulation Monte-Carlo de physique des liquides : application de principes de programmation orientée objet	117
E.1	Noyau	119
E.1.1	Eléments en communs	119
E.1.2	Eléments en communs & générateur de nombre aléatoire . . .	119
E.2	Modèle physique	121
E.2.1	Environnement	121
E.2.2	Particules	122
E.2.3	Interactions	122
E.3	Générateurs de la chaîne de MARKOV	126
E.3.1	Changements	126
E.3.2	Algorithmes générateurs	127
E.4	Explorateurs de la chaîne de MARKOV	128
E.4.1	Algorithmes explorateurs	128
E.5	Observables	129
E.6	Entrées / Sorties	130
F	Article publié dans Molecular Physics	133
G	Article publié dans Physical Review E	147
	Bibliographie	159

Notations

- Notation d'IVERSON : $[P]$ vaut 1 si P est vraie, 0 sinon. Exemples :
 - Symbole de KRONECKER : $[i = j] = \delta_{ij}$
 - Fonction de HEAVISIDE : $[x \geq 0] = H(x)$
- Distribution de DIRAC : $(x = a) = \delta(x - a)$
- Gradient : $\frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla}$
- Un nombre aléatoire uniformément distribué dans l'intervalle $[a, b]$: `rand[a, b]`.
- Une procédure en programmation procédurale : `procedure()`
- Une classe en programmation orientée objet : `Class`

Logiciels de simulation

- A côté des codes développés au laboratoire, j'ai poursuivi un projet personnel visant à réunir des simulations Monte-Carlo dans différents ensembles dans un même code, partiellement utilisé dans ce travail. Ce logiciel que j'ai intitulé `plmc` (Physics of Liquids Monte Carlo) est disponible à l'adresse : <https://github.com/fortranguy/PLMC>.
- Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées grâce au logiciel libre `ESPReso` (Extensible Simulation Package for Research on Soft matter). Il est disponible à cette adresse : <https://github.com/espressomd/espresso>.

Une note de bas de page accompagnant une procédure ou une classe indiquera généralement son emplacement dans le code source, e.g. `integrate_vv()`¹ pour VERLET vitesse.

Abbreviations

- MC : Monte-Carlo
- DM : dynamique moléculaire
- LJ : LENNARD-JONES
- WCA : WEEKS-CHANDLER-ANDERSEN
- SD : sphères dipolaires
- SA : sphères apolaires
- PINBI : *Population Inversion Near Bulk Instability*

1. cf. `ESPReso:src/core/integrate.cpp`

Introduction

Ces dernières décennies ont montré un intérêt croissant à l'étude des dispersions colloïdales confinées et soumises à des champs extérieurs. A l'instar des études sur l'adsorption moléculaire [1], [2], ces travaux sont motivés par des applications allant de la biologie ou l'industrie alimentaire [3]–[5] aux nanotechnologies [6], [7].

Comparativement aux systèmes moléculaires, la première raison d'un intérêt particulier pour les dispersions colloïdales est la possibilité de moduler les interactions effectives entre les macroparticules en jouant sur leur structure ainsi que sur les propriétés du milieu dispersant [8]–[11]. Cela conduit d'une part à une grande variété de comportements en phase volumique. D'autre part, en situation inhomogène, la combinaison d'un confinement géométrique et du couplage avec un champ extérieur donne lieu à des phénomènes sans équivalent en phase volumique [6], [7] pouvant être mis à profit pour des applications particulières, notamment si la dispersion comporte plusieurs types de macroparticules.

Outre cet intérêt pratique des colloïdes, une raison plus fondamentale de l'intérêt qu'ils suscitent est qu'ils couvrent des échelles de longueur et de temps pouvant varier sur plusieurs ordres de grandeurs, de par leur élaboration expérimentales [8]–[11]. Cela en fait des systèmes modèles pratiques pour l'étude de propriétés de la matière condensée (ou de la matière dite « molle ») impossible avec des atomes ou des molécules - par exemple, observer en microscopie optique les modifications d'un cristal colloïdal induites par des champs extérieurs [6], [7], [12].

Comprendre l'importance des différents facteurs qui entrent en jeu est donc d'une

grande importance pour la théorie, afin de pouvoir fournir des indications utiles à l'expérience, notamment sur le rôle des spécificités physico-chimiques des constituants, de la géométrie de confinement, et des caractéristiques du champ extérieur. Cette préoccupation est la source de l'abondante littérature consacrée aux colloïdes. Dans la suite d'études expérimentales sur l'effet d'un champ électrique sur des dispersions colloïdales fortement confinées [12]–[14], des travaux de l'équipe [15], [16] ont ainsi montré par simulation Monte-Carlo la possibilité de provoquer à l'aide d'un champ extérieur des changements de composition/densité dans un mélange confiné de sphères dures neutres et de sphères dures dipolaires. Ces changements sont d'autant plus importants que l'état thermodynamique du fluide volumique est proche d'une instabilité. Cette instabilité peut être une séparation de phase causée par des interactions entre particules défavorables au mélange, par exemple une non-additivité positive des cœurs durs, dans les colloïdales stabilisés stériquement. Ces changements peuvent aller jusqu'au phénomène d'inversion de population dans un pore ouvert ou effet PINBI [16] (*Population Inversion Near Bulk Instability*) induit par champ [15]. L'espèce minoritaire dans la phase volumique devient alors majoritaire dans le pore, sans que l'état du fluide en volume ni les interactions ne soit affectés, alors que c'était le cas dans des études antérieures, sans champ [17], [18]. Comme il n'est pas nécessaire d'agir sur l'état du fluide en volume, comme cela est généralement le cas [1], [2] - voir par exemple l'étude par simulation de l'effet de la température ou de la pression dans [19], [20] - cela peut présenter un avantage pour les applications éventuelles de l'effet PINBI.

Cette inversion de population dans le mélange confiné en équilibre avec la phase volumique distingue ces études d'autres travaux sur des fluides comprenant des dipôles. En électrochimie interfaciale, par exemple, les solutions électrolytiques (moléculaires) face à un mur neutre ou chargé ont en effet été étudiées au moins depuis les années quatre-vingt, dans le contexte des modèles dits « civilisés » (voir par exemple [21]–[26]). Dans la revue [27] on trouvera des références plus récentes sur les milieux polaires confinés). Dans ces systèmes, les interactions coulombiennes entre particules de tailles comparables jouent le rôle principal, donnant lieu à des phénomènes tels que la solvatation d'un ion, sans équivalent pour les macroparticules considérées dans notre étude. L'accent mis ici sur les colloïdes stabilisés stériquement [8], [9] et sans charges libres, distingue aussi nos études de celles relatives aux colloïdes chargés, dans lesquels les interactions coulombiennes et les effets d'écrantage jouent également un

rôle dominant [28]–[34].

Les travaux de l'équipe ayant mis en évidence cet effet PINBI induit par champ n'ont cependant considéré que les propriétés à l'équilibre - structure [15], [16], [35] et coexistence de phase [36]. Afin de mieux mettre en évidence l'inversion de population pour des états proches de l'instabilité, des mélanges très asymétriques en composition, ainsi qu'un fort confinement ont été considérés. Dans la première partie de ce mémoire, nous compléterons d'abord ces études en considérant des mélanges plus symétriques, ainsi qu'un confinement moins fort, afin de mieux mettre en évidence les modifications induites par la présence d'une seule paroi. Nous considérons aussi des effets dipolaires plus intenses. Dans cette première étape, nous considérons aussi des propriétés d'équilibre, en soulignant la possibilité d'agir par l'intermédiaire du champ appliqué sur les propriétés du fluide au voisinage du mur. L'objectif est de montrer par exemple, les conditions dans lesquelles on peut moduler le mouillage du mur par l'espèce dipolaire, pour des applications particulières, basées sur les états d'équilibre du fluide.

Si l'on envisage maintenant des applications basées sur la réponse temporelle du fluide confiné, il est nécessaire de connaître l'évolution du système induite par un champ modulé en intensité ou durée, par exemple [37], [38]. L'objectif dans ce travail est de caractériser la transition entre un état initial sans champ, correspondant à une certaine structuration et/ou une composition donnée, vers un état où elles auront été modifiées par le champ. Une donnée essentielle dans ces études en dynamique hors équilibre est le temps caractéristique de ces transitions. Les échelles de temps pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur selon la taille des particules (quasi ou supra moléculaires), savoir comment ces temps caractéristiques dépendent des paramètres physiques ainsi que de l'intensité et de la direction du champ sont les principales questions qui seront considérées dans ce travail. Tout en complétant les études antérieures de l'équipe sur les effets induits par un champ sur des dispersions confinées, l'étude de ces aspects dynamiques constitue l'originalité principale de ce travail.

Cette étude sera faite par simulation, la complexité physique du système ainsi que celle de la résolution des équations d'évolution des fonctions de distribution dépendant du temps [30] rendant les approches analytiques très problématiques. Afin de mener cette étude en dynamique, il faudra faire évoluer le modèle précédemment utilisé sur différents aspects : géométrie, nature des interactions, champ appliqué. De plus, nous passerons naturellement des simulations Monte-Carlo à des simulations de dynamique

moléculaire [39]–[41].

Ce mémoire est donc organisé de la manière suivante : le second chapitre présentera brièvement les méthodes de simulation utilisées (Monte-Carlo, dynamiques moléculaire et de LANGEVIN). Le traitement des interactions à longue portée par la méthodes de sommation d'EWALD y sera également rappelé. Dans les deux chapitres suivants, nous discuterons les principaux résultats obtenus : au chapitre 3, nous considérerons des mélanges symétriques à l'équilibre, faiblement confinés et soumis à un champ. Puis au chapitre 4, nous étudierons la réponse dynamique de mélanges asymétriques soumis à un champ et confinés dans une géométrie avec goulot d'étranglement. Finalement nous résumerons dans la conclusion les principaux résultats de ces deux chapitres et nous aborderons brièvement les suites possibles à ces travaux.

Méthodes

La mécanique statistique se propose d'étudier les systèmes macroscopiques à partir des propriétés et lois du mouvements de leurs constituants microscopiques. Pour atteindre ce but, la voie naturelle est de tenter de résoudre les équations issues des postulats de base à l'aide des outils de la mécanique statistique (e.g. équations intégrales, théorie de la fonctionnelle de la densité). C'était la méthode principale utilisée avant le développement progressif des outils informatiques à la fin des années cinquante qui a donné naissance aux méthodes de simulation sur ordinateur [42], [43].

Naturellement, les méthodes analytiques se prêtent aux modèles rudimentaires comportant peu de paramètres et des interactions simples (e.g. isotropes) et ne conduisent à des résultats exacts que dans des conditions particulières. Par exemple, la fermeture de PERCUS-YEVICK [44] des équations d'ORSTEIN-ZERNIKE pour le potentiel de sphères dures conduit à une solution analytique pour la fonction de corrélation directe $c(q)$. Hormis ces quelques cas exceptionnels, les calculs ne peuvent être conduits qu'au prix d'approximations dont il n'est pas toujours aisé de prédire l'influence [30].

En comparaison, les méthodes de simulation permettent de nos jours, grâce aux outils informatiques modernes, d'étudier des systèmes complexes à l'aide de modèles d'interactions de plus en plus réalistes à l'échelle pertinente pour les propriétés étudiées. Les systèmes que nous allons décrire dans ce travail sont de fait à la limite des capacités des méthodes analytiques car ils combinent plusieurs sources de complexité : il s'agit de mélanges sous champs extérieurs en géométrie confinée, dans lesquelles les particules ont des interactions à courte distance mais aussi à longue distance, aniso-

tropes. C'est pour cela que nous nous sommes naturellement tournés vers les méthodes de simulation d'autant que nous souhaitions faire un pas vers l'expérience sur des bases contrôlées. Nous ne développerons donc pas dans ce mémoire les aspects concernant les méthodes d'équations intégrales. Nous présenterons par contre dans les prochains paragraphes les principaux outils de simulation qui seront mis en œuvre dans de ce travail.

2.1 Généralités sur les méthodes de simulation

Les généralités sur le calcul des grandeurs macroscopiques comme des moyennes sur les états microscopiques des observables associées sont rappelées en annexe A. L'objectif des simulations est d'explorer par ordinateur l'espace des configurations pour effectuer soit des moyennes d'ensemble (simulations de Monte-Carlo) soit des moyennes temporelles (simulations de dynamique moléculaire). Ces deux méthodes partagent des points communs :

1. la modélisation des interactions
2. le calcul efficace (autant que possible) des énergies (Monte-Carlo) et des forces (dynamique moléculaire)
3. la nécessité d'évoluer à partir d'un état initial (chaîne de MARKOV en MC et intégration des équations du mouvement en DM)
4. la reproductibilité (rôle des conditions initiales, effets de taille finie).

Nous allons préciser pour chaque méthode les aspects principaux pour les simulations que nous avons effectuées.

2.2 Simulations Monte-Carlo

2.2.1 Echantillonnage préférentiel

Une grandeur macroscopique s'exprime comme une moyenne d'ensemble donnée par une intégrale de la forme :

$$\langle a \rangle_p = \int d^n x p(x) a(x) \quad (2.1)$$

où $p(x)$ est une densité de probabilité normalisée de la configuration x pour l'ensemble statistique considéré. Or seule une petite partie de l'espace des phases contribue, de manière significative, à cette moyenne. Ainsi, une intégration numérique multidimensionnelle uniforme n'est pas efficace. Il est plus astucieux de nous concentrer sur la région de l'espace des phases ayant un poids statistique non négligeable [40] : c'est objectif de *l'échantillonnage préférentiel*. Cette technique cependant n'est pas sans risque : un mauvais choix peut conduire à échantillonnage inefficace [41].

L'intégrale (équation (2.1)) peut se ramener à une somme sur un nombre fini de configurations (x_1, \dots, x_M) ayant le poids statistique voulu :

$$\langle a \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(x_i) \xrightarrow{M \rightarrow \infty} \langle a \rangle_p. \quad (2.2)$$

D'après le théorème central limite, une simulation MC calcule la somme de gauche en produisant les états correctement distribués selon $p(x)$ [41]. La convergence est obtenue après un nombre de pas M dont on doit vérifier qu'il est suffisamment grand pour garantir la reproductibilité des résultats (point 4).

2.2.2 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de METROPOLIS implémente l'échantillonnage préférentiel en générant des configurations x_i selon une chaîne de MARKOV et en imposant la condition du bilan détaillé. Ceci permet d'atteindre l'état stationnaire en probabilité $P(x)$ correspondant au poids statistique pour l'ensemble considéré. Formellement, le bilan détaillé s'écrit :

$$P(x)W(x \rightarrow y) = P(y)W(y \rightarrow x) \quad (2.3)$$

avec $P(x)$ la densité de probabilité de la configuration x et $W(x \rightarrow y)$, celle de passer de x vers une configuration y . Cette probabilité de transition est le produit de deux termes : la probabilité de proposer un mouvement $T[x \rightarrow y]$ et celle de l'accepter $A[x \rightarrow y]$. Le bilan détaillé devient alors :

$$A[x \rightarrow y] = \mathcal{R}(x, y)A[y \rightarrow x] \quad (2.4)$$

avec $\mathcal{R}(x, y) = P(y)T[y \rightarrow x]/P(x)T[x \rightarrow y]$. Si $A[x \rightarrow y] = 1$, nous nous attendons à $A[y \rightarrow x] < 1$ et inversement. Ainsi, la probabilité d'acceptation peut s'écrire [41] :

$$A[x \rightarrow y] = \min(1, \mathcal{R}(x, y)). \quad (2.5)$$

Un algorithme simple en découle pour relier les maillons de la chaîne, cf. algorithme 1. En cas de rejet, il est important de répéter l'état précédent pour une statistique correcte [45].

Algorithm 1 Algorithme de METROPOLIS.

```

if  $A[x_i \rightarrow x_{i+1}] < 1$  then
  if  $\text{rand}[0, 1] < A[x_i \rightarrow x_{i+1}]$  then
    Accept :  $x_i \rightarrow x_{i+1}$ 
  else
    Reject :  $x_{i+1} \leftarrow x_i$ 
  end if
else
  Accept :  $x_i \rightarrow x_{i+1}$ 
end if

```

2.2.3 Mise en œuvre dans les différents ensembles : particularités pour les systèmes étudiés

Ensemble canonique

La fonction de partition canonique relative aux états de translation d'un ensemble de N particules identiques s'écrit après intégration sur les impulsions (équation (A.57)) :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d\vec{r}^N e^{-\beta U(\vec{r}^N)}. \quad (2.6)$$

Dans les implémentations les plus simples, on procède par déplacement séquentiel d'une particule à la fois. Le choix d'une particule parmi N est uniforme afin de respecter le bilan détaillé (équation (2.3)). L'expression de $\mathcal{R}(x, y)$ se simplifie si nous prenons $T[\vec{x} \rightarrow \vec{x}'] = T[\vec{x}' \rightarrow \vec{x}]$. On considère un déplacement aléatoire pour chaque particule défini par :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \Delta \cdot \overrightarrow{\text{rand}}[-1/2, +1/2] \quad (2.7)$$

où le déplacement maximal Δ doit être ajusté pour avoir un taux d'acceptation optimal. De manière analogue, une rotation aléatoire pour un dipôle peut s'écrire :

$$\vec{u}' = \cos(\theta)\vec{u} + (1 - \cos(\theta))(\vec{n} \cdot \vec{u})\vec{n} + \sin(\theta)(\vec{u} \times \vec{n}) \quad (2.8)$$

où \vec{n} un vecteur unitaire aléatoire (e.g. $\vec{n} = \frac{1}{\|\vec{r}\|}\vec{r}$ où $\vec{r} = \overrightarrow{\text{rand}}[0, 1]$) et $\theta = 2\pi \cdot \text{rand}[0, 1]$ un angle aléatoire. Les probabilités d'acceptation de ces mouvements s'écrivent alors :

$$A[\vec{r} \rightarrow \vec{r}'] = \min(1, e^{-\beta\Delta U(\vec{r} \rightarrow \vec{r}')} \quad (2.9a)$$

$$A[\vec{u} \rightarrow \vec{u}'] = \min(1, e^{-\beta\Delta U(\vec{u} \rightarrow \vec{u}')} \quad (2.9b)$$

La différence d'énergie $\Delta U(\vec{r} \rightarrow \vec{r}')$ est la somme de plusieurs contributions. Premièrement, si la particule est soumise à un champ non uniforme, de potentiel $u(\vec{r})$ (e.g. champ extérieur pour un dipôle ou confinement par des murs), la différence d'énergie s'écrit simplement :

$$\Delta U_{\text{champ}}(\vec{r} \rightarrow \vec{r}') = u(\vec{r}') - u(\vec{r}). \quad (2.10)$$

Ensuite, les interactions de paire à courte portée $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ nécessitent une somme sur les particules restées immobiles :

$$\Delta U_{\text{pair}}(\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i') = \sum_{j=1}^N [j \neq i] (u(\vec{r}_i', \vec{r}_j) - u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)). \quad (2.11)$$

Il est à noter que les interactions à longue portée demandent un traitement particulier qui sera détaillé dans la section 2.5.

L'un des problèmes potentiels d'une simulation MC METROPOLIS est la corrélation entre les maillons de la chaîne de MARKOV [45]. Une corrélation excessive s'observe lorsque le système semble « gelé » (e.g. basse température ou interactions importantes entre les particules). L'exploration de l'espace des phases est alors réduite et les résultats seront peu fiables. Un des avantages des simulations MC est la possibilité de tenter des mouvements « spéciaux » à condition de respecter le bilan détaillé (équation (2.3)). Le système peut alors atteindre l'équilibre plus rapidement [40, p. 57]. Dans le cas d'un

mélange dans l'ensemble canonique, un tel mouvement peut être l'échange de positions de deux particules d'espèces différentes. Par exemple, notons deux composants par α et β (ces lettres seront placées en indice, ce qui permet d'éviter la confusion avec $\beta = 1/k_B T$). La différence d'énergie s'écrit formellement :

$$A[\vec{r}_\alpha \leftrightarrow \vec{r}_\beta] = \min(1, e^{-\beta \Delta U(\vec{r}_\alpha \leftrightarrow \vec{r}_\beta)}). \quad (2.12)$$

Remarquons que ce mouvement convient quelle que soit la nature des interactions entre particules. Ce type de déplacement non local peut être plus efficace qu'un déplacement séquentiel des particules.

Ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, les considérations précédentes doivent tenir compte des fluctuations du nombre de particules à potentiel chimique fixé, la fonction de partition (d'un système mono composant) étant donné par (équation (A.109)) :

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \lambda_T^{3N}} \int d\vec{r}^N e^{-\beta U(\vec{r}^N)}. \quad (2.13)$$

Nous en déduisons les probabilités d'acceptation pour l'insertion et la suppression de particule :

$$A[N \rightarrow N+1] = \min \left(1, \frac{\mathcal{V} \rho}{N+1} e^{\beta \mu_{\text{ex}}} e^{-\beta \Delta U_{N \rightarrow N+1}} \right) \quad (2.14a)$$

$$A[N \rightarrow N-1] = \min \left(1, \frac{N}{\mathcal{V} \rho} e^{-\beta \mu_{\text{ex}}} e^{-\beta \Delta U_{N \rightarrow N-1}} \right). \quad (2.14b)$$

Concrètement, une insertion s'effectue en choisissant une position aléatoire dans la boîte de simulation (et éventuellement une orientation aléatoire si la particule est dipolaire). Et une suppression requiert le choix au hasard d'une particule présente dans la boîte.

Tout comme l'échange de positions en canonique (équation (2.12)), le changement d'identité d'une particule vers une autre espèce (ou transmutation) est un mouvement rendant l'exploration de l'espace des phases plus efficace [46]. Sa probabilité d'accep-

tation s'écrit :

$$A[i_\alpha \rightarrow N_\beta + 1] = \min \left(1, \frac{N_\alpha}{N_\beta + 1} \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} e^{-\beta \Delta U_{i_\alpha \rightarrow N_\beta + 1}} \frac{e^{-\beta \mu_{\alpha, \text{ex}}}}{e^{-\beta \mu_{\beta, \text{ex}}}} \right). \quad (2.15)$$

L'équivalence des ensembles canonique et grand-canonique peut se vérifier en imposant en grand-canonique le potentiel chimique μ mesuré en canonique. La méthode de l'insertion de particule (ou méthode de WIDOM) est un moyen simple de calculer le potentiel chimique d'excès μ_{ex} à partir de configurations générées par une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble canonique [40, p. 173] :

$$-\beta \mu_{\text{ex}} = \ln \left(\int d\vec{s}_{N+1} \langle e^{-\beta \Delta U_{N+1}} \rangle \right). \quad (2.16)$$

\vec{s}_{N+1} représente la coordonnée réduite d'une particule test et ΔU_{N+1} est l'énergie d'interaction de cette particule avec les N autres présentes dans la boîte.

Ensemble isothermal-isobarique

Dans l'ensemble isobarique, la fonction de partition s'écrit (équation (A.93)) :

$$\mathcal{Z}(T, p, N) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N} \delta \mathcal{V}} \int d(\ln(\mathcal{V})) \mathcal{V}^{N+1} e^{-\beta p \mathcal{V}} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N, \mathcal{V})} \quad (2.17)$$

où $\delta \mathcal{V}$ est homogène à un volume et $\vec{s} = \vec{r}/\mathcal{V}^{1/3}$ est une coordonnée réduite. Notons que le changement de variable $\mathcal{V} \rightarrow \ln(\mathcal{V})$ a été effectué afin d'améliorer l'échantillonnage [40, p. 119, 207].

Nous en déduisons la probabilité d'acceptation du changement de volume :

$$A[\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}'] = \min \left(1, e^{-\beta p \mathcal{V} (\frac{\mathcal{V}'}{\mathcal{V}} - 1)} \left(\frac{\mathcal{V}'}{\mathcal{V}} \right)^{N+1} e^{-\beta [U(\vec{s}^N, \mathcal{V}') - U(\vec{s}^N, \mathcal{V})]} \right). \quad (2.18)$$

Il semble important de rappeler que le changement de volume nécessite de mettre à jour les positions : les coordonnées \vec{r}^N sont ainsi compressées ou dilatées.

Le calcul de l'énergie de la nouvelle configuration ($U(\vec{s}^N, \mathcal{V}')$) est généralement coûteux. C'est pourquoi le changement de volume, correspondant à un déplacement collectif, devrait être tenté moins fréquemment que le déplacement de particule [40, p. 119].

Cependant dans le cas des interactions dipolaires traitées par la méthode d'EWALD (section 2.5), nous verrons que toutes les contributions U_i ont la propriété particulière (équation (2.84)) :

$$U_i(\mathcal{V}') = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}'} U_i(\mathcal{V}). \quad (2.19)$$

Ainsi, au cours de la simulation Monte-Carlo, comme l'énergie $U_i(\mathcal{V})$ est sauvegardée, le calcul de $U_i(\mathcal{V}')$ devient trivial [40, p. 119].

Tout comme le potentiel chimique permet de passer de l'ensemble canonique au grand-canonique (équation (2.16)), la pression p mesurée dans l'ensemble canonique peut être imposée en isobarique afin de tester l'équivalence des ensembles. Cette quantité s'obtient par exemple en utilisant l'équation du viriel [30, p. 21] :

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \frac{\beta}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (2.20)$$

où \vec{F}_i est la force agissant sur la particule i . En Monte-Carlo, comme le calcul des forces n'est pas nécessaire, nous proposons une alternative qui s'appuie sur la pression canonique (équation (A.68)) sans faire appel aux forces :

$$p = k_B T \rho - \left\langle \frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right\rangle. \quad (2.21)$$

La dérivation numérique du second terme est probablement plus coûteuse et moins précise que le calcul des forces. Cependant si une valeur approximative de la pression suffit, cette équation peut s'avérer utile. Notons que la dérivation « classique » ne peut s'appliquer à un système comportant des sphères dures. Ce problème est traité dans l'annexe C.

Ensemble de GIBBS

Nous aurons besoin d'effectuer des simulations dans l'ensemble de GIBBS (GEMC) pour étudier l'équilibre de phases (chapitres 3 et 4). Cette technique introduite par PANAGIOTOPOULOS [47] est devenue un outil standard dans l'étude de coexistence de phases par simulation Monte-Carlo [40].

Une simulation GEMC peut être vue comme une synthèse et une généralisation

des simulations dans les ensembles canonique, grand-canonique et isobarique. Une différence notable avec les simulations précédentes est la considération de deux ou plusieurs boîtes de simulation. Outre le déplacement de particules dans chaque boîte (équation (2.9)) comme en canonique, il est nécessaire d'implémenter deux nouveaux mouvements. Tout d'abord la « téléportation » d'une particule i de la boîte A vers la boîte B rappelle l'échange de particule vu en grand-canonique :

$$A[i^A \rightarrow N^B + 1] = \min \left(1, \frac{N^A}{N^B + 1} \frac{V^B}{V^A} e^{-\beta \Delta U_{i^A \rightarrow N^B + 1}} \right). \quad (2.22)$$

Ensuite l'échange de volumes entre deux boîtes A et B ressemble au changement de volume en isobarique :

$$A[(\mathcal{V}_A, \mathcal{V}_B) \rightarrow (\mathcal{V}'_A, \mathcal{V}'_B)] = \min \left[1, \left(\frac{\mathcal{V}'_A}{\mathcal{V}_A} \right)^{N_A + 1} \left(\frac{\mathcal{V}'_B}{\mathcal{V}_B} \right)^{N_B + 1} e^{-\beta \Delta U_{(\mathcal{V}_A, \mathcal{V}_B) \rightarrow (\mathcal{V}'_A, \mathcal{V}'_B)}} \right]. \quad (2.23)$$

Enfin, tout comme l'échange de positions (équation (2.12)) et le changement d'identité (équation (2.15)) améliorent l'exploration de l'espace de phases, un mouvement analogue en GEMC est l'échange de particules d'espèces différentes entre deux boîtes [48] :

$$A[i_\alpha^A \rightarrow N_\alpha^B + 1, i_\beta^B \rightarrow N_\beta^A + 1] = \min \left(1, \frac{N_\alpha^A}{N_\alpha^B + 1} \frac{N_\beta^B}{N_\beta^A + 1} e^{-\beta \Delta U_{i_\alpha^A \rightarrow N_\alpha^B + 1, i_\beta^B \rightarrow N_\beta^A + 1}} \right). \quad (2.24)$$

2.3 Dynamique moléculaire

Les simulations Monte-Carlo permettront d'étudier les systèmes à l'équilibre qui feront l'objet du chapitre 3. L'évolution temporelle nécessite des simulations en dynamique moléculaire.

2.3.1 Présentation

Ainsi que nous l'avons rappelé en introduction, la dynamique moléculaire explore numériquement l'espace des phases afin d'évaluer les moyennes temporelles des fonc-

tions dynamiques (équation (A.1)). Concrètement, elle désigne plusieurs méthodes d'intégration des équations du mouvement où les dérivées par rapport au temps sont remplacées par des méthodes de différences finies. Il est cependant important d'être conscient que la discrétisation des équations du mouvement peut avoir des conséquences notamment dans le choix des pas de temps. De plus, elle n'est rigoureusement valide que dans l'ensemble microcanonique.

2.3.2 Relation avec l'ensemble microcanonique

Soit un système à N degrés de liberté évoluant selon les équations d'HAMILTON :

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, N. \quad (2.25)$$

Comme ces équations conservent l'hamiltonien ($H = E$), les états parcourus sont ceux de l'ensemble microcanonique d'énergie E . Si le système évolue suffisamment longtemps et est ergodique, il visiterait à l'équilibre l'ensemble de l'espace des phases d'énergie E :

$$\langle a \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt a(x(t)) \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} \langle a \rangle_E = \frac{\int dx a(x) (H(x) = E)}{\int dx (H(x) = E)} \quad (2.26)$$

où $\langle a \rangle_\tau$ et $\langle a \rangle_E$ sont respectivement la moyenne temporelle et la moyenne d'ensemble de la fonction dynamique a . A partir d'une condition initiale x_0 , la DM va itérativement approcher l'intégrale de gauche par une somme :

$$\langle a \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(x(i\Delta t)) \xrightarrow{M \rightarrow \infty, \Delta t \rightarrow 0} \langle a \rangle_\tau \quad (2.27)$$

où Δt est le pas de temps.

2.3.3 Critères de sélection d'algorithmes

Afin de choisir une méthode d'intégration parmi celles disponibles, il est souhaitable de l'évaluer selon plusieurs critères [40] :

1. la minimisation de l'instabilité de LIAPOUNOV [45, p. 86-87]

2. la conservation de l'énergie (e.g. EULER vs Leap-frog)
3. la réversibilité par rapport au renversement du sens du temps
4. le caractère symplectique (i.e. conservation dans l'espace des phases, théorème de LIOUVILLE).
5. les contraintes numériques, e.g. temps d'exécution, espace mémoire

L'évaluation rigoureuse de ces critères pour une méthode est cependant difficile et un choix résulte toujours d'un compromis [40].

2.3.4 Intégration par différences finies, algorithme de Verlet vitesse

La dynamique moléculaire classique intègre la deuxième loi de NEWTON par des méthodes de différences finies. L'algorithme « VERLET vitesse », qui en est un exemple, répond de plus à plusieurs critères décrits précédemment. Nous montrerons brièvement comment l'obtenir puis nous discuterons de ses propriétés.

Commençons par un développement de TAYLOR d'ordre deux de la position d'une particule à un temps $t + \Delta t$:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \Delta t \frac{d\vec{x}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2\vec{x}(t)}{dt^2}. \quad (2.28)$$

Nous reconnaissons sa vitesse $\vec{v}(t) = \frac{d\vec{x}(t)}{dt}$ ainsi que la force qu'elle subit $\vec{F}(t) = m \frac{d^2\vec{x}(t)}{dt^2}$:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \vec{F}(t). \quad (2.29)$$

VERLET vitesse propage non seulement la position mais aussi la vitesse [41]. Déterminons à présent une équation d'évolution de $\vec{v}(t)$. A un temps $t + \Delta t$, reculons de Δt :

$$\vec{x}(t + \Delta t - \Delta t) = \vec{x}(t + \Delta t) - \Delta t \vec{v}(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \vec{F}(t + \Delta t). \quad (2.30)$$

Imposons la réversibilité :

$$\vec{x}(t + \Delta t - \Delta t) = \vec{x}(t). \quad (2.31)$$

L'identification avec l'équation (2.29) nous donne :

$$\Delta t \vec{v}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \vec{F}(t + \Delta t) = \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \vec{F}(t). \quad (2.32)$$

Soit :

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left(\vec{F}(t) + \vec{F}(t + \Delta t) \right). \quad (2.33)$$

La première qualité de cet algorithme est d'être *symétrique* par renversement du sens du temps comme la deuxième loi de NEWTON ou les équations d'HAMILTON (équation (A.4))¹. En effet, cette propriété a été imposée par construction (équation (2.31)). Nous verrons par la suite que cet algorithme présente d'autres avantages. Mais afin de les appréhender, nous utiliserons en annexe B un formalisme particulier faisant appel aux opérateurs.

Notons tout de suite qu'un problème spécifique pour les systèmes étudiés tels que les suspensions colloïdales est l'existence de plusieurs échelles de temps. Ainsi, ce problème rend les simulations de dynamique moléculaire avec solvant explicite problématiques, tout autant que les simulations Monte-Carlo pour des mélanges de particules de tailles très différentes. L'échelle de temps qui sera finalement retenue sera la plus longue c'est-à-dire celle des macroparticules, le milieu porteur n'étant pris en compte que par des paramètres phénoménologiques tels que la viscosité.

2.3.5 Vers la situation canonique

Il est fréquemment nécessaire de décrire l'évolution temporelle d'un système en contact avec un thermostat. La température est une variable globale caractérisant les échanges du système avec son environnement qui n'apparaissent pas explicitement dans le hamiltonien du système. C'est une contrainte qu'il faut introduire de manière ad-hoc dans les équations du mouvement qui décrivent alors généralement une pseudo-dynamique. Ces algorithmes appelés thermostats introduisent la température de différentes manières, la plus simple étant le *velocity rescaling* qui revient à redéfinir périodiquement les vitesses afin que la température cinétique du système fluctue au-

1. Cette propriété du principe fondamental de la dynamique se voit grâce à la dérivée seconde en temps : $m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = \vec{F}$. Pour les équations de HAMILTON, nous voyons qu'elles ne sont pas modifiées par le renversement $t \rightarrow -t$ et $p \rightarrow -p$.

tour de la température cible (équipartition). Parmi les versions élaborées, on peut citer le thermostat de NOSÉ-HOOVER qui en principe conduit à une trajectoire déterministe dans l'espace des phases échantillonnant réellement l'ensemble canonique. Dans ce qui suit, nous décrirons un autre type de thermostat qui est le thermostat de LANGEVIN permettant de prendre en compte la présence du milieu porteur via les forces de frottement s'exerçant sur les particules colloïdales. C'est ce thermostat qui est implémenté dans ESPResSo.

2.4 Dynamique de LANGEVIN

2.4.1 Présentation de l'équation et des hypothèses

Dans le chapitre 4, nous aurons besoin de modéliser la dynamique de particules colloïdales plongées dans un solvant à l'équilibre. Un traitement rigoureux de ce système nécessiterait de résoudre les équations de mouvement des nombreuses molécules du solvant. Or comme un colloïde est très massif par rapport aux molécules du solvant, deux échelles de temps et d'espace très différentes apparaissent. Les calculs que cela nécessiterait étant irréalisables, nous modéliserons la dynamique du colloïde (aussi appelé particule brownienne dans ce contexte) par l'équation de LANGEVIN bien connue introduite dans le cadre de l'étude du mouvement brownien [49] :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma \vec{v}(t) + \vec{R}(t) + \vec{F}_{\text{ext}}. \quad (2.34)$$

Nous rappelons ici quelques généralités concernant cette équation, son utilisation pour étudier la dynamique de suspensions colloïdales confinées sous champ étant détaillée au chapitre 4.

Dans l'équation (2.34), les interactions des molécules du solvant avec la particule brownienne sont traitées de manière approchée par les deux premières forces. Dans la première, γ est le coefficient de frottement et \vec{R} est une force aléatoire modélisant les chocs des molécules du solvant sur la particule. Une force extérieure \vec{F}_{ext} agit sur le colloïde dans le cadre de la diffusion forcée. L'échelle de temps caractérisant la relaxation de la vitesse est :

$$\tau_r = \frac{m}{\gamma}. \quad (2.35)$$

Nous rappelons les hypothèses raisonnables permettant d'exprimer la force aléatoire \vec{R} [30], [50]. Comme les chocs moléculaires proviennent de toutes les directions, la première hypothèse pose :

$$\langle \vec{R}(t) \rangle = \vec{0}. \quad (2.36)$$

De plus, si F_{ext} est relativement faible, nous conjecturons que cette première hypothèse reste valable. La seconde hypothèse affirme la décorrélation conditionnelle de la force aléatoire et de la vitesse du colloïde :

$$\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{R}(t_2) \rangle = 0 \quad \text{si } t_1 < t_2. \quad (2.37)$$

Enfin la troisième hypothèse affirme que la force aléatoire se décorrèle rapidement. Ce temps de décorrélation est approximativement la durée τ_{mol} entre deux chocs moléculaires successifs. Or cette durée est négligeable devant la durée de relaxation de la vitesse : $\tau_{\text{mol}} \ll \tau_{\text{r}}$. La décorrélation rapide peut donc se traduire par un pic de DIRAC :

$$\langle R_i(t_1) R_i(t_2) \rangle = F^2 \tau_{\text{r}} \delta(t_1 - t_2) \quad (2.38)$$

où R_i est une composante de \vec{R} , F une quantité homogène à une force, τ_{r} le temps défini par l'équation (2.35) et $\delta(t_1 - t_2)$ le pic de DIRAC. Dans le membre de droite, le préfacteur $F^2 \tau_{\text{r}}$ a une forme arbitraire parce qu'il n'est pas encore défini. Pour déterminer ce préfacteur, nous relierons l'autocorrélation de la force aléatoire au coefficient de frottement γ .

2.4.2 Théorème de fluctuation-dissipation

Nous partons de l'équation de LANGEVIN pour une composante $i = 1, 2, 3$ (équation (2.34)) mais sans force extérieure afin que le système tende vers l'équilibre :

$$\frac{dv_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{r}}} v_i(t) + \frac{1}{m} R_i(t). \quad (2.39)$$

Cette équation différentielle se résout par exemple grâce à la méthode « de la variation de la constante ». La solution s'écrit alors :

$$v_i(t) = v_i(0)e^{-t/\tau_R} + \frac{e^{-t/\tau_R}}{m} \int_0^t dt_1 e^{t_1/\tau_R} R_i(t_1). \quad (2.40)$$

Dans le membre de droite, le premier terme est la solution homogène et sous l'intégrale du second terme, nous reconnaissons une fonction de GREEN (ou propagateur) [51, p. 783]. Après avoir élevé les membres au carré, nous calculons leur moyenne :

$$\langle v_i^2(t) \rangle = v_i^2(0)e^{-2t/\tau_R} + \frac{e^{-2t/\tau_R}}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_R} \langle R_i(t_1) \cdot R_i(t_2) \rangle. \quad (2.41)$$

Le terme croisé a disparu grâce à l'hypothèse 2 (équation (2.37)). Utilisons l'hypothèse 3 (équation (2.38)) afin d'explicitier l'autocorrélation de la force aléatoire :

$$\langle v_i^2(t) \rangle = v_i^2(0)e^{-2t/\tau_R} + F^2 \tau_R \frac{e^{-2t/\tau_R}}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_R} (t_2 = t_1) \quad (2.42a)$$

$$= v_i^2(0)e^{-2t/\tau_R} + F^2 \tau_R \frac{e^{-2t/\tau_R}}{m^2} \int_0^t dt_1 e^{2t_1/\tau_R} \quad (2.42b)$$

$$= v_i^2(0)e^{-2t/\tau_R} + \frac{\tau_R}{m^2} \frac{F^2 \tau_R}{2} (1 - e^{2t_1/\tau_R}). \quad (2.42c)$$

Nous faisons tendre le système vers l'équilibre en passant à la limite $t \rightarrow \infty$.

$$\langle v_i^2(\infty) \rangle = \frac{\tau_R}{m^2} \frac{F^2 \tau_R}{2} \quad (2.43a)$$

$$= \frac{\tau_R}{m^2} \int_0^\infty dt \langle R_i(0) \cdot R_i(t) \rangle. \quad (2.43b)$$

A nouveau grâce à l'hypothèse 3, nous retrouvons l'autocorrélation de la force aléatoire. Le théorème d'équipartition affirme que $\langle v_i \frac{\partial H}{\partial v_i} \rangle = k_B T$ soit $\langle v_i^2(\infty) \rangle = k_B T / m$ [52]. Nous substituons ainsi le membre de gauche de l'équation (2.43) et nous faisons

apparaître le coefficient de frottement (équation (2.35)) :

$$k_B T = \frac{\tau_R}{m} \int_0^\infty dt \langle R_i(0) \cdot R_i(t) \rangle \quad (2.44a)$$

$$2\gamma k_B T = \int dt \langle R_i(0) \cdot R_i(t) \rangle. \quad (2.44b)$$

Les chocs à l'échelle microscopique (membre de droite) et la friction à l'échelle macroscopique (membre de gauche) sont reliés dans cette équation qui illustre le (second) théorème de fluctuation-dissipation.

2.4.3 Implémentation

Nous pouvons maintenant expliciter l'autocorrélation de la force aléatoire (équation (2.38)) grâce au théorème de fluctuation-dissipation équation (2.44) :

$$\langle R_i(0) R_i(t) \rangle = 2\gamma k_B T(t = 0). \quad (2.45)$$

Le pic de DIRAC ne peut être implémenté tel quel. Il est cependant possible de l'approcher avec une distribution gaussienne de faible écart-type :

$$\langle R_i(0) R_i(t) \rangle = 2\gamma k_B T \frac{e^{-\frac{t^2}{2\Delta t^2}}}{\Delta t \sqrt{2\pi}} \quad (2.46)$$

où Δt est le pas de temps de la dynamique moléculaire autrement dit la plus courte durée considérée au cours de la simulation. Concrètement, la force aléatoire peut se mettre sous la forme :

$$R_i(t) = \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{\Delta t}} \xi(t) \quad (2.47)$$

avec $\xi(t)$ est un nombre aléatoire d'une distribution gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type unité. La méthode de BOX-MULLER génère efficacement un tel nombre [45, p. 39]. Elle est implémentée dans la fonction `gaussian_random()`².

2. cf. ESPResSo : `src/core/random.hpp`

L'équation de LANGEVIN (équation (2.39)) peut ainsi se récrire :

$$m \frac{dv_i(t)}{dt} = -\gamma v_i(t) + \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{\Delta t}} \xi(t). \quad (2.48)$$

Cette équation est implémentée dans les fichiers relatifs aux thermostats d'ESPResSo³.

Notons que le coefficient de frottement pour un colloïdale sphérique de diamètre σ peut être obtenu par la loi de STOKES pour la condition d'adhérence “*stick*” [53], [54] :

$$\gamma = 3\pi\eta\sigma \quad (2.49)$$

où η est la viscosité dynamique du solvant. Sur cette base, des estimations numériques seront faites au chapitre 4 en prenant des valeurs de m , η et σ typiques de dispersions colloïdales.

2.5 Interactions à longue portée

Un des aspects considérés dans les travaux récents de l'équipe sur les colloïdes confinés est la possibilité d'agir à l'aide d'un champ extérieur, sur des particules présentant un moment dipolaire (éventuellement induit [55]). C'est la raison de la considération de particules dipolaires dans le modèle. Comme pour des particules chargées, il en résulte des interactions à longue portée nécessitant un traitement particulier que nous présentons dans cette section.

2.5.1 Description du système

Considérons une boîte cubique d'arête \mathcal{L} avec conditions aux limites périodiques contenant N dipôles ponctuels $\vec{\mu}_i$. Une boîte sera indexée par \vec{n} et une particule de la boîte centrale ($\vec{n} = \vec{0}$) par i ou j . Nous adopterons la convention $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$. L'énergie potentielle du système est donc la somme d'une infinité de contributions [41] :

$$U(\{\vec{r}_i, \vec{\mu}_i\}) = \sum_{ij} \sum_{\vec{n}} \left([i < j] + \frac{1}{2} [\vec{n} \neq \vec{0}] [i = j] \right) u(\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j). \quad (2.50)$$

3. cf. ESPResSo : `src/core/thermostat.cpp` : [thermo_init_langevin\(\)](#) et `src/core/thermostat.hpp` : [friction_thermo_langevin\(\)](#)

Dans la boîte centrale, le filtre $[i < j]$ exclue les termes d'auto-interactions. La figure 2.1 illustre les opérandes de la somme. Les potentiels de paire u sont à longue portée. La

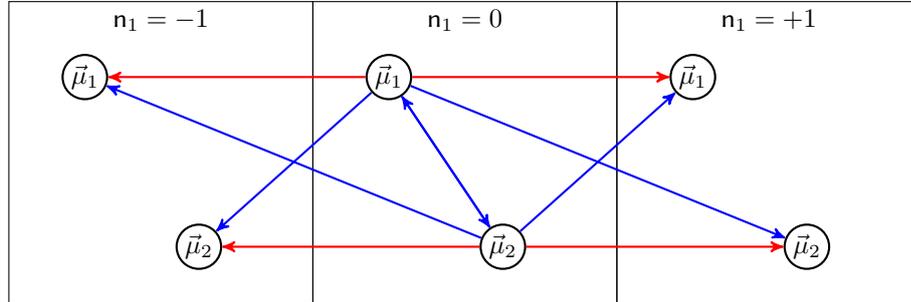


FIGURE 2.1 – Exemple de trois boîtes contenant chacune deux dipôles pour le calcul de la somme (équation (2.50)). Toutes les flèches sont pondérées par $1/2$.

convergence de la somme est non seulement lente mais conditionnelle. Heureusement, la méthode de la sommation d'EWALD s'avère efficace pour traiter ce problème.

Précisons le potentiel u pour des dipôles interagissant dans le vide :

$$u(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right]. \quad (2.51)$$

Comme cette expression est complexe, nous considérerons dans un premier temps des charges ponctuelles q_i et q_j obéissant à la loi de COULOMB :

$$u(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (2.52)$$

Après transformation de cette expression, nous pourrions revenir aux dipôles (équation (2.51)) en remplaçant une charge q_i par l'opérateur différentiel $\vec{\mu}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ [40]. Une formule utile pour ce calcul est $\frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} r_{ij}^n = n r_{ij}^{n-2} \vec{r}_{ij}$.

Nous aurons besoin des fonctions d'erreur pour reformuler le potentiel coulombien :

Définition 1.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x ds e^{-s^2} \quad (2.53)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (2.54)$$

Leur introduction peut paraître artificielle. Cependant elles apparaissent naturellement dans [40] où chaque charge est écrantée par une gaussienne puis corrigée par une autre.

Afin de saisir intuitivement la méthode d'EWALD, nous traçons le potentiel coulombien (équation (2.52)) ainsi que les deux fonctions d'erreur sur la figure 2.2. La stratégie

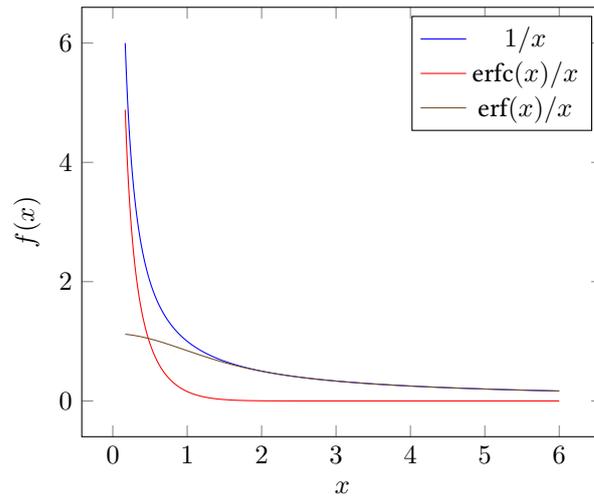


FIGURE 2.2 – Fonctions inverse et d'erreur

consiste donc à séparer l'énergie potentielle (équation (2.50)) en deux sommes. La première contenant les contributions de la forme $\text{erfc}(x)/x$ convergera rapidement dans l'espace réel. La seconde avec les termes en $\text{erf}(x)/x$ le sera dans l'espace réciproque.

2.5.2 Décomposition en plusieurs sommes

Récrivons l'énergie (équation (2.50)) pour les charges :

$$U(\{\vec{r}_i, q_i\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij, \vec{n}} \left([i < j] + \frac{1}{2} [\vec{n} \neq \vec{0}] [i = j] \right) q_i q_j \frac{(\text{erfc} + \text{erf})(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|}. \quad (2.55)$$

Le facteur de convergence α , inversement proportionnel à \mathcal{L} , répartira le poids des contributions réelles et réciproques. La première somme intervenant dans la décomposition est :

$$U_{\text{real}}(\{\vec{r}_i, q_i\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} [i < j] q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}}. \quad (2.56)$$

Comme $\operatorname{erfc}(x)/x$ décroît rapidement, nous avons restreint les contributions de U_{real} à la boîte centrale en appliquant la convention d'image minimale. Les termes en $\operatorname{erf}(x)/x$ sont ensuite répartis entre ⁴ :

$$U_{\text{reci}}(\{\vec{r}_i, q_i\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{ij} q_i q_j \sum_{\vec{n}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|} \quad (2.59)$$

et

$$U_{\text{self}}(\{q_i\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r}. \quad (2.60)$$

Ainsi le potentiel (équation (2.55)) se décompose en trois termes :

$$U = U_{\text{real}} + U_{\text{reci}} - U_{\text{self}}. \quad (2.61)$$

Nous revenons progressivement aux dipôles. Commençons par la somme dans l'espace réel. L'application des opérateurs différentiels à $\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})/r_{ij}$ donne :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} = B_\alpha(r_{ij}) \mathbf{I} + C_\alpha(r_{ij}) |\vec{r}_{ij}\rangle \langle \vec{r}_{ij}| \quad (2.62)$$

4. Nous détaillons cette répartition.

Démonstration. Il reste la somme :

$$(U - U_{\text{real}})(\{\vec{r}_i, q_i\}) = \sum_{ij, \vec{n}} \left([i < j] + \frac{1}{2} [\vec{n} \neq \vec{0}] [i = j] \right) u(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|, q_i q_j) \quad (2.57)$$

avec $u(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|, q_i q_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_i q_j \operatorname{erf}(\alpha|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|)/|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|$. Nous décomposons le filtre en $([i < j] + \frac{1}{2}[i = j]) - \frac{1}{2}[\vec{n} = \vec{0}][i = j]$. La somme avec le premier filtre $([i < j] + \frac{1}{2}[i = j])$ devient après réindexation partielle ($i \leftrightarrow j, +\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$) :

$$\frac{1}{2} \sum_{ij, \vec{n}} ([i < j] + [i = j] + [i > j]) u(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}\mathcal{L}|, q_i q_j). \quad (2.58)$$

Il s'agit de U_{reci} (équation (2.59)). Le second filtre $\frac{1}{2}[\vec{n} = \vec{0}][i = j]$ mène à la somme U_{self} (équation (2.60)) corrigeant les auto-interactions en surplus dans U_{reci} . \square

où \mathbf{I} est la matrice identité et

$$B_\alpha(r) = \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r^3} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r^2} \quad (2.63)$$

$$C_\alpha(r) = 3 \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r^5} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(2\alpha^2 + \frac{3}{r^2} \right) \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r^2}. \quad (2.64)$$

Le terme U_{real} s'écrit donc pour les dipôles :

$$U_{\text{real}}(\{\vec{r}_i, \vec{\mu}_i\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) B_\alpha(r_{ij}) + (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j) C_\alpha(r_{ij}). \quad (2.65)$$

Transformons maintenant U_{reci} (équation (2.59)) dans la perspective d'une implémentation efficace. Commençons par appliquer la formule sommatoire de POISSON [56, Théorème 12.22] à la somme portant sur les répliques :

$$\sum_{\vec{n}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha|\vec{r} + \vec{n}\mathcal{L}|)}{|\vec{r} + \vec{n}\mathcal{L}|} = \frac{1}{\mathcal{L}^3} \sum_{\vec{k}} [\vec{k} \neq \vec{0}] \operatorname{FT} \left[\frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r} \right] (\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.66)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde $\frac{2\pi}{\mathcal{L}}\vec{k}$ et FT, la transformée de FOURIER. Nous retrouverons les termes $\vec{k} = \vec{0}$ dans les contributions au terme de surface U_{surf} . Après calcul⁵, la somme sur les répliques devient une somme rapidement convergente dans l'espace

5. Evaluons la transformée de FOURIER.

Démonstration. Par définition :

$$\operatorname{FT} \left[\frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r} \right] (\vec{k}) = \int d^3r \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.67)$$

La fonction à transformer suggère de passer en coordonnées sphériques. Choisissons $\vec{e}_z = \vec{k}/k$:

$$\int d^3r \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 2\pi \int_0^\infty dr r \operatorname{erf}(\alpha r) \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) e^{-ikr \cos(\theta)} \quad (2.68)$$

$$= \frac{2\pi}{ik} \int_0^\infty dr \operatorname{erf}(\alpha r) (e^{ikr} - e^{-ikr}) \quad (2.69)$$

$$= -\frac{2\pi}{ik} \int_{-\infty}^\infty dr \operatorname{erf}(\alpha r) e^{-ikr}. \quad (2.70)$$

La transformée de FOURIER de la fonction erreur est donnée par [57] :

$$\operatorname{FT}[\operatorname{erf}(\alpha x)](k) = -\frac{2i}{k} e^{-k^2/4\alpha^2}. \quad (2.71)$$

réciproque :

$$\sum_{\vec{n}} \frac{\text{erf}(\alpha|\vec{r} + \vec{n}\mathcal{L}|)}{|\vec{r} + \vec{n}\mathcal{L}|} = \frac{4\pi}{\mathcal{V}} \sum_{\vec{k}} [\vec{k} \neq \vec{0}] \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.73)$$

Ainsi la somme sur tous les couples de charges (équation (2.59)) devient :

$$U_{\text{reci}}(\{\vec{r}_i, q_i\}) = \frac{1}{2\varepsilon_0\mathcal{V}} \sum_{ij} q_i q_j \sum_{\vec{k}} [\vec{k} \neq \vec{0}] \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}}. \quad (2.74)$$

Invertissons l'ordre de sommation pour finalement obtenir :

$$U_{\text{reci}}(\{w_\alpha(\vec{k}), S(\vec{k})\}) = \sum_{\vec{k}} w_\alpha(\vec{k}) |S(\vec{k})|^2 \quad (2.75)$$

où nous définissons le poids $w_\alpha(\vec{k})$ et le facteur de structure $S(\vec{k})$:

$$w_\alpha(\vec{k}) = [\vec{k} \neq \vec{0}] \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{2\varepsilon_0\mathcal{V}k^2} \quad S(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}. \quad (2.76)$$

Appliquons $-i\vec{\mu}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ à $S(\vec{k})$ pour obtenir le facteur de structure pour les dipôles :

$$S(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_i \cdot \vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}. \quad (2.77)$$

La contribution de surface correspondant au terme $\vec{k} = \vec{0}$ s'écrit [58] :

$$U_{\text{surf}}(\{\vec{\mu}_i\}) = \frac{1}{6\varepsilon_0\mathcal{V}} \vec{M}^2 \quad (2.78)$$

où est $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$.

Le résultat final est donc :

$$\int d^3r \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2}. \quad (2.72)$$

□

Enfin le terme d'auto-interactions (équation (2.60)) devient pour les dipôles ⁶ :

$$U_{\text{self}}(\{\mu_i\}) = \frac{\alpha^3}{6\pi^{3/2}\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \mu_i^2. \quad (2.82)$$

2.5.3 Propriété lors d'un changement de volume

Tous les termes intervenants dans la méthode de la sommation d'EWALD possèdent une propriété particulière. Si nous désignons par $U_i(\mathcal{V})$ l'un de ces termes, en explicitant la dépendance au volume, alors le produit $\mathcal{V}U_i(\mathcal{V})$ est constant. Nous pouvons le montrer par exemple pour le premier terme intervenant dans la contribution réelle (équation (2.62)) en notant $\alpha = x/\mathcal{L}$ et $r = s\mathcal{L}$:

$$B_\alpha(r) = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r^3} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r^2} \quad (2.83a)$$

$$= \frac{1}{\mathcal{L}^3} \left(\frac{\text{erfc}(xs)}{s^3} + \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-x^2 s^2}}{s^3} \right). \quad (2.83b)$$

Le second terme dans l'espace réel peut aussi se mettre sous la forme $C_\alpha(r) = \text{constante}/\mathcal{V}$.

6.

Démonstration. Considérons deux dipôles identiques alignés, cf. figure 2.3.



FIGURE 2.3 – Deux dipôles alignés

L'opérateur $\vec{\mu}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ se simplifie en $\mu \frac{\partial}{\partial x_i}$ et l'opérande $\text{erf}(\alpha r_{ij})/r_{ij}$ en $\text{erf}(\alpha x_{ij})/x_{ij}$. Les dérivations successives donnent donc :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\text{erf}(\alpha x_{ij})}{x_{ij}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 x_{ij}^2}}{x_{ij}} - \frac{\text{erf}(\alpha x_{ij})}{x_{ij}^2} \quad (2.79)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\text{erf}(\alpha x_{ij})}{x_{ij}} = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(\alpha^2 e^{-\alpha^2 x_{ij}^2} + \frac{e^{-\alpha^2 x_{ij}^2}}{x_{ij}^2} \right) - 2 \frac{\text{erf}(\alpha x_{ij})}{x_{ij}^3}. \quad (2.80)$$

Nous passons à la limite en utilisant la règle de l'HÔPITAL :

$$\lim_{x_{ij} \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\text{erf}(\alpha x_{ij})}{x_{ij}} = \frac{4\alpha^3}{3\sqrt{\pi}}. \quad (2.81)$$

□

Cette propriété peut se démontrer pour tous les termes de la méthode d'EWALD :

$$U_i(\mathcal{V}') = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}'} U_i(\mathcal{V}). \quad (2.84)$$

Ainsi cette relation sera particulièrement utile en simulation Monte-Carlo lors d'un changement de volume, e.g. dans l'ensemble isobarique ou GEMC (sous-section 2.2.3).

Effet d'un champ sur un mélange confiné de sphères dipolaires et apolaires : propriétés à l'équilibre

Dans ce chapitre, nous étudions par simulation Monte-Carlo les propriétés à l'équilibre d'un mélange confiné dans lequel les études antérieures de l'équipe ont mis en évidence le phénomène d'inversion de population sous l'effet d'un champ appliqué. L'étude effectuée dans ce chapitre complète les travaux antérieurs de l'équipe par la considération d'un confinement moindre et des interactions dipolaires plus intenses. Par ailleurs les méthodes de simulation utilisées dans ce chapitre permettront d'étudier les états d'équilibre initial et final entre lesquels nous étudierons la dynamique au chapitre suivant.

Nous explorons notamment différents aspects du modèle en relation avec leur réalisation au plan expérimental. Tout d'abord, le confinement d'une suspension colloïdale par des murs brise la symétrie 3D. Nous observerons ainsi des phénomènes de mouillage et de séchage (*wetting, drying*) par une des espèces. Par ailleurs, le couplage avec un champ extérieur permettant de moduler l'état thermodynamique du mélange confiné, nous considérerons un mélange comportant des sphères dures dipolaires (SD). Les travaux de l'équipe ayant montré l'importance de la non-additivité sur l'instabilité du mélange, condition de l'efficacité de champ de faible intensité, nous considérerons une deuxième espèce non polaire ayant une faible affinité pour la première espèce di-

polaire.

Dans ce chapitre, nous résumons les principaux résultats obtenus. L'étude détaillée de chaque situation est présentée dans l'article annexé au document principal (annexe F).

3.1 Modèle

Précisons à présent les différents ingrédients du modèle, cf. figure 3.1. Nous consi-

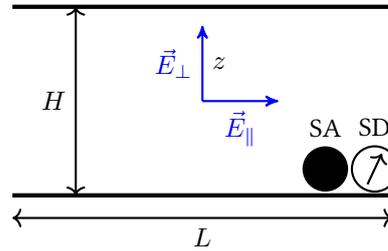


FIGURE 3.1 – Géométrie du système. SA et SD désignent les sphères apolaires et dipolaires respectivement. Les échelles ne sont pas respectées.

dérons des colloïdes de type «sphère dure» (HS) : $\beta u_{\text{HS}}(r) = \infty [r \leq \sigma]$. Leur diamètre σ nous servira d'échelle de longueur. Une valeur réaliste pour des particules colloïdales est $\sigma \simeq 1 \mu\text{m}$. L'interaction entre une particule et un mur est aussi de type dure. Pour stimuler la demixtion du mélange, nous considérons un mélange non-additif de sphères dures où la non-additivité δ est définie par : $\sigma_{\text{SD-SA}} = (1 + \delta)\sigma$.

Afin de compléter les études antérieures de l'équipe sur des mélanges fortement confiné [36], nous considérons ici la situation du faible confinement. Plus précisément, les murs sont distants de $H = 20\sigma$. Cette séparation est a priori suffisante pour simuler une phase volumique face à un mur. Ainsi, nous définirons les densités à partir du volume accessible aux centres des particules : $\rho_i = \frac{N_i \sigma^3}{(H - \sigma)L^2}$. La longueur L sera précisée par la suite. Nous choisirons comme variables de contrôle la densité totale $\rho_{\text{total}} = \rho_{\text{SD}} + \rho_{\text{SA}}$ et la composition en dipôles x_{SD} .

Notre mélange est équimolaire en sphères apolaires et dipolaires. Ce choix diffère de celui dans lequel le phénomène du PINBI a été étudié auparavant dans l'équipe.

En plus de la répulsion stérique u_{HS} , les dipôles supposés permanents, interagissent

selon le potentiel (équation (2.51)) :

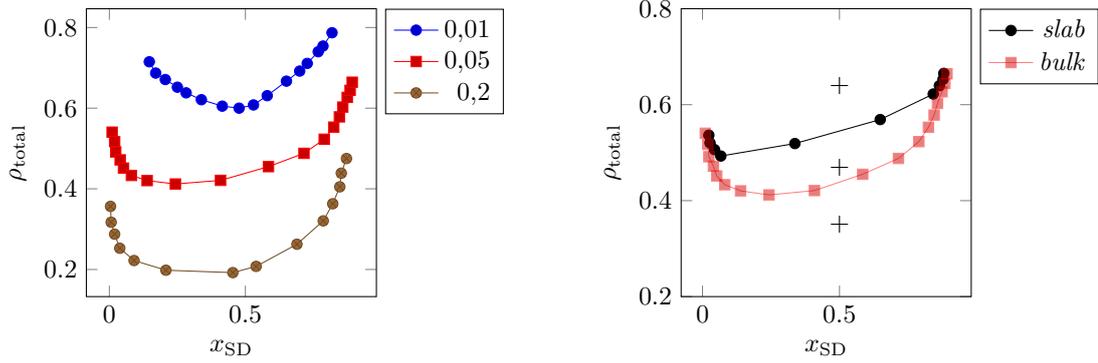
$$u(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right]. \quad (3.1)$$

Nous choisissons comme échelle d'énergie $k_B T$. A partir de l'interaction de paires, nous déduisons une échelle pour le moment dipolaire : $\sqrt{k_B T \epsilon_0 \sigma^3} = 1,91 \times 10^{-25}$ C m pour $T = 300$ K et $\sigma = 1$ μ m. Ainsi à l'aide de cette échelle, à un moment dipolaire $\mu = 4,3 \times 10^{-24}$ C m est associée la valeur adimensionnée $\mu^* = 22,5$. En raison des difficultés connues des simulations de mélanges très dissymétriques, nous ne modéliserons pas explicitement le solvant. Néanmoins, nous en tiendrons compte dans les effets électrostatiques à travers une constante diélectrique effective $\epsilon = 10\epsilon_0$. Remarquons que l'adimensionnement du moment dipolaire diffère de celui habituel : $\mu^* = \mu / \sqrt{k_B T 4\pi\epsilon\sigma^3} = 2,01$ en prenant $T = 300$ K et $\sigma = 1$ μ m. Les études précédentes utilisaient en effet $\mu^* = 1$. Nous nous attendons donc ici à ce que l'interaction dipolaire joue un rôle plus important.

Le champ extérieur sera perpendiculaire \vec{E}_\perp ou parallèle \vec{E}_\parallel aux murs. A partir de l'énergie $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, nous déduisons l'échelle $\sqrt{\frac{k_B T}{\epsilon_0 \sigma^3}} = 2,16 \times 10^4$ V/m pour le champ, toujours avec $T = 300$ K et $\sigma = 1$ μ m. Par exemple, si nous visons un champ de $E = 3,9 \times 10^3$ V/m, sa valeur réduite sera $E^* = 0,18$. En combinant cette valeur du champ avec le moment dipolaire du paragraphe précédent, nous estimons l'intensité de l'interaction dipôle-champ à $\mu E / k_B T = \mu^* E^* \simeq 4$.

3.2 Simulations de l'équilibre de phase du mélange en volume et face à un mur

Prenons comme référence un système en phase volumique (*bulk*) sans champ. Nous pouvons déterminer les courbes de coexistence des phases pour plusieurs non-additivités à l'aide d'une simulation MONTE-CARLO dans l'ensemble de GIBBS (GEMC) [47], [40, p. 203], (cette méthode est succinctement présentée dans la sous-section 2.2.3). Lorsque les deux boîtes ont atteint l'équilibre, nous traçons les points de la courbe de coexistence grâce à l'histogramme des densités [40, p. 216] (e.g. avec NumPy et Matplotlib) : nous obtenons ainsi la figure 3.2a. Comme attendu, une non-additivité croissante fa-



(a) Courbes de coexistence en phase volumique sans champ pour différentes non-additivités δ indiquées à droite. Les deux boîtes avaient une arête initiale de $L = 19\sigma$.

(b) Courbe de coexistence pour un mélange ($\delta = 0,05$) entre deux murs ($H = 20\sigma$) sans champ, tracée en noire. Initialement, $L = 19\sigma$. La courbe rouge provient de la figure précédente. Les états marqués par une croix nous serviront de référence lorsque nous brancherons le champ.

FIGURE 3.2 – Courbes de coexistence obtenues par GEMC

vorise la démixtion. Notons cependant que les écarts en densité (pour $\delta = 0,01 \rightarrow 0,05$ puis $0,05 \rightarrow 0,2$) sont approximativement constants. La non-additivité semble donc perdre de son efficacité. De plus, la réalisation expérimentale d'une forte « ségrégation » ne doit pas être aisée. Enfin, les interactions dipolaires étant intenses, nous nous contenterons d'une non-additivité intermédiaire de $\delta = 0,05$. Pour une densité de $\rho_{\text{total}} = 0,4$, notre mélange équimolaire serait donc stable, tout en étant proche de la ligne de coexistence.

Nous plaçons à présent le mélange entre deux murs (*slab*). La brisure de la symétrie soulève quelques difficultés techniques. Tout d'abord la méthode d'EWALD (section 2.5, page 22) doit être corrigée. Tel est le but de la *Dipolar Layer Correction* (DLC) [59], [60], cf. annexe D (page 111) pour l'implémentation. Ensuite, la simulation GEMC est modifiée comme dans [61] pour maintenir H constante. Nous obtenons ainsi la figure 3.2b.

Nous remarquons que globalement la courbe en géométrie *slab* est plus haute que celle en *bulk*, e.g. pour $x_{\text{SD}} = 0,5$, $\rho_{\text{total}} = 0,41 \rightarrow 0,48$. Les murs stabilisent donc le mélange [62]. D'autres simulations GEMC ont été lancées avec des densités inférieures à celles représentées dans la figure afin de nous assurer que le mélange est alors stable. Cependant, pour certaines densités, la composition s'éloignait momentanément de la

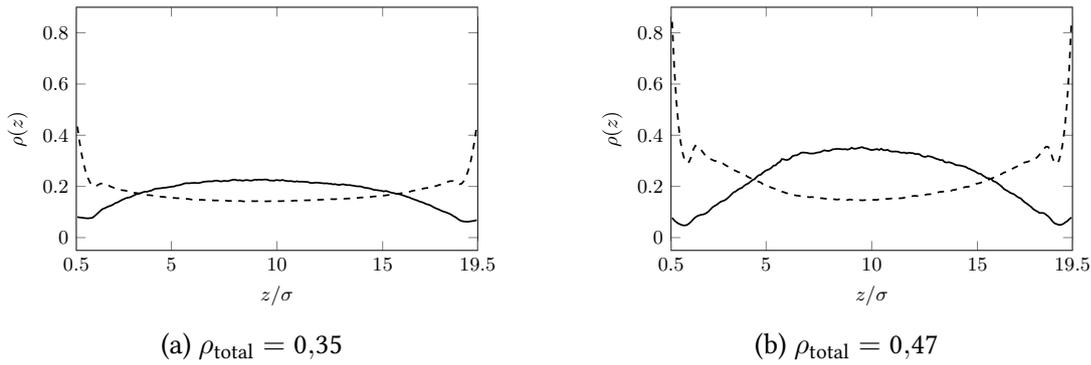


FIGURE 3.3 – Profils de densité $\rho(z)$ des SD (continue) et SA (tirets) pour $E^* = 0$.

valeur 0,5 pendant quelques milliers de pas de temps avant d'y revenir. Cette difficulté indique probablement la nécessité d'utiliser des algorithmes plus avancés afin d'améliorer l'échantillonnage. Il se pourrait aussi qu'une zone métastable soit présente sous la courbe.

Nous considérerons trois états de référence de densités croissantes, figure 3.2b. Le premier se situe loin de la ligne de démixtion à $\rho_{\text{total}} = 0,35$. Le second reste sous la ligne mais s'en approche ($\rho_{\text{total}} = 0,47$). Enfin, le dernier état à $\rho_{\text{total}} = 0,64$ se séparera en deux phases. Chaque système monophasique sera étudié dans l'ensemble canonique.

3.3 Résultats

Nous explorons à présent différentes combinaisons de densités et de champs. Les grandeurs considérées seront introduites au fur et à mesure.

3.3.1 Effet de la densité à champ nul

Commençons par la densité la plus faible ($\rho_{\text{total}} = 0,35$). Le système contenant des murs perpendiculaires à l'axe z , notre première observable sera le profil de densité (1D) pour un composant donné, cf. figure 3.3a :

$$\rho(z) = \frac{1}{L^2} \left\langle \frac{dN}{dz}(z) \right\rangle. \quad (3.2)$$

Les sphères apolaires mouillent les murs par déplétion. Par contre, les dipôles préfèrent

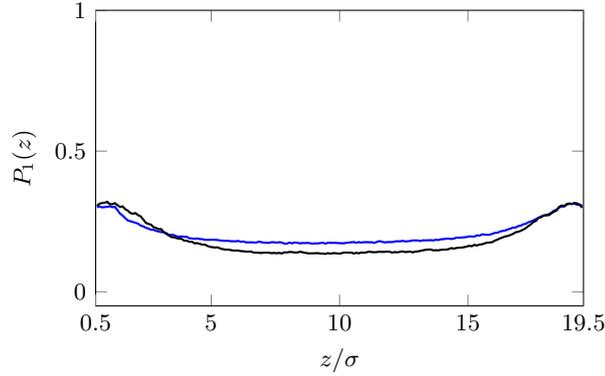


FIGURE 3.4 – Paramètre d'ordre local d'orientation $P_1(z)$ des dipôles pour les densités $\rho_{\text{total}} = 0,35$ (bleu) et $\rho_{\text{total}} = 0,47$ (noir) sans champ.

se concentrer au centre comme dans [63, figure 9, champ faible]. Notons que ces profils de densité diffèrent de ceux observés antérieurement [35] car la température était plus élevée (ou le moment dipolaire plus faible). Ces observations s'appliquent aussi pour la densité intermédiaire (figure 3.3b). Nous constatons néanmoins une légère asymétrie des profils. Cela est à rapprocher au fait que le point considéré est proche de la démixtion.

Tentons de cerner le lien entre la formation de cet amas central et les interactions dipolaires. Nous traçons d'abord le paramètre d'ordre d'orientation (d'après [64, equation 13]) sur la figure 3.4 :

$$P_1(z) = \frac{1}{N(z)} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N(z)} (\vec{u}_i \cdot \vec{q}) \right| \right\rangle, \quad \vec{u}_i = \vec{\mu}_i / \mu_i. \quad (3.3)$$

\vec{q} est le vecteur propre associé à la plus grande valeur propre de la matrice ([39, equation 11.19]) :

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2N} \sum_i 3|\vec{u}_i|(\vec{u}_i \vec{u}_i - \mathbf{I}). \quad (3.4)$$

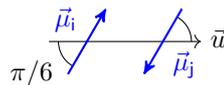
Dans la région centrale, comme $P_1(z) \simeq 0,2$ pour les deux densités, nous déduisons que les dipôles n'ont pas d'orientation préférentielle. Nous suspectons donc la présence de *clusters* pour expliquer nos observations.

Empruntons quelques outils à la théorie des graphes¹. Un graphe G est défini par

1. Dans notre publication [65], nous avons utilisé la Boost Graph Library (BGL) [66]. Cette biblio-

un ensemble de nœuds (*vertices*) et d'arêtes (*edges*) : $G = (V, E)$. Un nœud représentera donc un dipôle. Pour la définition d'une arête, nous reprenons celle de [69]. Il existe une arête entre $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ si $r_{ij} < r_{\text{cut}}$ et si $u(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) < 0$ (équation (3.1)). Dans l'article cité, la valeur $r_{\text{cut}} = 1,3\sigma$ a été choisie parce qu'elle correspondait au premier minimum de la fonction de distribution de paire $g(r)$. La présence des murs et la nature anisotrope des interactions dipolaires nous imposent de prendre des précautions avant de prendre cette valeur. Nous souhaiterons par la suite tracer des histogrammes des tailles des *clusters*. Ces distributions dépendront naturellement de r_{cut} . En effet, une valeur trop petite ($r_{\text{cut}} \rightarrow \sigma$) aura pour conséquence d'ignorer les grands amas de dipôles. A l'inverse, une valeur trop élevée de r_{cut} risque de les surestimer. Nous précisons donc systématiquement la valeur qui nous semble optimale.

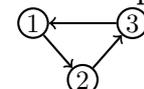
Enfin, il semble naturel de représenter des dipôles par un graphe orienté (*directed graph*). Une arête sera donc orientée de i vers j si $\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij} \geq 0$. Remarquons cependant que la condition $u(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) < 0$ ne signifie pas toujours que les dipôles sont alignés ($\rightarrow\rightarrow$).

Dans l'exemple suivant,  l'interaction de paire est bien négative.

Nous définissons maintenant la notion intuitive de *clusters*.

Définition 2 (Composante connexe (*Connected component*)). Une composante connexe d'un graphe est un sous-graphe détaché du reste tel qu'il existe un chemin entre tout couple de nœuds.

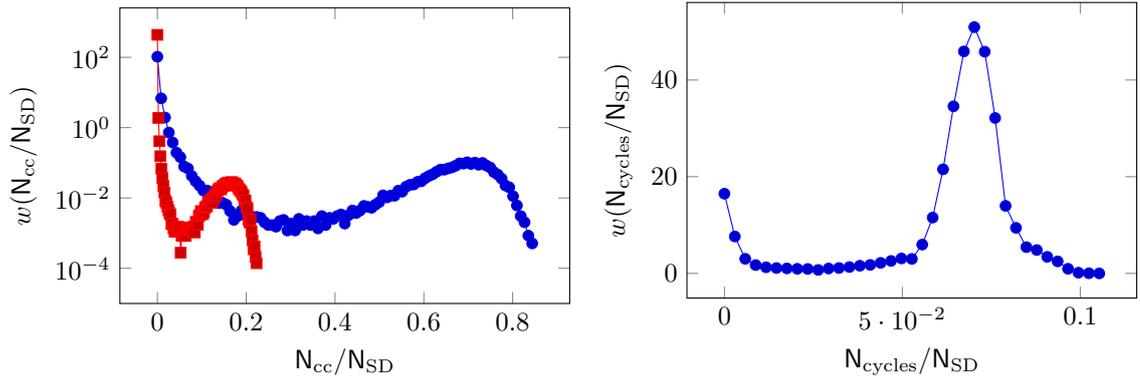
Pour un graphe orienté, cette définition est celle d'une composante *faiblement* connexe (`nx.weakly_connected_components()`, `wcc`), e.g. $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3}$. S'il existe des chemins dans les deux sens, la définition devient celle d'une composante *fortement* connexe

(`nx.strongly_connected_components()`, `scc`), e.g. . Nous remarquons que ce graphe est aussi un cycle (`nx.simple_cycles()`).

Intéressons-nous à la plus faible densité, loin de la ligne de démixtion. Nous traçons les distributions des tailles des *clusters* sur la figure 3.5a. La courbe bleue des composantes faiblement connexes montre une distribution continue des tailles. Elle présente

thèque C++ est extrêmement puissante mais difficile à manipuler. C'est pourquoi, pour revisiter nos résultats, nous proposons d'utiliser les bibliothèques NetworkX (`nx`) [67] et graph-tool (`gt`) [68] pour Python. La première, plus accessible mais lente, sera utile pour le prototypage. La seconde, qui utilise la BGL sous le capot, nous servira à produire les résultats plus rapidement.

aussi un pic qui rassemble plus de 70% des dipôles. La courbe rouge est le pendant de la courbe bleue pour les composantes fortement connexes. Ce critère étant plus strict, nous avons pris $r_{\text{cut}}^{\text{scc}} > r_{\text{cut}}^{\text{wcc}}$. Nous observons aussi une distribution continue mais sur un domaine plus réduit. Les plus grands scc rassemblent à peine 20% des dipôles. Quel que soit le critère, la formation avérée de *clusters* pourrait montrer la grande cohésion des dipôles due à leur interaction. La présence de ces amas est donc cohérente avec la concentration des dipôles au centre de la boîte de simulation (figure 3.3a).



(a) Distributions des tailles des wcc (en bleu, $r_{\text{cut}}^{\text{wcc}} = 1,25\sigma$) et scc (en rouge, $r_{\text{cut}}^{\text{scc}} = 1,5\sigma$).

(b) Distributions des tailles des cycles ($r_{\text{cut}}^{\text{cycles}} = 1,25\sigma$).

FIGURE 3.5 – Distributions de tailles relatives des *clusters* de dipôles sans champ à faible densité ($\rho_{\text{total}} = 0,35$). N_{cc} et N_{cycles} désignent respectivement le nombre de dipôles appartenant à une composante connexe et à un cycle.

Voyons à présent la formation de cycles sur la figure 3.5b. Le pic de la distribution met en évidence des cycles reliant environ 7% des dipôles. Cette valeur est cependant une estimation basse. Nous avons été contraints de prendre $r_{\text{cut}}^{\text{cycles}} = r_{\text{cut}}^{\text{wcc}}$ plutôt que $r_{\text{cut}}^{\text{cycles}} \geq r_{\text{cut}}^{\text{scc}}$ pour des raisons techniques. Néanmoins la formation de cycles pourrait expliquer l'absence d'orientation préférentielle de la figure 3.4.

Nous passons maintenant à la plus haute densité où le mélange se sépare en deux phases. La figure 3.6a montre les profils de densité de la phase riche en dipôles. Contrairement aux profils à plus faibles densités (figures 3.3a et 3.3b), les dipôles mouillent à présent les murs : $\rho_{\text{SD}}^*(z_{\text{mur}}) \simeq 1$. Un effet d'empilement à haute densité pourrait expliquer ce phénomène. Nous remarquons cependant la présence de sphères apolaires près des murs ($\rho_{\text{SA}}^*(z_{\text{mur}}) \simeq 0,8$) malgré la non-additivité. En effet, ce paramètre aurait

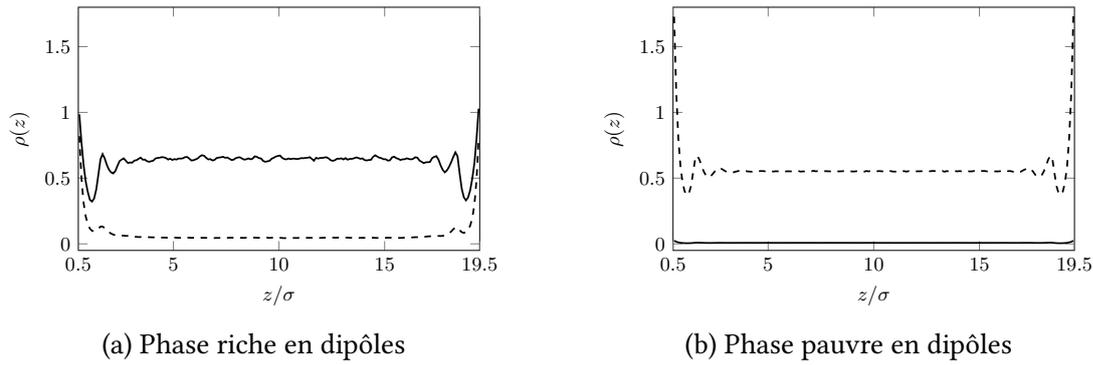


FIGURE 3.6 – Profils de densité pour le mélange à haute densité ($\rho_{\text{total}} = 0,64$) sans champ après séparation de phases : SD (continue) et SA (tirets).

dû les chasser des murs. Il semblerait que l'effet d'empilement pour les sphères apolaires ne soit négligeable face à celui des sphères dipolaires. Ces derniers continuent de s'organiser en *clusters*, cf. figure 3.7. Contrairement à la situation à basse densité (figure 3.5a), nous observons cette fois une plus grande similitude entre les deux distributions. Nous en déduisons que la connexité des dipôles est forte. Cependant ils ne

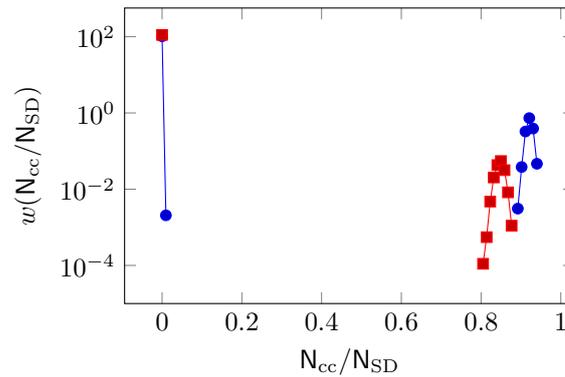


FIGURE 3.7 – Distributions de tailles relatives des *clusters* de dipôles sans champ à haute densité ($\rho_{\text{total}} = 0,64$) dans la phase riche en dipôles : wcc en bleu ($r_{\text{cut}}^{\text{wcc}} = 1,1\sigma$) et scc en rouge ($r_{\text{cut}}^{\text{scc}} = 1,2\sigma$).

peuvent être totalement compacts, notamment à cause des interactions dipolaires (e.g. la configuration parallèle $\uparrow\uparrow$). Les sphères apolaires pourraient alors en profiter pour combler le vide malgré la non-additivité.

Dans la phase pauvre en dipôles (figure 3.6b), ces derniers sont quasiment absents. En revanche, les sphères apolaires mouillent les murs de manière prononcée

($\rho_{SA}^*(z_{\text{mur}}) \simeq 1,8$). C'est à nouveau l'effet d'empilement que nous invoquons pour expliquer cette forte présence.

3.3.2 Structuration sous l'effet du champ

Dans ce paragraphe, nous étudions la structuration du fluide confiné en présence d'un champ extérieur. Nous allons faire varier l'intensité et la direction du champ pour différentes valeurs de la densité du mélange.

Champ normal

Ainsi que cela a été discuté dans différentes études, l'application d'un champ perpendiculaire induit d'abord la formation de chaîne de dipôles de longueurs finies [70]. La formation de ces structures stabilise le mélange. Alors que le système à haute densité ($\rho_{\text{total}} = 0,64$) sans champ se séparait en deux phases (figure 3.6), un champ faible ($E_{\perp}^* = 0,90$) suffit à mélanger le système pour qu'il se retrouve en une seule phase. Ces observations confirment donc les études antérieures en situation de plus fort confinement et pour des états plus dissymétriques en composition [36].

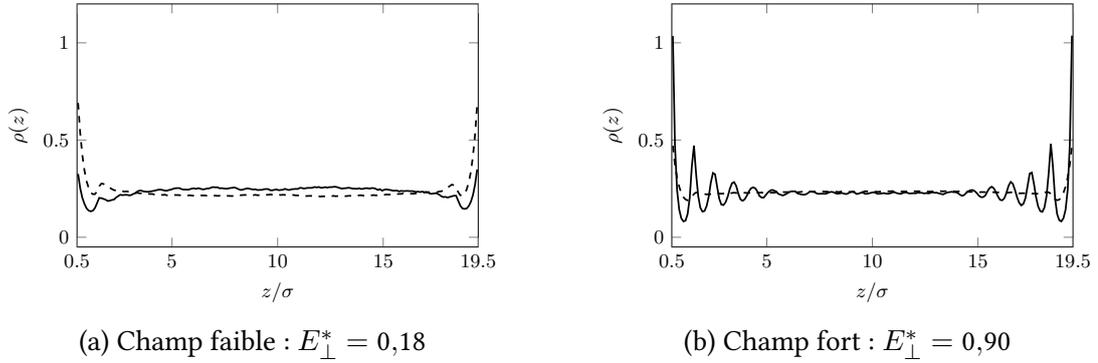


FIGURE 3.8 – Profils de densité $\rho(z)$ des SD (continue) et SA (tirets) pour un mélange de densité intermédiaire ($\rho_{\text{total}} = 0,47$) après application d'un champ perpendiculaire.

Une autre conséquence de l'application du champ perpendiculaire est la structuration en couches des dipôles près des murs (*layering*) [63, figure 9, champ fort]. A champ faible (figure 3.8a), les dipôles mouillent les murs, ce qui contraste avec ce que nous avons observé pour la situation sans champ (figure 3.3b). Nous avons l'inégalité suivante pour le système à densité intermédiaire : $\rho_{SD}^{E_{\perp}^*=0,18}(z_{\text{mur}}) \simeq 0,3 > \rho_{SD}^{E^*=0} \simeq$

0,08. De plus, les densités des sphères dipolaires et apolaires au centre tendent à se confondre : $\rho_{SD}^{E_{\perp}^*=0,18}(z_{\text{centre}}) \simeq \rho_{SA}^{E_{\perp}^*=0,18}(z_{\text{centre}}) \simeq 0,23$. La distribution des tailles de *clusters* s'apparente à celle sans champ : outre des agrégats de tailles faibles, nous observons des composantes connexes rassemblant la majorité des dipôles (la figure n'est pas incluse).

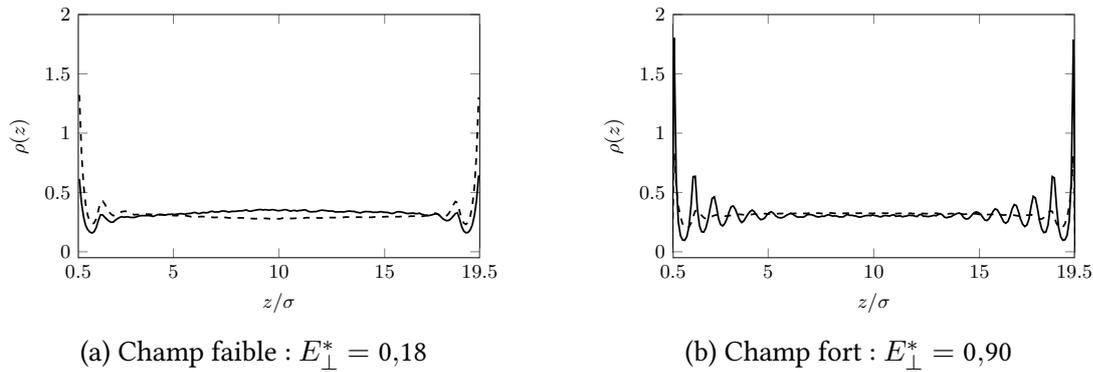
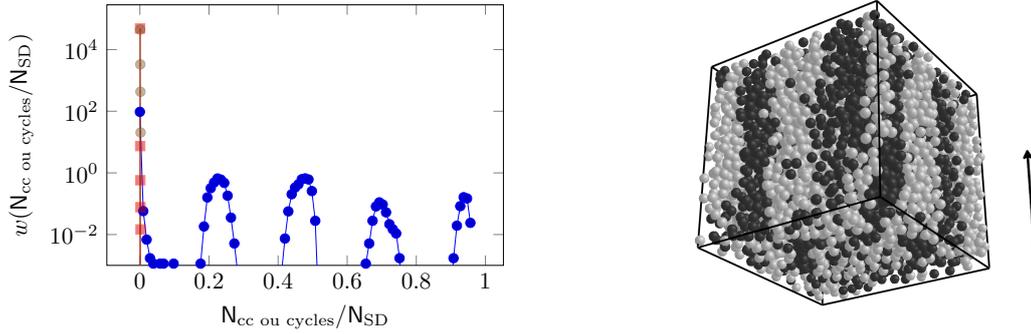


FIGURE 3.9 – Profils de densité $\rho(z)$ des SD (continue) et SA (tirets) pour un mélange de haute densité ($\rho_{\text{total}} = 0,64$) après application d'un champ perpendiculaire.

Lorsque le champ devient plus intense, nous observons clairement la structuration des dipôles près des murs sur plus de 6 couches (figures 3.8b et 3.9b). Cette observation est valable même pour le mélange à faible densité (la figure n'est pas montrée). Nous en déduisons que la structuration observée ici est causée par le champ et non par un effet d'empilement. Les sphères apolaires ne présentent pas de structuration quelle que soit la valeur du champ. Cependant, leur nombre près de murs dépend de leur empilement et du nombre de dipôles près des murs. Prenons par exemple la densité intermédiaire ($\rho_{\text{total}} = 0,47$) : la densité près des murs passe de $\rho_{SA}^{E^*=0} = 0,8$ sans champ à $\rho_{SA}^{E^*=0,90}(z_{\text{mur}}) = 0,5$ pour un champ perpendiculaire, cf. figures 3.3b et 3.8b. De plus, lorsque le champ est intense, les densités des sphères dipolaires et apolaires s'égalise plus nettement au centre que pour le champ plus faible. Cependant, même si la structure loin des murs est moins prononcée, les dipôles restent fortement orientés. La distribution de la taille des *clusters*, plus précisément des wcc, montre principalement quatre groupements de dipôle, cf. figure 3.10a. Nous observons aussi que les scc et les cycles sont de tailles négligeables devant les plus grands wcc : le champ intense empêche donc la formation de chaînes de dipôles intriquées ou de cycles.

Afin de mieux visualiser la structure spatiale des dipôles et des sphères apolaires,



(a) Distributions de tailles relatives des wcc de dipôles en bleu ($r_{\text{cut}}^{\text{wcc}} = 1,2\sigma$), des scc en rouge et des cycles en marron ($r_{\text{cut}}^{\text{scc}} = r_{\text{cut}}^{\text{cycles}} = 1,3\sigma$).

(b) Configuration finale : SD en blanc et SA en noir. La flèche indique la direction du champ, perpendiculaire aux murs.

FIGURE 3.10 – Distribution des *clusters* et configuration pour le système à haute densité ($\rho_{\text{total}} = 0,64$) sous un champ perpendiculaire de $E_{\perp}^* = 0,90$.

nous montrons la configuration finale de la simulation Monte-Carlo dans la figure 3.10b. Nous observons la formation de colonnes de dipôles bien apparentes. Ces groupements presque cylindriques semblent cohérents avec la distribution de la figure 3.10a. Une autre manière de distinguer ces structures est de généraliser l'équation (3.2) pour tracer des profils définis dans le plan (x, y) , cf. figure 3.11 :

$$\rho(x, y) = \frac{1}{H} \left\langle \frac{\partial^2 N}{\partial x \partial y}(x, y) \right\rangle. \quad (3.5)$$

Cette formule suppose une distribution homogène des particules selon z or dans l'absolu, le profil de densité 1D (figure 3.9b) montre que ce n'est pas le cas : la structuration des dipôles comme des sphères apolaires s'estompe lorsqu'on s'éloigne des murs. Cependant, cette représentation a l'avantage de montrer clairement les colonnes de dipôle de presque 10σ de diamètre (figure 3.11a). Les sphères apolaires remplissent alors les interstices ressemblant grossièrement à des hexagones (figure 3.11b). Le mélange induit par le champ perpendiculaire semble donc impliquer des structures quasi mesoscopiques faites de chaque espèce séparément. De telles méso-structures ont été observées par RICHARDI et WEIS pour des dipôles purs confinés dans la référence [70]. Néanmoins des études sur de plus grands systèmes et sur de plus longue durée sont nécessaires afin d'estimer la persistance des structures observées de la figure 3.11.

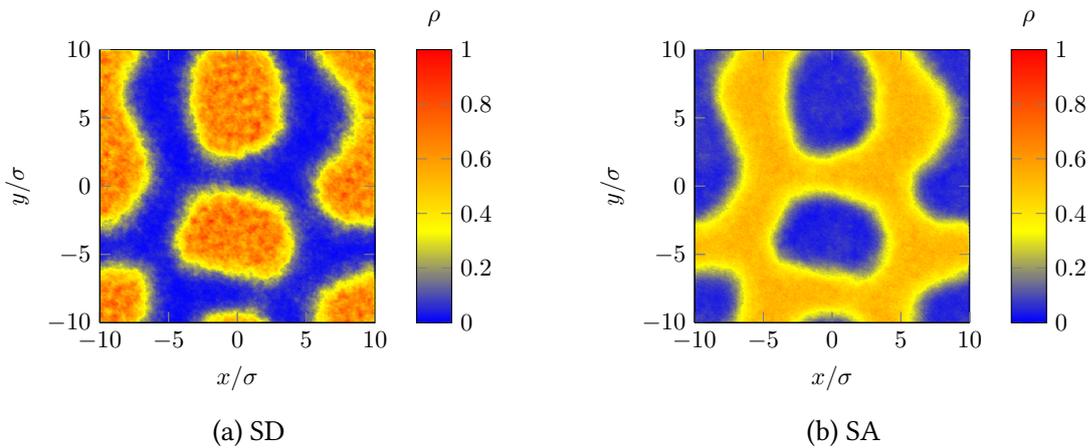


FIGURE 3.11 – Profils de densité 2D $\rho(x, y)$ moyennés sur z des sphères dipolaires et apolaires pour $\rho_{\text{total}} = 0,64$ et $E_{\perp}^* = 0,90$.

Notons aussi que l'étude de la structure latérale fournit des informations utiles et illustre bien la compétition entre les interactions dipolaires et les interactions indirectes par le biais de sphères apolaires (effets stériques). La discussion de la structure latérale est présentée dans les pages 8-10 de l'article dans *Molecular Physics* (annexe F).

Champ parallèle

A l'opposé de la situation en champ perpendiculaire, le champ parallèle favorise la séparation de phases en raison de la formation favorable énergétiquement de longues chaînes parallèles aux murs. Nous observons dans la figure 3.12 que même les dipôles occupent la région centrale aussi bien dans la phase riche que dans la phase pauvre en dipôles. La formation de telles chaînes a été observée dans le contexte d'un fluide de STOCKMAYER [71].

A une densité intermédiaire, il apparaît une région où la densité est pratiquement homogène pour chacune des espèces (figure 3.13), la phase riche en sphères apolaires ne contenant pratiquement pas de dipôles. Ces derniers (dans la phase riche) se concentrent dans la région centrale qui leur est énergétiquement plus favorable. Comme précédemment, nous traçons sur la figure 3.14 les distributions des tailles des *clusters*. Nous remarquons que contrairement à la situation en champ perpendiculaire, des composantes fortement connexes sont détectées montrant que les dipôles forment des chaînes complexes et intriquées. Cependant, pour les *clusters* de taille

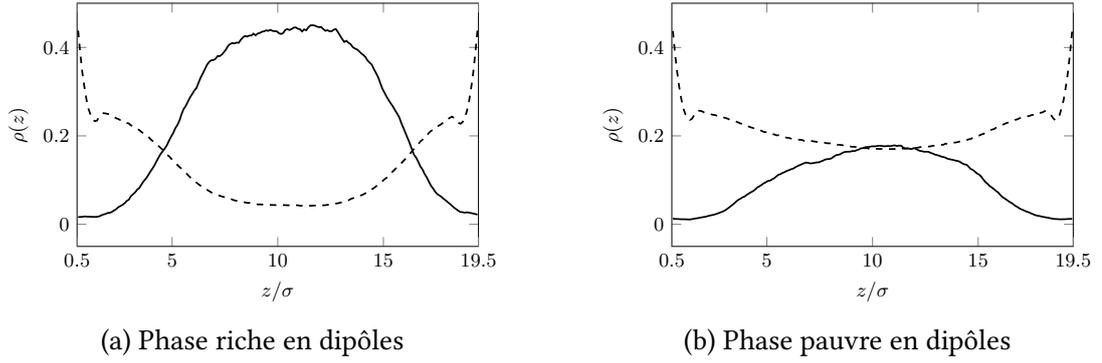


FIGURE 3.12 – Profils de densité $\rho(z)$ des sphères dipolaires (continu) et apolaires (tirets) pour $E_{\parallel}^* = 0,18$ et $\rho_{\text{total}} = 0,35$.

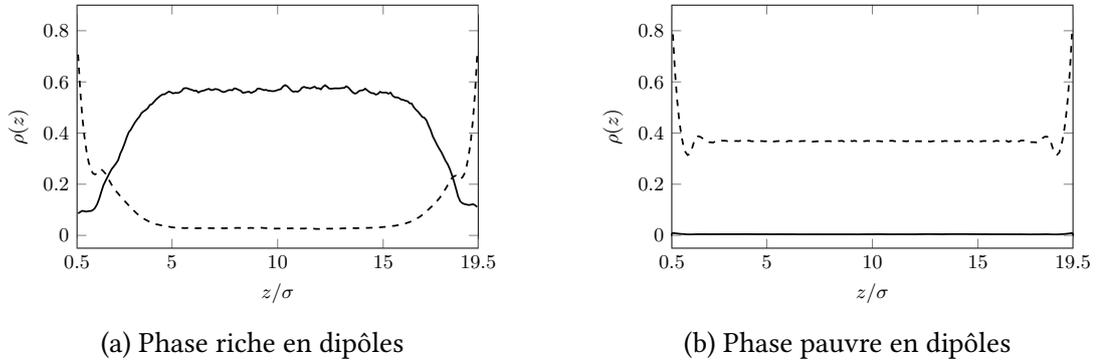


FIGURE 3.13 – Profils de densité $\rho(z)$ des sphères dipolaires (continu) et apolaires (tirets) pour $E_{\parallel}^* = 0,18$ et $\rho_{\text{total}} = 0,47$ après séparation de phases.

comparable au nombre de dipôles, les maxima des wcc et des scc se situent autour de $N_{\text{cc}}/N_{\text{SD}} = 0,5$: l'application du champ parallèle semble donc limiter la taille des chaînes dipolaires.

Les courbes précédentes ont été obtenues en partant d'une simulation GEMC. Une question intéressante est alors de savoir ce qui se passe si l'on travaille dans l'ensemble canonique pour un point du diagramme de phase pour lequel les simulations GEMC montrent qu'il y a séparation de phases. Le résultat est montré dans la figure 3.15. Ces profils de densité ont été obtenus en partant d'une configuration initiale dans laquelle les deux espèces sont spatialement séparées, ici, les dipôles dans la région centrale. Même après des simulations longues dans l'ensemble canonique, les deux espèces restent spatialement séparées. Un point remarquable est que les profils de densité de

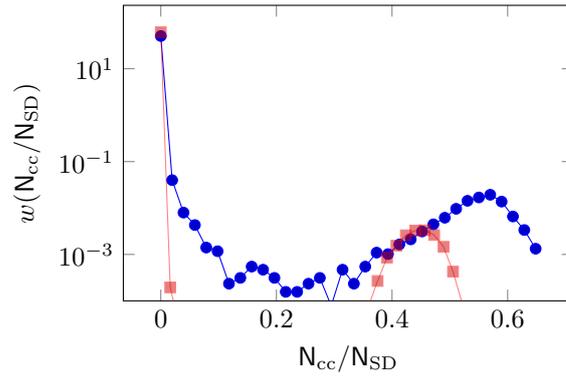


FIGURE 3.14 – Distributions des tailles des wcc (en bleu, $r_{\text{cut}}^{\text{wcc}} = 1,1\sigma$) et scc (en rouge, $r_{\text{cut}}^{\text{scc}} = 1,2\sigma$) pour le système $\rho_{\text{total}} = 0,47$ et $E_{\parallel}^* = 0,18$ dans la phase riche en dipôles.

chaque espèce présente des plateaux pour $\rho_{\text{SD}}^* = 0,6$ et $\rho_{\text{SA}}^* = 0,4$ correspondant pratiquement aux densité déterminées par la GEMC. Des observations similaires ont été faites par SIKKENS et al. [72]. Notons cependant que les profils continuent à évoluer même après des simulations longues et dépendent sensiblement des conditions initiales. Remarquons que les profils ne sont pas symétriques par rapport au plan central ($z = 10\sigma$).

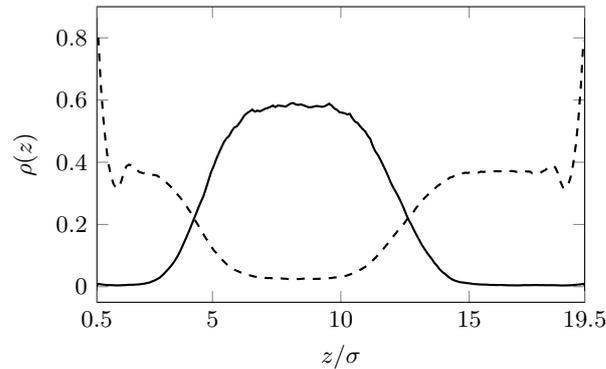


FIGURE 3.15 – Profils de densité $\rho(z)$ des sphères dipolaires (continu) et apolaires (tirets) pour $E_{\parallel}^* = 0,18$ et $\rho_{\text{total}} = 0,47$.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons considéré le modèle du mélange binaire de sphères dures apolaires et dipolaires confiné entre deux murs suffisamment éloignés. Comme état de référence, nous sommes partis de situations en phase volumiques proches de l'instabilité de séparation de phase, pour lesquels des champs de faibles intensités peuvent produire des effets importants. Le confinement sans champ stabilise le mélange, confirmant ainsi les études antérieures en plus fort confinement. Pour les mélanges symétriques en composition considérés, la variation de la densité totale conduit à deux régimes bien séparés : avant la séparation de phase, les dipôles sont expulsés de la région proche des parois. Après séparation de phase, au contraire, les dipôles mouillent les parois, la phase conjuguée ne comportant pratiquement pas de dipôles. En présence de champ, sa direction conduit à deux comportements distincts : lorsqu'elle est normale aux murs, la stabilité du mélange est renforcée, tout au moins dans l'intervalle exploré de l'espace des paramètres. Cette observation peut s'interpréter par la formation de courtes chaînes de dipôles perpendiculairement aux murs. Aux champs faibles, les dipôles mouillent progressivement les parois lorsque la densité totale augmente. Aux champs intenses, une structuration en couches apparaît clairement. Un examen détaillé de la structure latérale près des murs et dans la région centrale illustre la compétition entre les interactions dipolaires et les interactions indirectes induites par les effets stériques, via les sphères apolaires. En champ parallèle, l'effet principal est la formation de longues chaînes parallèles aux parois, favorisant la séparation de phase. De nouveau, la phase riche en sphères apolaires ne contient pratiquement pas de dipôles. Il est observé aussi un démoillage des parois par les dipôles. Cette étude a aussi montré la possibilité d'observer directement la coexistence de phase dans une simulation en situation canonique, par l'apparition de profils de densité bien séparés spatialement, en raison de la rupture de l'isotropie créée par les parois.

Finalement, même si certaines observations faites lors de cette étude étaient plus ou moins connues, elle illustre encore une fois la grande variété de transitions structurales ou de phase découlant de la combinaison du confinement, des interactions et de la réponse à un champ extérieur. Ces comportements variés pourraient être mis à profit dans différents domaines tels que celui des matériaux sensibles à un champ. On peut imaginer moduler ainsi les propriétés liées à la présence préférentielle de l'espèce

dipolaires dans la région superficielle, en vue d'applications optiques, par exemple.

Effet d'un champ sur un mélange confiné de sphères dipolaires et apolaires : aspects dynamiques

Au chapitre précédent, nous avons étendu les résultats obtenus dans l'équipe concernant l'effet d'un champ extérieur sur un fluide confiné à la situation particulière du faible confinement, mettant l'accent sur la structuration et le comportement de phase d'un fluide face à une paroi comparativement à la phase volumique. Dans cette première étape, nous n'avons considéré que les propriétés d'équilibre. Nous avons souligné la possibilité d'agir par l'intermédiaire du champ appliqué sur les propriétés du fluide au voisinage du mur. On peut alors tirer profit de cet effet de champ pour des applications exploitant les états d'équilibre du fluide confiné, par exemple, pour moduler des propriétés liées à la présence ou l'absence de l'espèce dipolaire près de la paroi.

Si nous envisageons maintenant des applications exploitant la variation temporelle des propriétés du fluide confiné, il est nécessaire de suivre l'évolution du système entre deux états d'équilibre différents. L'objectif est alors de caractériser la transition entre un état initial sans champ correspondant à une certaine structuration et/ou une composition donnée vers un état où elles auront été modifiées par le champ. Une donnée essentielle en vue d'applications particulières est le temps caractéristique de cette transition, sachant que les échelles de temps peuvent varier de plusieurs ordre de grandeur selon la taille des particules (quasi ou supra moléculaires). Savoir comment ces temps

caractéristiques dépendent des paramètres du modèle physique ainsi que des caractéristiques du champ sont les questions essentielles que nous allons considérer dans ce chapitre.

Afin de mener cette étude en fonction du temps, il sera nécessaire de faire évoluer le modèle considéré au chapitre précédent sur différents aspects : géométrie, nature des interactions, champ appliqué. De plus, nous passerons naturellement de simulations Monte-Carlo à des simulations de dynamique moléculaire, ce qui nécessitera de préciser la méthodologie adoptée. Nous commencerons par présenter le modèle puis les résultats proprement dits. A l'instar de la démarche adoptée au chapitre précédent, nous résumerons les résultats principaux, les détails et éléments techniques étant présentés dans l'article attaché en annexe (annexe G).

4.1 Modèle

4.1.1 Géométrie de confinement

Commençons par adapter le modèle utilisé au chapitre 3 afin de rendre l'étude dynamique aussi réaliste que le permet l'étude de système comportant des échelles de longueur et de temps très différentes. Le PINBI nécessite la mise en contact d'un réservoir de particules (*bulk*) avec un milieu confiné (*slab*). Pour obtenir les propriétés à l'équilibre, il est préférable de simuler séparément chaque sous-système en Monte-Carlo. On contourne ainsi le problème de devoir traiter l'interface pore - phase volumique. Cependant, cette astuce est difficilement envisageable pour une simulation en dynamique moléculaire, plus proche d'une expérience réelle. Nous proposons donc de considérer un fluide confiné dans un volume fini présentant un goulot d'étranglement au centre, cf. figure 4.1. Le pore et *bulk* sont donc tous deux de taille finie et l'interface entre les deux est traitée explicitement. Notons que pour des raisons techniques, la géométrie présente un plan de symétrie au centre du pore (zOy) afin de faciliter l'application des conditions aux limites périodiques. Nous nous attendons à ce que les réservoirs latéraux changent de composition ou de densité suite aux échanges avec le pore central. Malgré ces différences, nous considérerons que cette géométrie est proche de celle où le PINBI a été décrit dans le cas d'un pore ouvert.

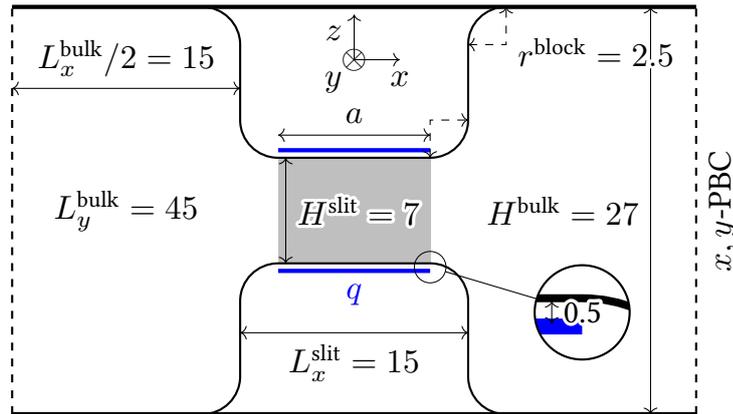


FIGURE 4.1 – Géométrie du système présentant un goulot d'étranglement. Les échelles sont respectées. L'unité de longueur est le diamètre d'une particule σ_{HS} . Sa valeur sera précisée ultérieurement.

4.1.2 Potentiels d'interaction

Nous souhaitons conserver notre mélange de sphères dipolaires (SD) et apolaires (SA), monodisperse en taille de diamètre notée σ_{HS} , dont l'interaction à courte portée serait de type sphères dures :

$$\frac{u_{\text{HS}}(r/\sigma)}{k_{\text{B}}T} = \infty [r/\sigma \leq 1] \quad (4.1)$$

où σ prendrait la valeur σ_{HS} pour des interactions au sein d'un même constituant. Nous choisissons σ_{HS} comme échelle de longueur dont une valeur typique pour les colloïdes est $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$. Cependant, un tel potentiel est incompatible avec la méthode des différences finies de la dynamique moléculaire usuelle (cf. section 2.3). Il nécessite des algorithmes particuliers de type *event-driven* qui ne sont pas implémentés dans le package ESPResSo que nous avons utilisé. Un potentiel « mou » (différentiable) mais suffisamment étroit (à l'échelle de σ_{HS}) est un bon compromis pour représenter un potentiel répulsif de très courte portée. Nous choisissons donc le potentiel de LENNARD-JONES (LJ) traité selon la séparation WEEKS-CHANDLER-ANDERSEN (WCA) :

$$u_{\text{WCA}}(\epsilon, r/\sigma) = \epsilon [r/\sigma \leq 2^{1/6}] \left\{ 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + 1 \right\}. \quad (4.2)$$

Pour éviter toute confusion, le paramètre σ du potentiel WCA sera noté σ_{WCA} . Une relation entre les modèles HS et WCA peut se faire par l'égalité des seconds coefficients du viriel [30, p. 81, 91] :

$$2\pi \int \mathrm{d}r r^2 (1 - e^{-u_{\text{WCA}}(\epsilon, r)/k_{\text{B}}T}) = \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{HS}}^3 \quad (4.3)$$

$$\int \mathrm{d}x x^2 (1 - e^{-u_{\text{WCA}}(\epsilon, x)/k_{\text{B}}T}) = \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{\text{HS}}}{\sigma_{\text{WCA}}} \right)^3. \quad (4.4)$$

Pour un rapport $\sigma_{\text{HS}}/\sigma_{\text{WCA}}$ fixé, nous pouvons en déduire $\epsilon/k_{\text{B}}T$ numériquement par une méthode de dichotomie. Comme nous visons un potentiel presque dur, nous prendrons par exemple $\sigma_{\text{WCA}}/\sigma_{\text{HS}} = 0,9$ pour les interactions au sein d'un même constituant. Il en résulte la valeur $\epsilon/k_{\text{B}}T = 194$. Nous choisissons alors $\epsilon_{300\text{K}} = 194k_{\text{B}}T_{\text{a}}$ comme échelle d'énergie avec $T_{\text{a}} = 300\text{ K}$.

Afin de réduire le nombre de paramètres du modèle, nous considérerons un mélange monodisperse en taille : $\sigma_{\text{WCA, SD}} = \sigma_{\text{WCA, SA}}$. De même, l'interaction mur-particule sera commune aux SD et SA et utilisera aussi ce diamètre. Nous considérerons enfin deux non-additivités $\sigma_{\text{HS, SD-SA}} = (1 + \delta)\sigma_{\text{HS}}$, une première faible ($\delta = 0,016$, mélange quasi-additif) et une seconde nettement plus marquée ($\delta = 0,2$). Nous souhaitons avec cette dernière valeur nous approcher de la ligne de démixtion, amplifiant ainsi l'effet du champ comme nous l'avons noté au chapitre 3. Cependant, au vu de la géométrie particulière, il semble difficile de déterminer les courbes de coexistence à l'aide d'une simulation GEMC. Pour la plupart des résultats discutés ultérieurement, nous prendrons une densité modérée ($\rho^* = 0,41$) et une composition faible en dipôles ($x_{\text{SD}} = 0,05$) afin de nous assurer que le système reste bien monophasique. Les paramètres WCA sont résumés dans le tableau 4.1 et la figure 4.2 représente les différents potentiels correspondant.

Notons qu'en raison des interactions répulsives WCA entre les particules et le mur, le centre des particules a accès dans le pore à un intervalle d'environ $H^{\text{slit}} - 2\sigma_{\text{HS}} = 5\sigma_{\text{HS}}$ dans la direction z .

Les dipôles supposés permanents, interagissent selon le potentiel à longue portée

	Interactions <i>SA-SA/SD-SD</i>		Interactions <i>SA-SD</i>	
			quasi-additive	non-additive
$\sigma_{\text{HS},ij}/\sigma_{\text{HS}}$	1		1,016	1,2
$\sigma_{\text{WCA},ij}/\sigma_{\text{HS},ij}$	0,9		0,9055	0,9
$\epsilon_{\text{WCA},ij}/\epsilon_{300\text{K}}$	1		0,37	1

TABLEAU 4.1 – Paramètres des potentiels WCA pour les différents couples ij des trois dernières colonnes. Les $\sigma_{\text{WCA},ij}/\sigma_{\text{HS},ij}$ sont imposés. Les $\epsilon_{\text{WCA},ij}/\epsilon_{300\text{K}}$ sont obtenus en égalisant les seconds coefficients du viriel $B_2[u_{\text{WCA}}] = B_2[u_{\text{HS}}]$.

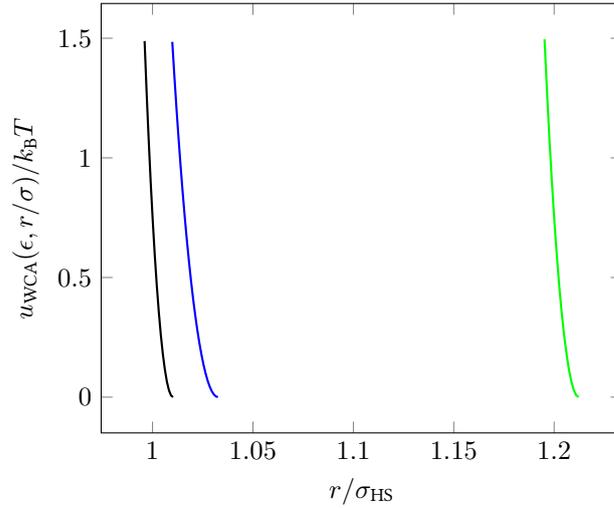


FIGURE 4.2 – Représentation des potentiels WCA pour les couples *SA-SA*, *SD-SD* (noir), *SA-SD* quasi-additif (bleu) et non-additif (vert).

(équation (2.51)) :

$$u(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right]. \quad (4.5)$$

en plus du potentiel WCA à courte portée. Nous en déduisons une échelle pour le moment dipolaire : $\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{300\text{K}} \sigma_{\text{HS}}^3} = 2,67 \times 10^{-24} \text{ C m}$ en prenant $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$. Comme nous visons un moment dipolaire de $\mu = 1,3 \times 10^{-24} \text{ C m}$, sa valeur réduite sera donc : $\mu^* = 0,49$. Le solvant ne sera pas modélisé explicitement comme au chapitre précédent et nous tiendrons compte de son effet d'écrantage grâce à la permittivité effective : $\epsilon = 10\epsilon_0$, i.e. $\epsilon_r = 10$. Notons qu'avec ces valeurs, les interactions entre dipôles alignés au contact sont comparables à leur interaction WCA : $u_{\text{dip-dip}}(r = \sigma_{\text{HS}}) \simeq u_{\text{WCA}}(r =$

$$\sigma_{\text{HS}}) \simeq k_{\text{B}}T_{\text{a}}.$$

4.1.3 Expression du champ extérieur

Tout comme la largeur du pore selon x est limité, le domaine d'application du champ extérieur est maintenant fini. Nous appliquerons donc un champ non uniforme afin d'attirer les dipôles dans le pore. Dans la figure 4.1, les plaques conductrices en bleu ont une charge surfacique uniforme q et s'étendent sur $a = 10\sigma_{\text{HS}}$ selon x . Ce modèle quelque peu artificiel nous sera suffisant pour produire l'effet voulu. Le champ produit par une plaque de densité de charge surfacique $\pm q$ dans un solvant de permittivité ε s'obtient simplement par intégrations spatiales :

$$\vec{E}_{\pm}(x, z) = \frac{\pm q}{4\pi\varepsilon} \vec{b}(x, z) \quad (4.6)$$

où

$$b_x(x, z) = \ln \left[\frac{(x + a/2)^2 + z^2}{(x - a/2)^2 + z^2} \right], \quad (4.7)$$

$$b_z(x, z) = 2 \left[\arctan \left(\frac{x + a/2}{z} \right) - \arctan \left(\frac{x - a/2}{z} \right) \right]. \quad (4.8)$$

Par linéarité, le champ total est la somme des deux contributions :

$$\vec{E}(x, z) = \vec{E}_+[x, z + (H^{\text{slit}} + \sigma_{\text{HS}})/2] + \vec{E}_-[x, z - (H^{\text{slit}} + \sigma_{\text{HS}})/2]. \quad (4.9)$$

Afin de visualiser ce champ, nous donnons sa représentation en 2D dans la figure 4.3.

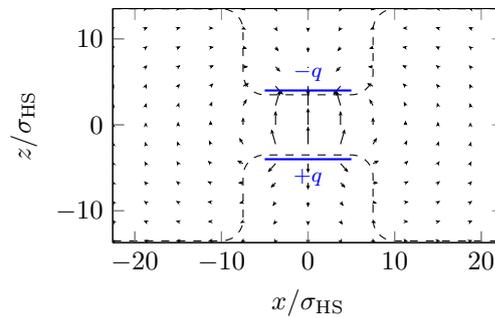


FIGURE 4.3 – Topographie du champ non-uniforme à travers le système.

Nous conservons la permittivité relative fixée pour les interactions dipolaires : $\epsilon_r = 10$. Nous définissons des échelles pour mesurer le champ électrique et la charge surfacique : $\sqrt{\epsilon_{300\text{K}}/\epsilon_0\sigma_{\text{HS}}^3} = 3,01 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ et $\sqrt{\epsilon_{300\text{K}}\epsilon_0/\sigma_{\text{HS}}^3} = 2,67 \times 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ où $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$. Comme nous visons un champ au centre du pore d'une valeur de $2,5 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, la valeur adimensionnée que nous choisirons pour la charge surfacique est : $q^* = 14,3$.

4.2 Methodes de simulation

4.2.1 Etat d'équilibre : simulations Monte-Carlo

Pour les états d'équilibre avec et sans champ, nous avons effectué des simulations dans l'ensemble canonique avec le code développé dans l'équipe pour le chapitre 3 (plmc). Elles ont été utilisées principalement comme un indicateur que la dynamique moléculaire explore bien des états d'équilibre ou hors équilibre en cas de désaccord.

4.2.2 Dynamique : dynamiques moléculaire, brownienne et de LANGEVIN

La dynamique moléculaire n'est strictement valide que dans l'ensemble micro canonique. Or nous voulons considérer un système thermostaté de particules colloïdales en mouvement dans le solvant moléculaire. Comme il est impossible à l'aide des ressources informatiques généralement disponibles de simuler un solvant explicite, la dynamique de LANGEVIN sera utilisée pour à la fois imposer la température du système et inclure d'une certaine manière la présence du milieu porteur par l'intermédiaire de la force de frottement exercée sur les particules colloïdales, d'où l'importance du coefficient de frottement. Par ailleurs, la limite colloïdale correspondant au régime super amorti ne permettrait pas d'étudier la variation du temps caractéristique pour des tailles de particules variant du domaine colloïdal au domaine quasi-moléculaire. De plus, les échelles de temps de la dynamique brownienne ne sont pas adaptées aux potentiels très étroits considérés ici. Pour pouvoir tout de même nous approcher du régime colloïdal avec la dynamique de LANGEVIN, nous avons trouvé plus efficace de travailler par valeur croissante du paramètre d'amortissement en anticipant des lois

d'échelle des temps en fonction du coefficient de frottement réduit γ^* défini ci-dessous. En effet, certaines études montrent que les effets inertiels ne sont pas complètement négligeables dans ce régime [73].

Nous rappelons brièvement les détails bien connus de la dynamique de LANGEVIN. Nous avons vu dans la section 2.4 que la dynamique de LANGEVIN (équation (2.34)) décrit le mouvement d'une particule brownienne dans un solvant à l'équilibre (équation (2.34)), écrite ici uniquement pour les états de translation :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma\vec{v}(t) + \vec{R}(t) + \vec{F}_{\text{ext}}. \quad (4.10)$$

Dans cette approche, le solvant est traité de manière implicite via la force de frottement qu'il oppose à la translation de la particule brownienne ($-\gamma\vec{v}$) ainsi que par une force aléatoire ($\vec{R}(t)$) traduisant les collisions des particules de solvant avec la particule colloïdale. Les intensités des deux termes sont reliées par le théorème de fluctuation-dissipation (équation (2.44)). Ces deux manifestations indirectes de la présence d'un solvant granulaire résultent de la nécessité de faire une régularisation sur les échelles temporelles, le temps apparaissant dans l'équation (4.10) étant à l'échelle des particules browniennes [49]. L'équation de LANGEVIN (équation (4.10)) peut alors se récrire pour chaque composante cartésienne :

$$m \frac{dv_i(t)}{dt} = -\gamma v_i(t) + \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{\Delta t}} \xi(t) + F_{\text{ext},i} \quad (4.11)$$

où $\xi(t)$ est un nombre aléatoire gaussien tel que $\langle \xi(t) \rangle = 0$ et $\langle \xi(t)^2 \rangle = 1$. La loi de STOKES permet d'explicitier le coefficient de frottement pour une particule sphérique de diamètre σ_{HS} dans un fluide de viscosité dynamique η avec la condition d'adhérence "stick" (équation (2.49))¹ : $\gamma = 3\pi\eta\sigma_{\text{HS}}$.

En toute rigueur, l'équation de LANGEVIN n'est valable que pour des colloïdes à dilution infinie. Nous souhaitons cependant l'utiliser pour un ensemble de N particules

1. Comme notre modèle comporte des dipôles, il semble naturel de considérer aussi l'équation de LANGEVIN pour la rotation qui inclut le moment $\vec{G} = -\gamma_{\text{rot}}\vec{\Omega}$ où $\vec{\Omega}$ est le vecteur rotation. La loi de STOKES d'une sphère en rotation nous permet de nouveau d'explicitier le coefficient γ_{rot} , toujours avec la condition "stick" [54, p. 451] : $\gamma_{\text{rot}} = \pi\eta\sigma_{\text{HS}}^3$. Cependant, lors de nos tests, nous n'avons pas noté de différences significatives sur la réponse du système en prenant $\gamma_{\text{rot}} = 0$. C'est pourquoi nous prendrons $\gamma_{\text{rot}} = 0$ pour tous les résultats présentés dans ce chapitre.

dans un volume fini. Elle ne tient pas compte d'effets collectifs ainsi que des interactions hydrodynamiques. L'importance de ces forces augmente avec la densité. Elle sera a priori moindre pour les situations considérées ici ($\rho^* \lesssim 0,5$). Résultant d'une équation stochastique, la dynamique de LANGEVIN est une pseudo dynamique. Néanmoins, sa simplicité formelle et son implémentation répandue parmi les logiciels DM nous encouragent à l'utiliser, au moins pour thermostatier le mélange. Nous supposons donc que la température du système est toujours bien définie, même au cours d'une dynamique hors équilibre. Rappelons ici que nous n'étudions jamais la dynamique à l'échelle des particules de solvant. Ainsi, nous conjecturons que le transport des colloïdes sous l'effet du champ sera correctement retranscrit malgré le côté stochastique lié au thermostat.

Après avoir défini une échelle de longueur ($\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$) et une échelle d'énergie ($\epsilon_{300\text{K}} = 194k_{\text{B}}T_{\text{a}}$ où $T_{\text{a}} = 300\text{K}$), définissons une dernière échelle physique afin d'adimensionner l'équation de LANGEVIN (équation (4.11)). Cette échelle sera la masse d'un colloïde (dont la densité est proche de celle de l'eau) : $m = \rho_{\text{eau}} \frac{\pi}{6} \sigma_{\text{HS}}^3 = 5,24 \times 10^{-16} \text{kg}$. Pour convertir le temps adimensionné en seconde, nous utiliserons donc :

$$\tau_{\text{N}} = \sigma_{\text{HS}} \sqrt{m/\epsilon_{300\text{K}}} = 2,55 \times 10^{-5} \text{s}. \quad (4.12)$$

Nous choisissons comme échelle pour le coefficient de frottement γ : $m/\tau_{\text{N}} = \sqrt{m\epsilon_{300\text{K}}}/\sigma_{\text{HS}} = 2,05 \times 10^{-11} \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$. En supposant que le solvant a une viscosité dynamique de $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$, nous trouvons grâce à la loi de STOKES : $\gamma = 9,42 \times 10^{-9} \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $\gamma^* = 460$.

4.2.3 Implémentation numérique

Nous avons dans un premier temps implémenté dans notre code Monte-Carlo les ingrédients du nouveau modèle : la géométrie avec goulot d'étranglement (figure 4.1), les interactions WCA (équation (4.2)) et le champ non-uniforme (équation (4.6)). La plupart des simulations MC ont été réalisées dans l'ensemble canonique. Compte tenu des paramètres utilisés, nous avons régulièrement vérifié le nombre de pas de simulation afin de nous assurer de la validité des moyennes temporelles. Notons que comparativement aux simulations présentées au chapitre précédent, une valeur plus faible

du moment dipolaire s'est avérée suffisante pour illustrer les aspects dynamiques du couplage avec le champ.

Pour les aspects dynamiques, nous avons effectué un choix parmi les nombreux codes de dynamique moléculaire disponibles en *open source* [74]–[77]. Notre choix s'est porté sur ESPResSo qui est spécialisé dans le traitement efficace des interactions à longue portée en géométrie confinée, dans une implémentation en calcul parallèle [78]. Nous avons collaboré avec le docteur Sela SAMIN, chercheur à l'*Institute for Theoretical Physics* à Utrecht au Pays-Bas et l'un des contributeurs au développement de la distribution, afin d'ajouter à ESPResSo les spécificités de notre modèle. Nous avons implémenté à cette occasion les éléments nécessaires au traitement du champ non-uniforme dans le cœur du code écrit en C (i.e. force, couple et énergie ainsi que l'interface C - tcl). Sela SAMIN s'est chargé de la géométrie du système. La collaboration s'est effectuée grâce au logiciel git [79] (utilisé pour maintenir le noyau Linux [80]) et sur la plateforme Bitbucket [81]. Le code d'ESPResSo modifié est disponible en accès libre à l'adresse <https://bitbucket.org/qohelet/espresso> (ou <https://github.com/fortranguy/espresso>), dans la branche `fc-plate_new`.

4.2.4 Choix des paramètres

Même dans sa forme la plus simplifiée, le modèle comporte un grand nombre de paramètres, à la fois des paramètres physiques et techniques (e.g. durée de la simulation, pas de temps et taille de la boîte). Ces derniers ont été fixés après un certain nombre d'essais pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Pour les paramètres physiques, nous avons dû faire des choix afin que le programme d'étude prévu, dynamique d'inversion sous champ, soit réalisé dans un délai raisonnable. Nous avons décidé de laisser comme paramètres libres l'intensité du champ, la non-additivité et le coefficient de frottement pour quelques valeurs de la densité et de la composition du système. En fonction de la densité, le nombre de particules a été réajusté compte tenu de la taille de la boîte. Les autres paramètres relatifs aux interactions ont été fixés dont μ , $\epsilon_{300\text{K}}$, ϵ_r .

Dans la pratique, il est possible d'écrire les équations en variables réduites en combinant plusieurs paramètres physiques. Leur nombre fait toute fois qu'il n'est pas pos-

sible de réduire les équations de la dynamique en utilisant uniquement des longueurs et des temps adimensionnés comme pour le le fluide de LENNARD-JONES dans lequel n'apparaissent que deux échelles (théorème π de BUCKINGHAM) : la longueur σ et le temps $\tau_N = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$. Il faut alors convertir les paramètres physiques dans les variables réduites utilisées dans ESPResSo.

4.3 Resultats

Avant d'aborder les résultats de la dynamique proprement dits, nous présentons quelques études préliminaires concernant les états initiaux et finaux observés au cours d'un cycle comportant l'allumage puis l'extinction du champ. Cette étape nous servira aussi à valider la méthodologie adoptée.

4.3.1 Comparaison Monte-Carlo - dynamique moléculaire

Nous nous assurons dans un premier temps de la cohérence des données obtenues par Monte-Carlo (MC) et dynamique moléculaire (DM) en comparant les profils de densité $\rho(z)$ des particules dans région du pore. La figure 4.4 montre des profils très similaires pour les deux constituants. Il s'agit donc d'une première validation des modifications apportées au code de dynamique moléculaire, notamment les aspects reliés à l'effet d'un champ inhomogène. Ensuite, nous vérifions sur cette même figure que notre mélange reste monophasique après allumage et extinction du champ.

Enfin, lorsque le champ est appliqué, nous observons bien la structuration des dipôles sur la figure 4.5 comme dans le chapitre précédent.

Afin de mieux visualiser l'effet du champ sur le mélange, nous représentons l'évolution de la densité et de la composition sur la figure 4.6. La situation initiale montre que les sphères apolaires, représentées en vert, sont majoritaires ($\simeq 90\%$). Lorsque le champ est appliqué, nous observons que les dipôles représentés en bleu, se concentrent dans le pore. Une structuration est visible comme dans la figure précédente. Enfin, la situation finale, quasi identique à la situation initiale, nous assure que le mélange était stable. Dans ces conditions, le cycle de champ est réversible.

Pour résumer, en l'absence du champ, la population dans le pore est «normale», i.e. les concentrations des deux espèces sont presque les mêmes que dans la phase

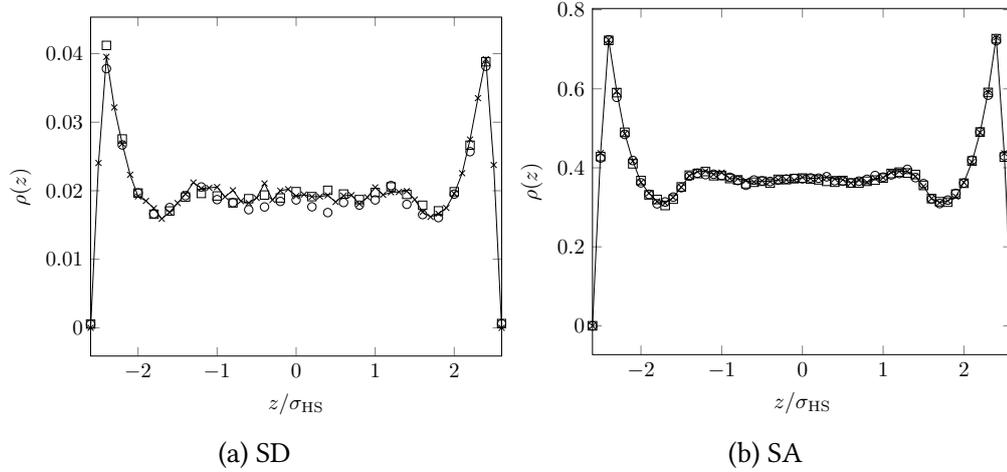


FIGURE 4.4 – Profils de densité sans champ des sphères dipolaires (SD) et apolaires (SA). Les croix sont issues d’une simulation Monte-Carlo. Les cercles et les carrés proviennent de la dynamique moléculaire avant l’allumage du champ et après son extinction respectivement.

volumique. Au contraire, la population s’inverse en présence du champ : les dipôles deviennent majoritaires dans le pore. L’effet principal du PINBI sous champ (inversion de population près de l’instabilité de la phase volumique), mis en évidence précédemment en géométrie idéalisée, est donc bien présent dans ces conditions plus réalistes (avec interface explicite).

Les résultats de cette étude préliminaire nous permettent de passer à l’étape suivante : la dynamique de l’inversion population sous champ.

4.3.2 Dynamique de l’inversion de population sous champ

Système faiblement amorti

Pour avoir une première idée de la dynamique du remplissage, nous avons débuté avec un faible coefficient de frottement, la dynamique de LANGEVIN servant essentiellement à thermostatier le système. L’allure typique d’un cycle allumage \rightarrow extinction est montrée dans la figure 4.7a. L’intervalle de temps séparant l’allumage du champ jusqu’au début du plateau de la concentration et l’intervalle commençant au vidage jusqu’au début du retour au plateau initial seront respectivement notés t_{\uparrow} et t_{\downarrow} . Une lecture approximative sur la figure 4.7a nous donne $t_{\uparrow} \sim 0,5$ s et $t_{\downarrow} \sim 1$ s. Nous défini-

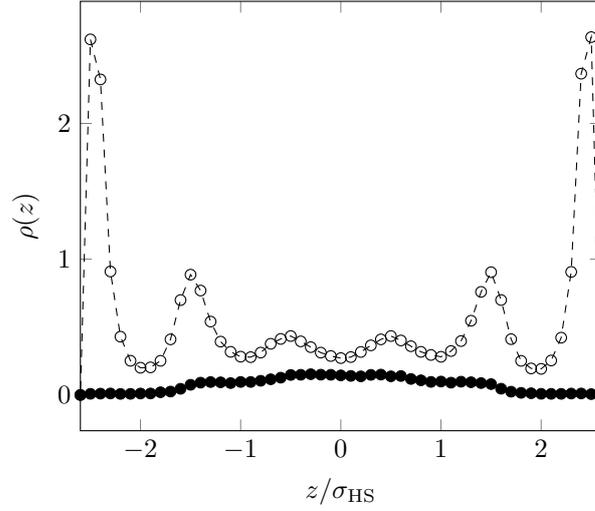


FIGURE 4.5 – Profils de densité dans la partie centrale du pore obtenus par DM. Les cercles blancs et noirs correspondent respectivement aux dipôles et aux sphères apolaires.

rons la durée d'un tel cycle t_{cycle} comme $t_{\uparrow} + t_{\downarrow}$. Ainsi définie, cette durée ne dépend pas de l'intervalle de temps τ_{eq} durant lequel le plateau à champ non nul est maintenu². Par exemple sur la figure 4.7a, nous lisons $t_{\text{cycle}} \sim 1,5$ s. Nous retiendrons cette valeur comme référence pour la discussion à venir en fonction des paramètres physiques comme le facteur d'amortissement, la taille des particules et l'intensité des interactions.

Après allumage du champ, nous observons d'abord une saturation de la composition en dipôles à moins de 60%. Cette limite s'explique par le nombre fixe de particules. En effet, la quasi totalité des dipôles se réunit dans le pore. En gardant les mêmes valeurs de densité totale et composition, des réservoirs latéraux plus larges [16] permettraient naturellement de dépasser cette limite.

Ensuite, nous remarquons une forte asymétrie de l'évolution de la composition entre le remplissage (\uparrow) et le vidage (\downarrow) : $\tau_{\downarrow}/\tau_{\uparrow} \sim 2$. La valeur intense du champ ($q^* =$

2. Une estimation plus quantitative des temps de remplissage et de vidage serait comme suit. Ajustons les évolutions temporelles de composition avec des exponentielles : $A(1 - e^{-t/\tau_{\uparrow}})$ et $Ae^{-t/\tau_{\downarrow}}$. Pour $\gamma^* = 0,46$, les temps caractéristiques valent : $\tau_{\uparrow} = 3,8 \times 10^{-2}$ s et $\tau_{\downarrow} = 1,7 \times 10^{-1}$ s. Nous définissons des durées alternatives de remplissage et de vidage par $t_{\uparrow,\downarrow} = 5\tau_{\uparrow,\downarrow}$. Ainsi nous obtenons les valeurs : $t_{\uparrow} \simeq 0,19$ s et $t_{\downarrow} \simeq 0,85$ s soit $t_{\text{cycle}} = 1,0$ s. Cette valeur est proche de celle estimée directement sur la figure.

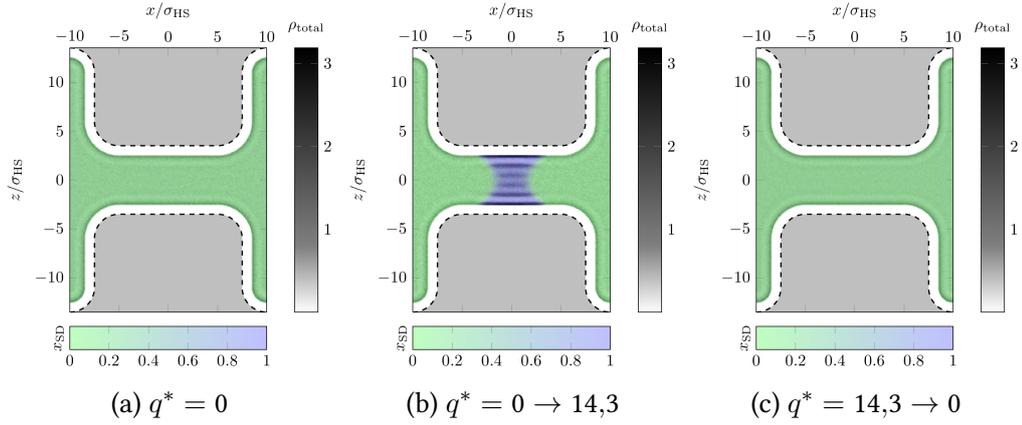


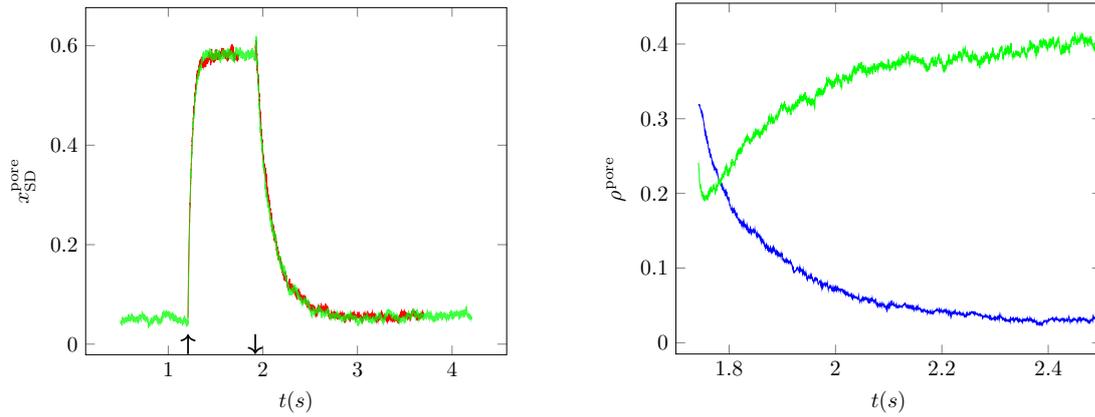
FIGURE 4.6 – Profils de densité - composition (ρ_{SD+SA} , x_{SD}) issus de simulations de dynamique moléculaire avec $\gamma^* = 0,046$ pour un champ effectuant un cycle selon $q^* = 0 \rightarrow 14,3 \rightarrow 0$.

14,3) pourrait expliquer la montée rapide en raison d'une diffusion forcée.

Nous observons lors du vidage un léger pic de la composition en dipôles (figure 4.8). Afin de comprendre ce comportement, nous traçons dans la figure 4.7b les densités de SD et de SA dans le pore au cours du temps. La pic observé s'explique donc par la chute initiale du nombre de sphères apolaires. Ces particules sont dans un premier temps entraînées hors du pore par le mouvement des dipôles qui ne bénéficient plus du champ. Puis elles le remplissent de nouveau afin de revenir à la situation initiale sans champ.

Vers le régime colloïdal : loi d'échelle en fonction de l'amortissement pour des cycles réversibles

Afin de nous approcher du régime colloïdal, nous avons lancé une série de simulations avec un facteur d'amortissement croissant. Les simulations devenant naturellement de plus en plus longues, nous nous sommes restreints à la valeur maximale $\gamma^* = 46$, i.e. 1/10 de la valeur pour un colloïde de diamètre 1 μm . Pour cette valeur, les quelques simulations que nous avons effectuées sur nos machines duraient de l'ordre d'un mois. A titre indicatif, les plus grandes valeurs que nous avons trouvées sur les études similaires portant sur la translocation de polymères sont de l'ordre de $\gamma^* \simeq 40$ [82] à comparer avec la valeur de l'ordre de l'unité plus fréquemment utilisée pour des



(a) Evolution temporelle de la composition en dipôles dans le pore pour $q^* = 0 \rightarrow 14,3 \rightarrow 0$. La courbe rouge correspond au mélange quasi-additif ($\delta = 0,016$) et la verte, le mélange non-additif ($\delta = 0,2$).

(b) Evolution de la densité de particules dans le pore centrale lors du vidage ($q^* = 14,3 \rightarrow 0$). La courbe bleue correspond aux dipôles et la courbe verte, aux sphères apolaires.

FIGURE 4.7 – Evolution de la composition et de la densité de particules pour $\gamma^* = 0,46$.

polymères dont les monomères ont une taille de quelques ångströms [83].

Nous compilons dans la figure 4.8 l'évolution de la composition pour plusieurs coefficients de frottement. L'allure générale des courbes induite par le champ reste la même quel que soit le coefficient de frottement. Du point de vue pratique, la question importante est la valeur de t_{cycle} qui dépend évidemment du facteur d'amortissement. Pour les trois coefficients de friction utilisés dans la figure 4.8, nous observons que les rapports $\gamma^*/\alpha_{\uparrow,\downarrow}$ sont approximativement constants. En d'autres termes, les temps caractéristiques de remplissage et de vidage sont proportionnels au coefficient de frottement : $t_{\text{cycle}} \propto \gamma^*$. Si l'on extrapole cette loi linéaire en γ^* au régime colloïdal, on obtiendrait, sur la base de l'estimation à partir de la figure 4.7a et toutes choses restant égales par ailleurs, une durée de l'ordre de $t_{\text{cycle}} \sim 1500$ s. Compte tenu de l'exploitation que l'on pourrait faire de cet effet de champ, cette durée peut convenir. Dans le cas contraire, on peut essayer d'agir sur les paramètres physiques afin d'avoir des cycles plus courts comme nous le verrons au paragraphe suivant pour ce qui est de la taille des particules.

Finalement, on peut s'interroger sur l'existence d'une loi linéaire en fonction de l'amortissement car il n'existe pas d'éléments simples permettant de l'anticiper. En

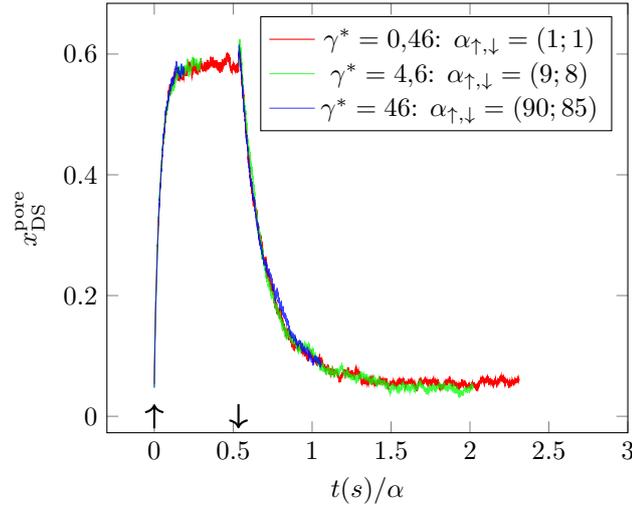


FIGURE 4.8 – Evolution temporelle de la composition de dipôles dans le pore central pour plusieurs coefficients de frottement. Le mélange est quasi-additif ($\delta = 0,016$). α représente le facteur d'échelle de temps pour le remplissage \uparrow et le vidage \downarrow .

effet, ce phénomène de modulation par le champ de la composition du fluide résulte de la combinaison de différents facteurs dont il n'est pas aisé de préciser quantitativement l'importance : proximité de la ligne de démixtion, géométrie de confinement et intensité du champ, rôle des différentes interactions. Ces dernières sont d'intensité comparable et ont chacune une portée intrinsèque. Il est donc difficile de prévoir leur influence sur la dynamique du fluide confiné. Nous avons eu d'ailleurs l'occasion d'évoquer cette question en ce qui concerne le nombre de variables réduites qui apparaissent dans les équations de la dynamique. On peut alors comprendre qu'à moins de faire des approximations brutales, il est difficile de prévoir le comportement d'une grandeur collective comme t_{cycle} en fonction de γ^* . Des études analogues sur la translocation d'un seul polymère à travers un nanopore ont d'ailleurs montré l'inexistence d'une loi d'échelle entre le temps de translocation et le coefficient de frottement [84].

Outre le rôle déterminant de l'amortissement, la durée des cycles dépend d'autres paramètres tels que l'intensité du champ, les interactions notamment la non-additivité et bien entendu le point étudié dans l'espace densité - composition. Le rôle de certains paramètres est étudié dans l'article annexé à ce document. On pourra retenir ici que l'intensité du champ dont aurait pu penser qu'elle aurait une influence déterminante sur la durée des cycles s'avère inefficace au-delà d'un seuil, cf. figure 4.9.

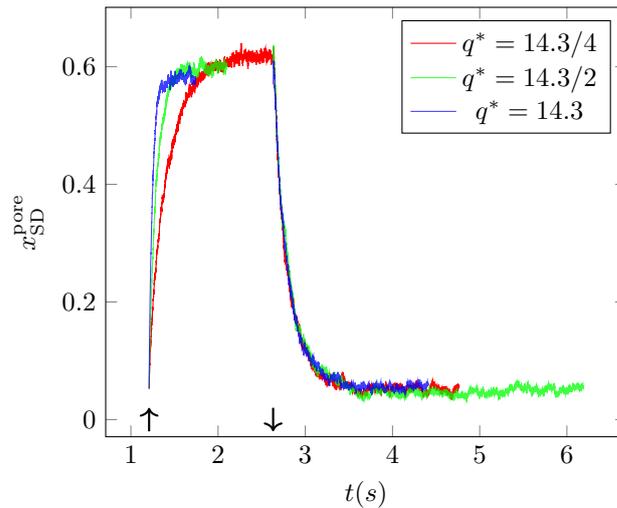


FIGURE 4.9 – Evolution temporelle de la composition en dipôles dans le pore pour des champs croissants. Le facteur d'amortissement vaut $\gamma^* = 0,46$.

Dans la fin de ce chapitre, nous allons nous concentrer sur le rôle des variables thermodynamiques ρ_{total} et x_{SD} car ils peuvent conduire à des comportements qualitativement différents du point de vue de la réversibilité ou non des cycles.

4.3.3 Cycles irréversibles

Dans tous les cycles que nous avons considérés, la composition retournait à la situation initiale après extinction du champ, la raison essentielle étant que l'état sans champ était monophasique. Pour produire un effet qualitativement différent avec le champ, il est nécessaire que l'état initial soit instable ou métastable. Il est possible d'y parvenir en faisant varier la non-additivité et/ou le point dans l'espace composition-densité. Nous avons vérifié que dans les conditions de la figure 4.7a la non-additivité est insuffisante. C'est pourquoi nous nous sommes déplacés dans l'espace composition-densité afin de nous approcher de la ligne de démixtion, voire de la franchir légèrement, cf. figure 4.11a. La configuration initiale sans champ correspond à un état avec peu de dipôles : $\rho_{\text{total}}^* \simeq 0,6$ et $x_{\text{SD}} \simeq 0,1$ (valeurs estimées dans tout le volume). Il s'agit probablement d'un état métastable, précurseur de la séparation de phases. Remarquons en effet que la composition fluctue déjà fortement dans la situation initiale sans champ.

Lorsque le champ s'allume, on observe naturellement le remplissage du pore par

l'espèce dipolaire. La différence notable ici est que la composition sature presque à 100% : l'inversion est quasi-complète bien que le champ ait une intensité deux fois plus faible que dans les situations précédentes.

Maintenant, le phénomène qualitativement nouveau s'observe à l'extinction du champ : la population presque exclusive en dipôles demeure même après l'extinction du champ. Une illustration visuelle du phénomène est montrée dans la figure 4.12. Une structuration en couche après allumage du champ est clairement visible. Après extinction, cette structuration disparaît mais les dipôles demeurent dans le pore même si l'interface avec les sphères apolaires est plus diffuse.

La courte durée pendant laquelle le champ a été maintenu a permis de sélectionner la phase riche en dipôles : les dipôles «préfèrent» rester dans le pore après extinction du champ principalement parce qu'ils y ont un volume libre plus grand. On a ainsi produit une évolution irréversible du système. Le rôle crucial de la proximité de l'instabilité sans champ est clairement mis en évidence par le rôle de non-additivité : le mélange quasi-additif revient à l'état initial même à densité et composition plus élevées. Nous traçons dans la figure 4.10 la ligne de coexistence pour un pore infini (conditions aux limites périodiques selon x, y) obtenue par GEMC afin de situer plus précisément ce point dans le diagramme de phases. Nous observons que le système irréversible reste dans la zone de démixtion et qu'il s'est déplacé vers les compositions croissantes en dipôles. Le cycle de la composition (figure 4.11a) et la courbe obtenue par GEMC semblent donc cohérents. Cependant, il faut noter que la courbe est relative à un pore *infini* et pas le système décrit dans ce chapitre.

Finalement on peut aussi voir ce rôle du champ comme un moyen *ad hoc* de générer la phase riche en dipôles dans une situation de séparation de phases. On pourrait ainsi par cet artifice préparer un état initial pour la phase riche en dipôles dans l'étude de l'équilibre de phases sans champ. Cela peut s'avérer plus efficace qu'un choix arbitraire pour l'état initial des deux phases conjuguées e.g. dans une simulation GEMC.

Entre ces deux situations clairement distinctes, on peut anticiper des scénarii divers selon les conditions. Un exemple est montré dans la figure 4.11b : après extinction du champ, le retour se fait dans un état intermédiaire, certainement métastable. Après réallumage du champ cependant, l'état finale correspond à une population presque entièrement constituée de dipôles : on a ainsi des cycles irréversibles reproductibles, reproductibilité pouvant être nécessaire pour certaines applications si la situation idéale

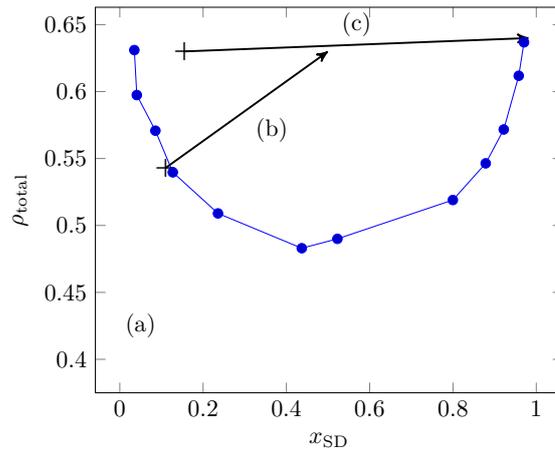


FIGURE 4.10 – Ligne de coexistence pour un mélange non-additif ($\delta = 0,2$) dans une boîte avec $H^{\text{slit}} = 7\sigma_{\text{HS}}$ sans champ. Les flèches localisent les points avant et après allumage du champ pour les deux systèmes irréversibles : ($\rho_{\text{total}}^* \simeq 0,52$; $x_{\text{SD}} \simeq 0,1$) notée (b) et ($\rho_{\text{total}}^* \simeq 0,6$; $x_{\text{SD}} \simeq 0,1$) notée (c). Le point (a) localise le système réversible : ($\rho_{\text{total}}^* \simeq 0,41$; $x_{\text{SD}} \simeq 0,05$).

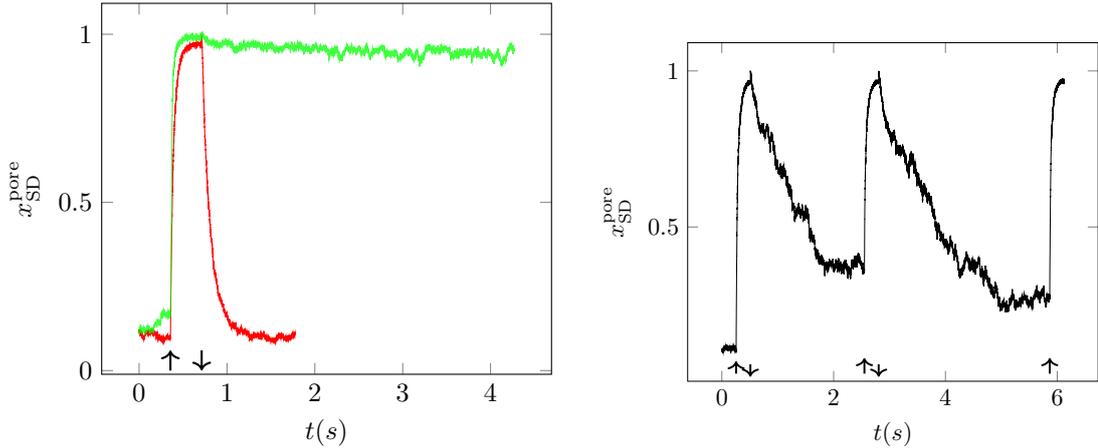
(courbe rouge de la figure 4.11a) n'est pas possible.

Pour terminer cette étude sur les aspects dynamiques, nous allons voir comment les temps caractéristiques dépendent d'un des paramètres sur laquelle on peut facilement jouer : la taille des particules.

4.3.4 Cycles réversibles : rôle de la taille des particules, loi d'échelle

Du point de vue des applications potentielles de ces aspects dynamiques du fluide confiné, un point essentiel est l'échelle de temps de ces changements de composition induits par un champ. Pour un couplage champ - dipôle donné, les paramètres principaux déterminant la durée des cycles sont l'échelle de temps newtonien τ_{N} et le coefficient de frottement réduit $\gamma^* = \gamma\tau_{\text{N}}/m$. C'est là où l'observation d'un comportement linéaire (pour $\gamma^* \gtrsim 0,46$) de t_{cycle} avec γ^* va avoir son importance.

τ_{N} est déterminé par la masse, l'intensité des interactions $\epsilon_{\text{SD-SD}}$ et la taille des particules. γ dépend aussi de la taille mais en plus de la viscosité du solvant qui est un paramètre indépendant. Les valeurs $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$, $m = 1 \times 10^{-15} \text{ kg}$ et $\eta \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ donne $\tau_{\text{R}} = 1 \times 10^{-7} \text{ s}$. L'égalité des seconds coefficients du viriel et le choix $\sigma^* = 0.9$ et $\epsilon_{\text{SD-SD}} = 194k_{\text{B}}T_{\text{a}}$ donnent $\tau_{\text{N}} = 2,55 \times 10^{-5} \text{ s}$ et donc la valeur $\gamma^* = 460$ que nous



(a) Cycle du champ tel que $q^* = 0 \rightarrow 14,3/2 \rightarrow 0$ pour les mélanges quasi-additif (rouge) et non-additif (vert). La densité de la phase volumique et sa composition sont $\rho_{\text{total}}^{\text{bulk}} = 0,6$ et $x_{SD} = 0,1$.

(b) Cycle du champ tel que $q^* = 0 \rightarrow 14,3/2 \rightarrow 0 \rightarrow 14,3/2 \rightarrow 0 \rightarrow 14,3/2$ pour un mélange non-additif. La densité de la phase volumique et sa composition sont $\rho_{\text{total}}^{\text{bulk}} = 0,52$ et $x_{SD} = 0,1$.

FIGURE 4.11 – Evolution temporelle de la composition en dipôles dans le pore. Le plus faible facteur d'amortissement a été utilisé ($\gamma^* = 0,046$).

avons indiquée. Un temps de diffusion d'environ $\tau_D \sim 2$ s peut être estimé à partir du coefficient de frottement et $\gamma = k_B T / D_o$. L'ordre des échelles de temps est celui attendu : $\tau_R \ll \tau_N \ll \tau_D$. La valeur γ^* typique d'un colloïde d'1 μm que nous avons rappelée donnerait $t_{\text{cycle}} \sim 1500$ s si les autres paramètres gardent cette valeur. Pour avoir des temps plus courts, une possibilité serait de prendre des particules de plus petites tailles.

Le champ devenant inefficace au-delà d'un certain seuil (voir la figure 4.9 correspondant à la figure 11 dans l'article joint), une possibilité pour avoir des durées plus courtes serait de réduire la taille des particules colloïdales. Un modèle de leur structure est alors nécessaire car les autres grandeurs - m , ϵ_{SD-SD} , and γ dépendent aussi de la taille. On peut cependant tenter d'estimer la variation on fonction du diamètre comme suit : la définition du coefficient de frottement réduit et la relation $\gamma = 3\pi\sigma_{HS}\eta$ donnent $\gamma^* \sim \sigma_{HS}^2 / (m\epsilon_{SD-SD})^{1/2}$. Sachant que la masse d'une particule colloïdale homogène varie comme le cube de son diamètre, c'est la variation de l'intensité de l'interaction qui détermine finalement le comportement de γ^* avec le diamètre. On peut se faire une idée de la variation de $\epsilon_{SD-SD} / k_B T$ avec σ_{HS} en calculant B_2 à l'aide du vrai potentiel

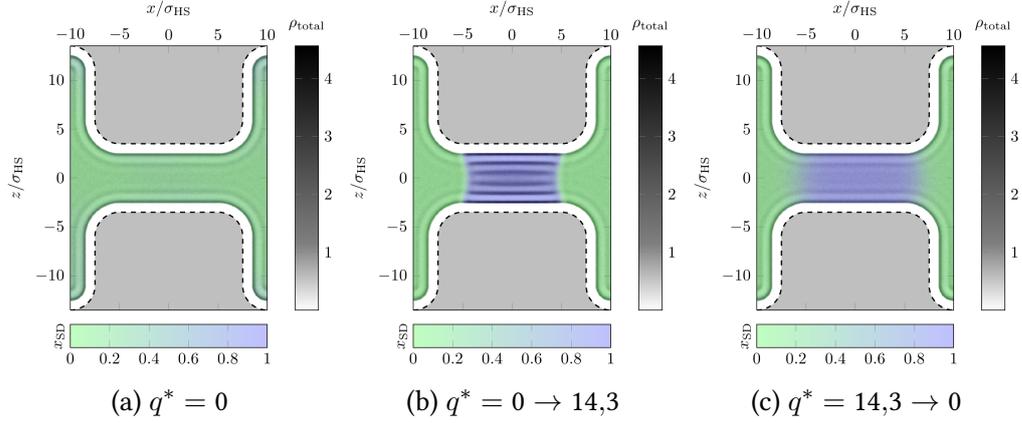


FIGURE 4.12 – Profils de densité - composition (ρ_{SD+SA}, x_{SD}) issus de simulations de dynamique moléculaire avec $\gamma^* = 0,046$ pour un champ effectuant un cycle selon $q^* = 0 \rightarrow 7,15 \rightarrow 0$.

d'interaction ϕ_{SS} entre deux sphères composées de particules de Lennard-Jones. Bien qu'il soit très raide à l'échelle de σ_{HS} , ϕ_{SS} diffère du vrai potentiel de sphères dures qui conduit - via le viriel - à une intensité de l'interaction WCA ϵ_{SD-SD} indépendante du diamètre. Il faut alors résoudre numériquement l'équation $B_2[u_{WCA}] = B_2[\phi_{SS}]$ où le second coefficient du viriel pour un potentiel $u_{ij}(r)$ est donné par :

$$B_2[u_{ij}] = 2\pi \int dr r^2 (1 - e^{-u_{ij}(r)/k_B T}). \quad (4.13)$$

Pour calculer ϕ_{SS} on peut faire un modèle de centres répulsifs en $1/r^{12}$ répartis uniformément dans une sphère de diamètre σ_{HS} (des expressions analytiques du résultat sont données dans la référence [85]). Il est légitime de négliger les attractions de VAN DER WAALS pour des colloïdes de même d'indice optique que le milieu porteur [86]. Pour une estimation quantitative, nous avons pris une constante de HAMAKER $A_H = 5 \times 10^{-20}$ J. Cette valeur est typique de constituants moléculaires à base d'hydrocarbures [10], de diamètre - $\sigma_{mol} = 0,4$ nm uniformément répartis dans la sphere colloïdale (un raffinement pour des petits colloïdes consiste à prendre le diamètre WCA comme $\sigma_{WCA} = 0,9(\sigma_{HS} + \sigma_{mol})$). Dans ces conditions, on observe deux régimes (voir la figure figure 4.13) :

- Pour $\sigma_{HS} \gtrsim 0,1 \mu m$, l'intensité de l'interaction est sensiblement constante : $\epsilon_{SD-SD}/k_B T \sim 200$, en raison de la variation très rapide de $\phi_{SS}(r)$ (on retrouve le com-

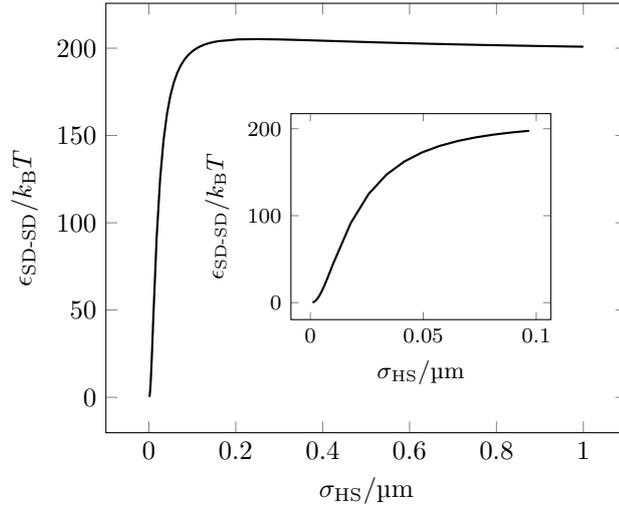


FIGURE 4.13 – Variation de l'intensité $\epsilon_{SD-SD}/k_B T$ du potentiel WCA en fonction du diamètre colloïdal σ_{HS} . Insert : Zoom sur la région des petits σ_{HS} .

portement pour le potentiel de sphères dures). Il s'en suit que $\tau_N \propto \sigma_{HS}^{5/2}$, $\gamma^* \propto \sigma_{HS}^{1/2}$ et donc $t_{\text{cycle}} \propto \sigma_{HS}^3$. L'estimation précédente $t_{\text{cycle}} = 1500$ s pour un diamètre de $1 \mu\text{m}$ donnerait donc $t_{\text{cycle}} \sim 1,5$ s pour des colloïdes de $0,1 \mu\text{m}$, soit une réduction par un facteur 1000.

- En dessous de $0,1 \mu\text{m}$, l'intensité de l'interaction varie avec la taille, sensiblement comme σ_{HS}^3 dans l'intervalle $0,01 \mu\text{m} \lesssim \sigma_{HS} \lesssim 0,1 \mu\text{m}$. Il s'en suit que $\tau_N \propto \sigma_{HS}$, $\gamma^* \propto 1/\sigma_{HS}$ et donc des intervalles de temps indépendants de la taille, soit $t_{\text{cycle}} \lesssim 1,5$ s, si tous les autres paramètres restent inchangés (une condition dont on peut tenter de se rapprocher en pratique). En dessous de 10 nm, ϵ_{SD-SD} varie pratiquement comme σ_{HS}^2 , ce qui donnerait $\tau_N \propto \sigma_{HS}^{3/2}$, $\gamma^* \propto 1/\sigma_{HS}^{1/2}$. La durée t_{cycle} décroîtrait alors proportionnellement au diamètre.

Des durées de cycles encore plus petites sont prévisibles si on se rapproche de l'échelle moléculaire. Cependant, les estimations précédentes doivent être mises en perspectives avec les caractéristiques du modèle, parois confinantes sans structure, interactions purement répulsives, etc. D'un autre côté, des valeurs élevées de γ^* seraient plus appropriées aux colloïdes, conduisant à des temps caractéristiques des variations de composition sous champ des ordres de grandeurs plus grandes. Cependant, les estimations précédentes ne seraient réalistes que pour des suspensions peu concentrées, en raison de la non prise en compte des interactions hydrodynamiques qui existent

entre des macroparticules en mouvement dans un fluide porteur. Les valeurs considérées ici - $0,4 \lesssim \rho_{\text{total}}^* \lesssim 0,6$ - sont un peu trop grandes pour affirmer que ces interactions sont vraiment négligeable [87]–[89].

En conclusion, il serait nécessaire de compléter/raffiner le modèle pour estimer de manière plus réaliste les durées. Une modélisation du système à l'échelle adéquate est nécessaire, tout en s'assurant que les paramètres réduits utilisés dans les simulations sont compatibles avec les paramètres physiques, pour l'échelle considérée. Ce souci de faire des simulations avec des paramètres réalistes se retrouve dans quelques études apparentées à la notre, par exemple celle d'EDMONDS *et al.* [82] sur la translocation de polymères. Ces auteurs ont utilisé la même méthodologie dans leur étude de la translocation forcée par différence de potentiel, à travers des nanopores dans des matériaux solides.

4.4 Conclusion

En conclusion, cette étude en dynamique a montré les changements de composition, en fonction du temps, pouvant être induits par un champ extérieur dans un mélange confiné en géométrie réaliste. Tout en confirmant les observations faites précédemment sur les états d'équilibre dans un pore ouvert infini, l'aspect fondamentalement nouveau ici est l'étude de l'évolution temporelle du fluide suite à l'allumage et l'extinction du champ. L'influence de deux paramètres importants a été étudiée : d'une part l'intensité du champ appliqué dont l'efficacité sature de manière non triviale, et d'autre part le paramètre de non additivité δ , dont l'influence sur la réversibilité des cycles induits par le champ a été montrée. Dans les conditions proches de la séparation de phase, l'allumage du champ permet de sélectionner la phase riche en dipôles. Finalement, sur la base d'une évolution linéaire des temps caractéristiques du remplissage et du vidage en fonction du coefficient de frottement réduit dans la dynamique de LANGEVIN, il a été possible d'extrapoler les résultats jusqu'au régime colloïdal. Tout en couvrant ainsi une variation sur plusieurs ordres de grandeur des temps physiques, la nécessité de décrire alors le système à la bonne échelle, avec les valeurs des paramètres physiques correspondantes, a été soulignée.

Conclusion générale

Sur la base du même modèle général - le mélange binaire de sphères dures - neutres et dipolaires - nous avons étendu, dans deux directions différentes, les études antérieures de l'équipe sur les effets d'un champ extérieur sur des dispersions colloïdales confinées. Dans la première partie, nous avons approfondi l'étude des propriétés d'équilibre, en prenant cette fois un mélange symétrique en composition et en considérant des interactions dipolaires plus intenses. De plus, nous avons considéré le cas d'un pore large, afin de mieux mettre en évidence les propriétés du mélange sous champ, face à un seul mur. Comme précédemment, nous avons considéré des situations en phase volumique proches de l'instabilité de séparation de phase, pour lesquels des champs de faible intensité peuvent produire des effets importants dans le fluide confiné. Tout en confirmant certaines observations faites en fort confinement, il a été observé que pour les mélanges symétriques en composition, la variation de la densité totale conduit, en l'absence de champ, à deux régimes : avant la séparation de phase, les dipôles sont expulsés de la région proche des parois. Après séparation de phase, au contraire, les dipôles mouillent les parois, la phase conjuguée ne comportant pratiquement pas de dipôles. Sous champ, deux comportements distincts sont observés : en champ normal, la stabilité du mélange est renforcée, dans l'intervalle exploré de l'espace des paramètres. Cette observation est consistante avec la formation de courtes chaînes de dipôles perpendiculaires aux murs. A faible champ, les dipôles mouillent progressivement les parois lorsque la densité totale augmente. Des champs intenses entraînent une structuration en couches des dipôles. L'effet principal d'un champ parallèle est la for-

mation de longues chaînes, elle-mêmes parallèles aux parois, favorisant la séparation de phase. De nouveau, la phase riche en sphères dures neutres ne contient pratiquement pas de dipôles. Il est observé aussi un démouillage des parois par les dipôles. La possibilité d'observer directement la coexistence de phase dans une simulation en situation canonique, par l'apparition de profils de densité spatialement séparés a aussi été relevée. Finalement, tout en confirmant des observations plus ou moins connues sur les effets de champ, cette première partie a souligné encore plus la grande variété de transitions structurelles ou de phase découlant de la combinaison du confinement, des interactions entre particules et de la réponse à un champ extérieur, laissant entrevoir différentes applications possibles de leur contrôle par un champ.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés aux aspects dynamiques des changements de composition induits par un champ extérieur. Un effort a été fait pour adapter le modèle, notamment pour rendre plus réaliste la géométrie de confinement, confirmant ainsi les observations faites précédemment sur les états d'équilibre dans un pore ouvert, sans interface explicite avec la phase volumique. Dans ce travail, l'aspect nouveau est l'accès à l'évolution temporelle du fluide suite à l'allumage et l'extinction du champ, par le biais de simulations hors équilibre, en dynamique de LANGEVIN. Parmi les paramètres physiques, nous avons discuté principalement l'influence de deux d'entre eux, pour leur importance. En premier lieu, nous avons étudié l'influence de l'intensité du champ appliqué, dont on pouvait penser que l'accroissement permettrait d'accélérer les changements dans le fluide confiné. Cela a bien été observé d'abord, mais son efficacité sature de manière inattendue. Un autre facteur important est le caractère défavorable des interactions entre particules différentes, favorisant l'instabilité de séparation de phase et donc l'efficacité de champs de faible intensité. Dans le modèle des cœurs durs non additifs, l'influence du paramètre de non-additivité δ sur la réversibilité des cycles induits par le champ a été montrée. Dans les conditions proches de la séparation de phase, l'allumage du champ permet notamment de sélectionner la phase riche en dipôles. Finalement, dans l'intervalle qui nous a été accessible pour la force de frottement agissant sur les colloïdes, nous avons mis en évidence, en dynamique de LANGEVIN, une évolution linéaire des temps caractéristiques du remplissage et du vidage en fonction du coefficient de frottement réduit γ^* . Sur cette base, il a été possible d'extrapoler les résultats jusqu'au régime colloïdal. Tout en couvrant ainsi une variation sur plusieurs ordres de grandeur des temps physiques, la nécessité de

décrire alors le système à la bonne échelle, avec les valeurs des paramètres physiques correspondantes, a été soulignée.

Une suite immédiate de ce travail dans le cadre des systèmes colloïdaux, serait d'abord d'augmenter encore plus l'intensité du frottement, afin de mieux cerner le domaine de validité de la variation linéaire des temps caractéristiques. Au niveau du modèle, on pourrait aussi considérer des dispersions chargées, dont les macro-ions pourraient être des candidats possibles pour tester ce phénomène d'inversion de population et sa dynamique, bien que l'effet du champ, n'agissant ici que sur les dipôles, serait alors bien plus complexe. La prise en compte ou non des co et contre-ions, voire d'un solvant explicite nécessiterait alors des développements méthodologiques afin de rendre les temps de calculs acceptables. On peut espérer alors que certains des développements logiciels effectués à l'occasion de ce travail, voire le recours à d'autres dynamiques, seront utiles dans ce but. Elaborer des modèles précis de la structure réelle des particules colloïdales peut aussi constituer une perspective, notamment pour susciter l'intérêt des expérimentateurs.

Dans la même veine et à l'autre extrémité de l'échelle des longueurs, la prise en compte d'interactions spécifiques entre les particules, et entre celles-ci et le milieu confinant, décrite à la même échelle ("*live wall*") devrait permettre l'étude de la dynamique des effets de champ dans les fluides moléculaires confinés. Pour ces derniers, les temps caractéristiques attendus, des ordres de grandeurs plus petits que pour les colloïdes, permettent alors d'envisager des applications qui s'appuient sur la modulation sur des temps très courts des propriétés du fluide confiné.

Vade-mecum de mécanique statistique

A.1 Introduction

Considérons système de particules en interaction. Dans le cadre de la mécanique classique, l'évolution de ce système est entièrement déterminée par la donnée des les forces agissant sur ces particules et leurs coordonnées dans l'espace des phases à un instant t .

En réalité, ce pouvoir de prédiction, se heurte à de nombreux problèmes. En effet, durant mesure à l'échelle macroscopique, un échantillon contient en général un grand nombre de particules. Il est donc illusoire de vouloir déterminer le microétat initial ou de résoudre les équations du mouvement [90]. De plus, les interactions réelles sont difficiles à modéliser (e.g. non linéarité). Et leur résolution rigoureuse est impossible y compris avec des méthodes numériques [41]. A cela s'ajoute un autre problème concernant l'écoulement du temps. Les lois de NEWTON sont symétriques par renversement du temps. Or l'expérience du quotidien montre la nature irréversible de nombreux phénomènes.

La mécanique statistique répond à ces problèmes [41] : les détails microscopiques sont alors « moyennés » par le processus de mesure à l'échelle macroscopique. Elle y parvient grâce à l'idée d'*ensemble*, sous-entendu, de systèmes en grand nombre, macroscopiquement identiques. Ainsi, sa force est de fournir une justification microscopique à certaines lois de la thermodynamique.

A.1.1 Ensemble et principe ergodique

Si pour un système macroscopique à l'équilibre, nous connaissons l'évolution temporelle des particules (e.g. $\vec{x}(t), \vec{v}(t)$), une observable $\langle a \rangle$ s'obtiendrait en moyennant

son estimateur $a(\vec{x}(t), \vec{v}(t))$ au cours du temps [90] :

$$\langle a \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T dt a(\vec{x}(t), \vec{v}(t)) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \langle a \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Mais la connaissance des trajectoires n'est pas nécessaire pour obtenir $\langle a \rangle$ [41]. Imaginons à présent un grand nombre M de répliques, dans le même macro-état que notre système de référence. Les interactions microscopiques y sont identiques. Mais les particules occupent des zones différentes dans l'espace des phases (i.e. différence de micro-états). A un instant t , il est possible d'en déduire une observable $\langle a \rangle$ en calculant la moyenne de l'estimateur sur l'ensemble des répliques :

$$\langle a \rangle_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(\vec{x}_i(t), \vec{v}_i(t)). \quad (\text{A.2})$$

L'*hypothèse ergodique* affirme alors que ces deux moyennes sont identiques [90] :

$$\langle a \rangle_M = \langle a \rangle_T. \quad (\text{A.3})$$

Il sera en pratique plus aisé de calculer une moyenne d'ensemble [30].

A.1.2 Teaser : simulations

La modélisation des interactions est un point crucial : elle dicte la dynamique du système. Concrètement, nous choisissons un modèle selon nos objectifs et l'échelle d'espace et de temps pertinente pour le problème étudié. Un modèle réaliste sera fiable mais coûteux (e.g. MD ab initio). Un modèle simple à l'échelle des particules massives, des atomes, des molécules, voire d'assemblages supramoléculaires produira des résultats rapidement mais devra être justifié (e.g. potentiel LJ).

Lorsque l'échelle adaptée est celle des particules massives, nous avons à notre disposition à un grand nombre de programmes de simulations où ces interactions peuvent être spécifiées. Leur pertinence varie selon le système étudié.

A.1.3 Théorème de LIOUVILLE

Considérons un ensemble de systèmes à différents micro-états mais de même macro-état. Appelons symboliquement X_0 les coordonnées initiales de toutes les particules de cet ensemble. Or chaque coordonnée X_i n'est connue qu'à une incertitude dX près. Ainsi, notre ensemble occupe initialement un volume dX_0 dans l'espace des phases centré en X_0 . Chaque système évolue au cours du temps. Nous pouvons les suivre

grâce aux équations d'HAMILTON [52] :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \qquad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \qquad (\text{A.4})$$

A un temps $t > 0$, l'ensemble se trouve en $X(t)$. Et il occupe un volume $dX(t)$. La forme du volume peut varier au cours du temps. Mais sa valeur reste identique. C'est le théorème de LIOUVILLE [41] :

$$dX(t) = dX(0). \qquad (\text{A.5})$$

En effet, il est possible de montrer que le jacobien $J(X(t), X(0))$ de ce déplacement vaut 1.

Nous avons affirmé en annexe A.1.1 que la moyenne d'ensemble pouvait être effectuée à n'importe quel moment. Ce théorème justifie en partie cette affirmation.

A.1.4 Fonction de distribution de l'espace des phases

Intéressons-nous à la distribution des coordonnées de l'ensemble dans l'espace des phases. Cette distribution est généralement non uniforme. Le système peut en effet « préférer » rester dans une zone. Ou il peut y être contraint par des paramètres macroscopiques. La *fonction de distribution* de l'espace des phases f est la densité de probabilité donnant cette information. L'équation de LIOUVILLE affirme alors qu'elle est conservée le long de la trajectoire de l'ensemble [41] :

$$\frac{df}{dt} = 0. \qquad (\text{A.6})$$

Autrement dit :

$$f(X(t), t) = f(X(0), 0). \qquad (\text{A.7})$$

En utilisant l'équation (A.5), nous trouvons alors que :

$$f(X(t), t)dX(t) = f(X(0), 0)dX(0). \qquad (\text{A.8})$$

Tous les systèmes d'un ensemble contenus dans $dX(0)$ sont ainsi conservés au cours du temps. Et aucun autre ne viendra s'y ajouter. La moyenne d'ensemble équation (A.2) peut donc être effectuée à n'importe quel moment.

A.1.5 A l'équilibre

A l'équilibre thermodynamique, une observable $\langle a \rangle$ ne dépend plus du temps. Il en est donc de même pour f . Explicitons l'équation de LIOUVILLE à l'équilibre (équation

tion (A.6)) en utilisant les équations de HAMILTON équation (A.4) :

$$\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} \quad (\text{A.9})$$

Une solution à cette équation peut être n'importe quelle fonction de $H(X)$ [41]. Avec la condition de normalisation, nous proposons :

$$f(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathcal{P}(H(X)) \quad (\text{A.10})$$

où \mathcal{Z} est la fonction de partition :

$$\mathcal{Z} = \int dX \mathcal{P}(H(X)). \quad (\text{A.11})$$

Cette fonction permet d'estimer le nombre de micro-états accessibles au système sachant qu'il est contraint par des paramètres extérieurs. La moyenne d'ensemble équation (A.2) s'écrit donc plus proprement :

$$\langle a \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dX a(X) \mathcal{P}(H(X)). \quad (\text{A.12})$$

Avec l'équation (A.8), nous savons que l'estimation d'une observable ne dépend plus du temps. En effet, les moyennes d'ensemble à différents instants convergent à l'équilibre.

A.2 Ensemble microcanonique

A.2.1 Formulation macroscopique

Considérons la transformation élémentaire d'un système due aux échanges de chaleur et de travail entre 2 états d'équilibre proches. D'après les deux premiers principes de la thermodynamique, la différentielle de l'énergie interne s'écrit :

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (\text{A.13})$$

Nous souhaitons étudier un système isolé d'énergie E , de volume V et de nombre de particules N . La fonction d'état que nous privilégierons est donc l'entropie $S(E, V, N)$. Sa différentielle s'écrit en réorganisant l'équation précédente :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (\text{A.14})$$

Les trois observables température, pression et potentiel chimique s'obtiennent ainsi

par dérivation de l'entropie :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \quad (\text{A.15})$$

A.2.2 Formulation microscopique

Intéressons-nous à tous les micro-états possibles d'un tel système. Et notons leur nombre $\Omega(E, V, N)$. Il est raisonnable de penser que tous ces micro-états sont équiprobables. C'est l'hypothèse microcanonique [90] :

$$P[X] = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}. \quad (\text{A.16})$$

Tentons à présent de donner une expression à Ω . Le postulat équation (A.16) assure l'uniformité des états accessibles. Ainsi, Ω doit être proportionnel au volume dans l'espace des phases répondant aux critères E, V, N [41] :

$$\Omega(E, V, N) = M \int dX (H(X) = E)[\vec{x}^N \in V]. \quad (\text{A.17})$$

Dans la suite du raisonnement, la restrictions des positions au volume V sera sous-entendue.

Faisons appelle à la mécanique quantique pour déterminer la constante de proportionnalité M . Le principe d'incertitude d'HEISENBERG discrétise naturellement l'espace des phases. Ainsi, un volume élémentaire contenant un état s'exprime à partir de la constante de PLANCK h :

$$\Delta X = \Delta \vec{p}^N \Delta \vec{x}^N = h^{3N}. \quad (\text{A.18})$$

Traduisons en équation la définition de Ω :

$$\Omega(E, V, N) = \sum_X [E < H(X) < E + \delta E] \frac{\Delta X}{h^{3N}} \quad (\text{A.19})$$

où δE est l'incertitude sur l'énergie. Le nombre $1 = \frac{\Delta X}{h^{3N}}$ est écrit ainsi pour anticiper la suite. Comme le volume ΔX est extrêmement faible, approchons la somme par une intégrale :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int dX [E < H(X) < E + \delta E]. \quad (\text{A.20})$$

Utilisons une analogie à trois dimensions pour rapprocher cette expression de l'équation (A.17). Le volume d'une coque sphérique de rayon r et d'épaisseur dr se simplifie en :

$$V_{\text{sphère}}(r + dr) - V_{\text{sphère}}(r) \simeq S_{\text{sphère}}(r)dr. \quad (\text{A.21})$$

Ainsi :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\delta E}{h^{3N}} \int dX (H(X) = E). \quad (\text{A.22})$$

Nous considérons des particules classiques identiques. Par conséquent, l'échange de deux particules ne change pas le micro-état :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\delta E}{N!h^{3N}} \int dX (H(X) = E). \quad (\text{A.23})$$

Le coefficient M de la première définition équation (A.17) devient donc après correction :

$$M_N = \frac{\delta E}{N!h^{3N}}. \quad (\text{A.24})$$

Schématiquement, le système est décrit à l'échelle macroscopique par l'entropie S . A l'échelle microscopique, c'est Ω qui joue ce rôle. Tentons à présent de relier ces deux quantités.

D'après l'équation (A.15), la température est définie par :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (\text{A.25})$$

Exprimons le membre de gauche à l'aide d'un estimateur $\langle a_T \rangle = \frac{1}{T}$. Ω joue le rôle de la fonction de partition, cf. équation (A.2). Nous écrivons alors :

$$\frac{1}{T} = \frac{M_N}{\Omega} \int dX a_T(X)(H(X) = E). \quad (\text{A.26})$$

Intéressons-nous à présent au membre de droite de l'équation (A.25). Comme l'entropie et le nombre de complexions sont liés, nous écrivons :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial \Omega}. \quad (\text{A.27})$$

Explicitons $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ à l'aide de l'équation (A.23) :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} = M_N \int dX \frac{\partial}{\partial E} (H(X) = E). \quad (\text{A.28})$$

Or $\frac{\partial}{\partial E} \ln(H = E) = \frac{1}{(H=E)} \frac{\partial}{\partial E} (H = E)$. Ainsi :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} = M_N \int dX \frac{\partial}{\partial E} \ln(H(X) = E)(H(X) = E). \quad (\text{A.29})$$

Le membre de droite de l'équation (A.25) s'écrit finalement :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = M_N \frac{\partial S}{\partial \Omega} \int dX \frac{\partial}{\partial E} \ln(H(X) = E)(H(X) = E). \quad (\text{A.30})$$

L'identification des deux membres donne alors :

$$a_T(X) = \Omega \frac{\partial S}{\partial \Omega} \frac{\partial}{\partial E} \ln(H(X) = E) \quad (\text{A.31})$$

où $\Omega \frac{\partial S}{\partial \Omega}$ peut se récrire $\frac{\partial S}{\partial \ln(\Omega)}$. Comme ce terme ne dépend pas d'un micro-état, il est constant. Nous affirmons sans justification qu'il s'agit de la constante de BOLTZMANN k_B . Entropie et nombre de micro-états sont ainsi reliés par la formule de BOLTZMANN :

$$S = k_B \ln(\Omega). \quad (\text{A.32})$$

La théorie de l'information donne une formule plus générale appelée entropie statistique [90] :

$$S_{\text{stat}} = -k_B \sum_X P[X] \ln(P[X]) \quad (\text{A.33})$$

où $P[X]$ est la probabilité de se trouver dans un micro-état X . L'entropie statistique quantifie alors notre manque de connaissance du système. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, lorsque le système s'est éloigné de la situation initiale, S_{stat} est maximum. Appliquons cette formule à l'ensemble microcanonique. Comme nous ne privilégions aucun micro-état, nous avons pris $P[X] = \frac{1}{\Omega}$ (équation (A.16)). Nous vérifions alors que l'entropie statistique (équation (A.33)) redonne bien la formule de BOLTZMANN (équation (A.32)).

A.2.3 Théorème du viriel

Le théorème du viriel / de l'équipartition affirme que pour toute composante de l'espace des phases X_i :

$$\left\langle X_i \frac{\partial H}{\partial X_i} \right\rangle = k_B T. \quad (\text{A.34})$$

Illustrons ce théorème avec un hamiltonien classique :

$$H = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} + U(\vec{x}^N). \quad (\text{A.35})$$

Nous en déduisons pour l'énergie cinétique d'une particule :

$$\frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \Rightarrow \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{3k_B T}{2} \quad (\text{A.36})$$

où p_i est une composante de \vec{p} .

A.2.4 Condition d'équilibre thermique

Soit un système isolé d'énergie E et de volume V contenant N particules. Plaçons-y une paroi ne permettant que les échanges de la chaleur, cf. figure A.1. Les deux sous-systèmes sont caractérisés par (E_i, V_i, N_i) , $i = 1, 2$. Et ces variables d'état sont reliées à celle du système entier par :

$$E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \quad (\text{A.37})$$

Remarquons que contrairement au volume et au nombre de particule, les E_i peuvent varier grâce aux échanges de chaleur.

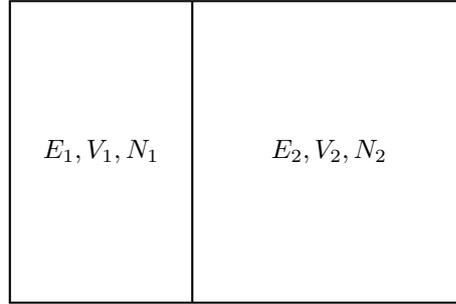


FIGURE A.1 – Schéma d'un système isolé divisé en deux par une paroi permettant les échanges de chaleur

L'entropie suit-elle la même loi ? Pour cela, tentons de voir si les nombres de complexions sont reliés par $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$. L'équation (A.23) indique que Ω s'exprime avec l'intégrale $\int dX (H(X) = E_1 + E_2)$. Par contre $\Omega_1 \Omega_2$ s'écrit avec $\int dX_1 (H(X_1) = E_1) \int dX_2 (H(X_2) = E_2)$. Cette comparaison suffit à montrer que dans l'absolu, $\Omega \neq \Omega_1 \Omega_2$. Physiquement, nous voyons que l'échange de chaleur autorise une exploration différente de l'espace des phases par rapport à un système isolé. Mais Ω est un nombre énorme croissant très vite avec N . Il est alors possible de montrer pour l'entropie que [41] :

$$S = S_1 + S_2 + \mathcal{O}(\ln(N)). \quad (\text{A.38})$$

Nous supposons que les échanges de chaleur ne modifient pas l'entropie totale. Sa différentielle est donc nulle : $0 = dS_1 + dS_2$. Faisons apparaître les températures mi-

crocanoniques (équation (A.25)) : $0 = \frac{1}{T_1}dE_1 + \frac{1}{T_2}dE_2$. De plus, nous supposons que ces échanges ne changent pas l'énergie totale : $dE_2 = -dE_1$. Nous trouvons ainsi la condition d'équilibre thermique :

$$T_1 = T_2. \quad (\text{A.39})$$

A.3 Ensemble canonique

En réalité, il est difficile d'isoler totalement un système (e.g. bouteille thermos). Mais il est plus facile d'imposer une température à l'aide d'un thermostat par exemple. L'énergie interne (ou l'entropie) n'étant plus adaptée, nous devons chercher une nouvelle fonction d'état.

A.3.1 Formulation macroscopique

A partir de l'énergie interne E , effectuons une transformation de LEGENDRE par rapport à l'entropie S :

$$F(T) = E(S(T)) - \frac{\partial E}{\partial S} S(T). \quad (\text{A.40})$$

Nous reconnaissons bien la température microcanonique (équation (A.25)). Cette nouvelle fonction d'état est l'énergie libre $F(T, \mathcal{V}, N)$:

$$F = E - TS. \quad (\text{A.41})$$

Sa différentielle s'obtient à partir celle de l'énergie interne (équation (A.13)) :

$$dF = -SdT - pd\mathcal{V} + \mu dN. \quad (\text{A.42})$$

Les variables d'état entropie, pression et potentiel chimique dérivent de l'énergie interne :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} = -p \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu. \quad (\text{A.43})$$

A.3.2 Formulation microscopique

Reprenons la situation d'équilibre entre deux systèmes, cf. annexe A.2.4 et figure A.1. Mais considérons cette fois que le premier système baigne dans le second, bien plus grand cf. figure A.2. Notre objectif est d'exprimer la probabilité pour le système 1 d'être dans un micro-état X_1 .

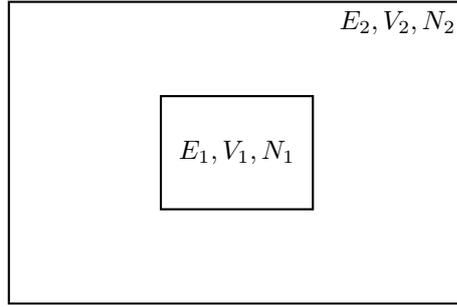


FIGURE A.2 – Système isolé constitué d'un petit sous-système baignant dans le second

Commençons par écrire le nombre micro-états de tout le système (équation (A.23)) :

$$\Omega(E, \mathcal{V}, N) = M_N \int dX (H(X) = E). \quad (\text{A.44})$$

Montrons à présent les contributions des deux sous-systèmes :

$$\Omega(E, \mathcal{V}, N) = M_N \int dX_1 \int dX_2 (H_1(X_1) + H_2(X_2) = E). \quad (\text{A.45})$$

Exprimons la distribution non normalisée d'être dans un micro-état X_1 :

$$f[X_1] = M_N \int dX_2 (H_1(X_1) + H_2(X_2) = E). \quad (\text{A.46})$$

Nous avons simplement restreint l'équation précédente. Développons en série entière en $H_2(X_2) = E$:

$$f[X_1] = M_N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(H_1(X_1) \frac{\partial}{\partial H_1(X_1)} \right)^n \int dX_2 (H_2(X_2) = E). \quad (\text{A.47})$$

Nous reconnaissons à un facteur près le nombre de complexions du second système (équation (A.23)) :

$$f[X_1] \propto \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(H_1(X_1) \frac{\partial}{\partial H_1(X_1)} \right)^n \Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (\text{A.48})$$

Comme précédemment (annexe A.2.4), nous supposons que les échanges de chaleur ne modifient pas l'énergie totale du système. Nous pouvons ainsi effectuer le changement

de variable suivant :

$$\frac{\partial}{\partial H_1(X_1)} = \frac{\partial}{\partial(E - H_2(X_2))} = -\frac{\partial}{\partial H_2(X_2)}. \quad (\text{A.49})$$

La distribution devient alors :

$$f[X_1] \propto \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-H_1(X_1))^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial H_2(X_2)} \right)^n \Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (\text{A.50})$$

Intéressons-nous aux dérivations de Ω_2 par rapport à H_2 . D'après la formule de BOLTZMANN (équation (A.32)), le nombre de micro-états s'exprime en fonction de l'entropie selon :

$$\Omega = e^{\frac{S}{k_B}}. \quad (\text{A.51})$$

Dérivons une première fois par rapport à H_2 :

$$\frac{\partial \Omega_2}{\partial H_2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial H_2} \Omega_2. \quad (\text{A.52})$$

Nous retrouvons la température (équation (A.25)) : $\frac{\partial S_2}{\partial H_2} = \frac{1}{T_2}$. Selon nos hypothèses, le second système est bien plus grand que le premier. Il impose ainsi sa température que nous noterons simplement T : $T_1 = T_2 = T$. La dérivée d'ordre n de Ω_2 par rapport à H_2 s'écrit donc :

$$\frac{\partial^n \Omega_2}{\partial H_2^n} = \beta^n \Omega_2 \quad (\text{A.53})$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Par conséquent, la distribution (équation (A.50)) se simplifie en :

$$f[X_1] \propto \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta H_1(X_1))^n}{n!}. \quad (\text{A.54})$$

Nous reconnaissons finalement le développement en série de l'exponentielle :

$$f[X_1] \propto e^{-\beta H_1(X_1)}. \quad (\text{A.55})$$

Ainsi, pour un système en contact avec un thermostat, la densité de probabilité d'être dans un micro-état X est le poids de BOLTZMANN. :

$$f[X] = \frac{C_N e^{-\beta H(X)}}{Z(T, \mathcal{V}, N)}. \quad (\text{A.56})$$

$C_N = \frac{1}{N! h^{3N}}$ tient compte de l'indiscernabilité des particules et de la discrétisation

quantique de l'espace des phases [41] et Z est la fonction de partition canonique :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = C_N \int dX e^{-\beta H(X)}. \quad (\text{A.57})$$

Etablissons le lien entre la fonction de partition et l'énergie libre. Nous partons de la définition thermodynamique : $F = E - TS$ (équation (A.41)). Commençons avec l'énergie interne $E = \langle H \rangle$:

$$E = \frac{C_N}{Z} \int dX H(X) e^{-\beta H(X)} \quad (\text{A.58a})$$

$$= -\frac{C_N}{Z} \int dX \partial_\beta e^{-\beta H(X)} \quad (\text{A.58b})$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} C_N \int dX e^{-\beta H(X)}. \quad (\text{A.58c})$$

Nous avons fait apparaître la fonction de partition :

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\text{A.59a})$$

$$= -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}. \quad (\text{A.59b})$$

Attaquons-nous au second terme de l'énergie libre en explicitant l'entropie (équation (A.43)) :

$$-TS = T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (\text{A.60a})$$

$$= T \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (\text{A.60b})$$

$$= -\beta \frac{\partial F}{\partial \beta}. \quad (\text{A.60c})$$

Rassemblons les deux contributions de l'énergie libre :

$$F = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}. \quad (\text{A.61})$$

Vérifions à présent que $\beta F = -\ln(Z)$ est bien solution de l'équation :

$$\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F. \quad (\text{A.62})$$

Energie libre et fonction de partition sont donc liées par la formule :

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (\text{A.63})$$

Relions à présent la fonction de partition (équation (A.57)) au nombre de micro-états de l'ensemble microcanonique. Nous commençons par introduire la distribution de DIRAC ($E = H(X)$) :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = C_N \int dX \int_0^\infty dE e^{\beta E} (E = H(X)). \quad (\text{A.64})$$

Les préfacteurs étant reliés par $C_N = \frac{1}{\delta E} M_N$ (équation (A.24)), nous faisons apparaître le nombre de micro-états (équation (A.23)) :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{\delta E} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} M_N \int dX (H(X) = E) \quad (\text{A.65})$$

$$= \frac{1}{\delta E} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E, \mathcal{V}, N). \quad (\text{A.66})$$

Comme $Z = e^{-\beta F}$ (équation (A.63)) et $\Omega = e^{\frac{S}{k_B}}$ (équation (A.32)), nous récrivons l'équation avec les fonctions d'état :

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{\delta E} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} e^{\frac{S}{k_B}} \quad (\text{A.67a})$$

$$= \frac{1}{\delta E} \int_0^\infty dE e^{-\beta(E-TS)}. \quad (\text{A.67b})$$

La transformation de LEGENDRE de la fonction d'état (équation (A.40)) se traduit par la transformation de LAPLACE de la fonction de partition.

A.3.3 Observables

Les observables (équation (A.43)) se récrivent à l'aide de la fonction de partition :

$$p = k_B T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mathcal{V}} \quad \mu = -k_B T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial N}. \quad (\text{A.68})$$

Nous avons vu précédemment que l'énergie interne s'écrivait :

$$E = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}. \quad (\text{A.69})$$

La capacité calorifique à volume constant $C_V = \partial_T E$ s'exprime aussi avec Z par :

$$C_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (\text{A.70})$$

$$= -k_B \beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (\text{A.71})$$

$$= k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}. \quad (\text{A.72})$$

Une force de la mécanique statistique est de fournir aussi les fluctuations d'une observable [91]. Prenons l'exemple de l'énergie interne. En nous inspirant de l'équation (A.69), calculons la dérivée seconde de $\ln(Z)$:

$$\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\text{A.73})$$

$$= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (\text{A.74})$$

$$= -\left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (\text{A.75})$$

Nous voyons dans le premier terme $-\langle H \rangle^2$ et dans le second, $\langle H^2 \rangle$. Ainsi l'écart-type de l'énergie interne s'exprime simplement par :

$$\Delta H = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} \quad (\text{A.76})$$

$$= \sqrt{\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}} \quad (\text{A.77})$$

$$\cdot \quad (\text{A.78})$$

Alternativement, grâce à l'équation (A.72), les fluctuations de l'énergie sont reliées à la capacité calorifique par :

$$\Delta H = \sqrt{k_B T^2 C_V}. \quad (\text{A.79})$$

A.3.4 Equivalence des ensembles

La capacité calorifique est extensive. L'écart de type de l'énergie (équation (A.79)) varie donc en $\Delta H \sim \sqrt{N}$. Et l'écart relatif de l'énergie varie en :

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (\text{A.80})$$

Dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), les fluctuations deviennent minimales. Les ensembles canonique et microcanonique sont alors équivalents. Ce résultat se généralise aux autres ensembles que nous définirons. Ainsi, le choix de l'ensemble n'influence pas la valeur des observables, en théorie. Cependant, pour une simulation numérique où $N \sim 10^3$, les fluctuations ne seront pas toujours négligeables. Nous choisirons alors l'ensemble qui se rapproche le plus des conditions expérimentales [41].

A.3.5 Fonctions de corrélations

A.4 Ensemble isobarique

En physique de la matière condensée, les expériences sont généralement réalisées à pression et température constantes. L'ensemble isothermal isobarique est celui qui correspond à ces conditions expérimentales.

Nous pouvons imaginer un tel système comme délimité par un piston. Celui-ci impose une pression extérieure. Et le système répond à cause de sa pression interne. Ainsi le piston s'adapte pour que ces deux pressions sont égales en moyenne.

A.4.1 Formulation macroscopique

Appliquons à l'énergie libre (équation (A.41)) une transformation de LEGENDRE par rapport au volume :

$$G(p) = F(\mathcal{V}(p)) - \mathcal{V}(p) \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \quad (\text{A.81a})$$

$$= F(\mathcal{V}(p)) + p\mathcal{V}(p). \quad (\text{A.81b})$$

Cette fonction est l'enthalpie libre. Sa différentielle découle de celle de l'énergie libre (équation (A.42)) :

$$dG = -SdT + \mathcal{V}dp + \mu dN. \quad (\text{A.82})$$

Nous obtenons ainsi les relations thermodynamiques :

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial G}{\partial p} = \mathcal{V} \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu. \quad (\text{A.83})$$

A.4.2 Formulation microscopique

Soient deux systèmes en contact avec un thermostat, cf. figure A.3. Le second système est bien plus grand que le premier : $N_2 \gg N_1$, $\mathcal{V}_1 \gg \mathcal{V}_2$. Un piston mobile les sépare.

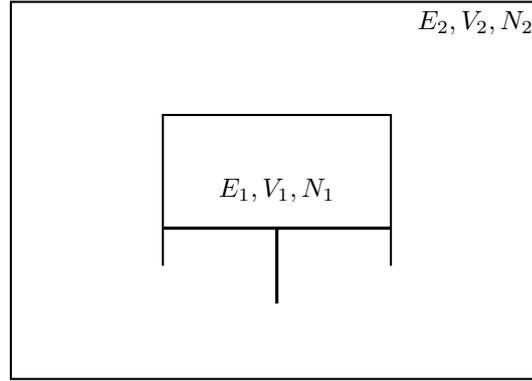


FIGURE A.3 – Deux systèmes thermostatés échangeant du volume

La fonction de partition totale s'écrit :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_0^{\mathcal{V}} d\mathcal{V}_1 Z_1(T, \mathcal{V}_1, N_1) Z_2(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N_2) \quad (\text{A.84a})$$

$$= \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_0^{\mathcal{V}} d\mathcal{V}_1 C_{N_1} \int dX_1 e^{-\beta H_1(X_1)} C_{N_2} \int dX_2 e^{-\beta H_2(X_2)} \quad (\text{A.84b})$$

où $\delta\mathcal{V}$ est une constante pour que l'intégrale sur \mathcal{V}_1 soit sans dimension. Nous avons explicité les fonctions de partition canoniques grâce à l'équation (A.57).

Intéressons-nous à présent à la fonction de distribution du premier système :

$$f_1[\mathcal{V}_1, X_1] = \frac{1}{Z(T, \mathcal{V}, N)} \frac{C_{N_1}}{\delta\mathcal{V}} e^{-\beta H(X_1)} C_{N_2} \int dX_2 e^{-\beta H_2(X_2)} \quad (\text{A.85a})$$

$$= \frac{Z_2(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1)}{Z(T, \mathcal{V}, N)} \frac{C_{N_1}}{\delta\mathcal{V}} e^{-\beta H(X_1)}. \quad (\text{A.85b})$$

Comme le second système est extrêmement grand par rapport au premier, nous considérons que $Z_2 \simeq Z$.

Exprimons le rapport des fonctions de partition en faisant apparaître l'énergie libre :

$$Z(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) = e^{-\beta F(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1)} \quad (\text{A.86})$$

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = e^{-\beta F(T, \mathcal{V}, N)} \quad (\text{A.87})$$

$$\frac{Z(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1)}{Z(T, \mathcal{V}, N)} = e^{-\beta [F(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) - F(T, \mathcal{V}, N)]}. \quad (\text{A.88})$$

Développons F au premier ordre :

$$F(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) = F(T, \mathcal{V}, N) - \mathcal{V}_1 \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} - N_1 \frac{\partial F}{\partial N} \quad (\text{A.89})$$

$$= F(T, \mathcal{V}, N) + p\mathcal{V}_1 - \mu N_1 \quad (\text{A.90})$$

où nous avons utilisé les relations de l'équation (A.43).

La distribution f_1 (équation (A.85)) se simplifie en :

$$f_1[X_1, \mathcal{V}_1] = e^{\beta\mu N_1} \frac{C_{N_1}}{\delta \mathcal{V}} e^{-\beta(H(X_1) + p\mathcal{V}_1)}. \quad (\text{A.91})$$

Nous avons fait disparaître toute référence au second système. Nous pouvons ainsi écrire :

$$e^{-\beta\mu N} f[X, \mathcal{V}] = \frac{C_N}{\delta \mathcal{V}} e^{-\beta(H(X) + p\mathcal{V})}. \quad (\text{A.92})$$

Comme pour la fonction de partition canonique (équation (A.57)), nous définissons une nouvelle fonction de partition pour l'ensemble isobarique :

$$\mathcal{Z}(T, p, N) = \int dV \int dX e^{-\beta\mu N} f[X, \mathcal{V}] \quad (\text{A.93a})$$

$$= I_N \int dV \int dX e^{-\beta(H(X) + p\mathcal{V})} \quad (\text{A.93b})$$

$$\text{avec } I_N = \frac{C_N}{\delta \mathcal{V}} = \frac{1}{N! h^{3N} \delta \mathcal{V}}.$$

Effectuons l'intégration dans l'espace des phases :

$$\mathcal{Z}(T, p, N) = \frac{1}{\delta \mathcal{V}} \int d\mathcal{V} e^{-\beta p \mathcal{V}} Z(T, \mathcal{V}, N) \quad (\text{A.94a})$$

$$= \frac{1}{\delta \mathcal{V}} \int d\mathcal{V} e^{-\beta(F(T, \mathcal{V}, N) + p\mathcal{V})} \quad (\text{A.94b})$$

où nous avons utilisé l'équation (A.63). Pour l'ensemble canonique, nous avons remarqué la connection entre transformée de LEGENDRE (équation (A.40)) et transformée de LAPLACE (équation (A.67)). Par analogie, nous faisons appel à l'équation (A.81) pour écrire la relation entre l'enthalpie libre et la fonction de partition isobarique :

$$G = -k_B T \ln(\mathcal{Z}). \quad (\text{A.95})$$

Nous pouvons à présent récrire le volume et le potentiel chimique (équation (A.83))

en fonction de la fonction de partition :

$$\mathcal{V} = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial p} \qquad \mu = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial N}. \quad (\text{A.96})$$

A.5 Ensemble grand canonique

Dans la section précédente, nous avons levé la contrainte sur le volume en partant de l'ensemble canonique. Levons cette fois la contrainte sur le nombre de particules. Nous retrouvons ce cas de figure à l'équilibre liquide-gaz ou dans la condensation capillaire [41]. Les travaux de l'équipe sur le PINBI se place aussi dans cette ensemble. Nous observons ainsi un remplissage spectaculaire sous l'effet d'un champ.

A.5.1 Formulation macroscopique

Appliquons une transformation de LEGENDRE à l'énergie libre canonique (équation (A.41)) pour obtenir le grand potentiel :

$$J(T, \mathcal{V}, \mu) = F(T, \mathcal{V}, N(\mu)) - N(\mu) \frac{\partial F}{\partial N} \quad (\text{A.97a})$$

$$= F(T, \mathcal{V}, N(\mu)) - \mu N(\mu). \quad (\text{A.97b})$$

En insérant la différentielle totale de F (équation (A.42)), celle de J devient :

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (\text{A.98})$$

Nous obtenons ainsi comme observables l'entropie, la pression et le nombre moyen de particules :

$$\frac{\partial J}{\partial T} = -S \qquad \frac{\partial J}{\partial V} = -p \qquad \frac{\partial J}{\partial \mu} = -N. \quad (\text{A.99})$$

Cherchons maintenant une expression alternative du grand potentiel. Comme \mathcal{V} et J sont extensifs, $J(T, \mathcal{V}, \mu)$ est une fonction homogène de degré 1 en \mathcal{V} . Appliquons alors le théorème d'EULER¹ :

$$J = -p\mathcal{V}. \quad (\text{A.102})$$

1.

Théorème 1 (EULER). Soit une fonction f des variables $x_{1:m}$ telle que

$$f(\lambda x_{1:k}, x_{k+1:m}) = \lambda^n f(x_{1:m}). \quad (\text{A.100})$$

A.5.2 Formulation microscopique

Considérons un petit système échangeant des particules avec un réservoir, cf. figure A.4. Ces deux systèmes sont en contact avec un thermostat. La fonction de parti-

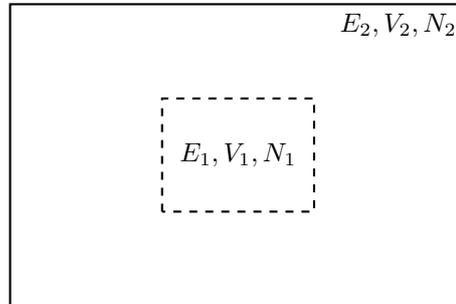


FIGURE A.4 – Système thermostaté constitué d'un petit sous-système en contact avec le second

tion canonique totale s'écrit alors :

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \sum_{N_1=0}^N Z(T, \mathcal{V}_1, N_1) Z(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1). \quad (\text{A.103})$$

Enlevons la sommation sur N_1 et l'intégrale sur dX_1 dans $Z(T, \mathcal{V}_1, N_1)$ afin d'obtenir la fonction de distribution du premier système :

$$f[X_1, N_1] = \frac{Z(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) e^{-\beta H(X_1, N_1)}}{Z(T, \mathcal{V}, N) N_1! h^{3N_1}}. \quad (\text{A.104})$$

Exprimons le quotient des fonctions de partition en faisant apparaître les énergies libres grâce à l'équation (A.63) :

$$\frac{Z(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1)}{Z(T, \mathcal{V}, N)} = e^{-\beta F(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) - F(T, \mathcal{V}, N)} \quad (\text{A.105})$$

La différence des énergies libres se simplifie en utilisant l'équation (A.43) :

$$F(T, \mathcal{V} - \mathcal{V}_1, N - N_1) - F(T, \mathcal{V}, N) = p\mathcal{V}_1 - \mu N_1. \quad (\text{A.106})$$

Alors :

$$nf = \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (\text{A.101})$$

Ainsi, la distribution (équation (A.104)) devient :

$$f[X_1, N_1] = e^{-\beta p \mathcal{V}_1} e^{\beta \mu N_1} \frac{e^{-\beta H(X_1, N_1)}}{N_1! h^{3N_1}}. \quad (\text{A.107})$$

Les indices « 1 » sont à présent inutiles.

Cette densité de probabilité étant normée, nous écrivons dans la limite thermodynamique :

$$1 = e^{-\beta p \mathcal{V}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! h^{3N}} \int dX e^{-\beta H(X, N)} \quad (\text{A.108a})$$

$$e^{\beta p \mathcal{V}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, \mathcal{V}, N). \quad (\text{A.108b})$$

Nous reconnaissons dans le membre de gauche le grand potentiel (équation (A.102)). Par analogie avec l'équation (A.63), nous définissons ainsi la fonction de partition grand canonique :

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, \mathcal{V}, N). \quad (\text{A.109})$$

Et le grand potentiel se récrit :

$$p \mathcal{V} = k_B T \ln(\Xi). \quad (\text{A.110})$$

En particulier, l'énergie interne s'exprime comme dans l'ensemble canonique (équation (A.59)) :

$$E = - \left. \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} \right|_{T, \mathcal{V}, \beta \mu}. \quad (\text{A.111})$$

Dynamique moléculaire : formalisme de LIOUVILLE

La présentation donnée en sous-section 2.3.4 peut sembler artificielle. Nous verrons que VERLET vitesse découle naturellement du formalisme de LIOUVILLE.

B.1 Opérateur de LIOUVILLE

Nous considérons un espace à une dimension pour alléger les notations. Dérivons par rapport au temps un vecteur $X = (x(t), p(t))$ de l'espace des phases :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial X}{\partial p}. \quad (\text{B.1})$$

Grâce aux équations d'HAMILTON (équation (A.4)), nous récrivons :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial X}{\partial p}. \quad (\text{B.2})$$

Nous masquons ensuite les dérivations partielles par les crochets de POISSON :

$$\frac{dX}{dt} = \{X, H\}. \quad (\text{B.3})$$

Définissons l'opérateur de LIOUVILLE par $\mathcal{L}\bullet = \{\bullet, H\}$. L'équation (B.3) devient simplement :

$$\frac{dX}{dt} = \mathcal{L}X. \quad (\text{B.4})$$

Remarquons que comme H est stationnaire, \mathcal{L} l'est aussi. Nous sommes alors tentés d'écrire la solution sous la forme :¹

$$X(t) = e^{t\mathcal{L}} X(0). \quad (\text{B.6})$$

Mais en général, nous ne savons pas déterminer analytiquement l'action de l'opérateur d'évolution $e^{t\mathcal{L}}$ sur $X(0)$ [41]. Par conséquent, nous devons recourir à une approximation.

B.2 Décomposition par le théorème de TROTTER

Retournons à l'équation (B.2) et séparons l'opérateur en $\mathcal{L} = \mathcal{L}_x + \mathcal{L}_p$ avec :

$$\mathcal{L}_x = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \quad \mathcal{L}_p = -\frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p} \quad (\text{B.7})$$

$$= \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x} \quad = F \frac{\partial}{\partial p}. \quad (\text{B.8})$$

Si \mathcal{L}_x et \mathcal{L}_p étaient commutatifs, l'opérateur d'évolution aurait pu se simplifier en $e^{t\mathcal{L}} = e^{t\mathcal{L}_x} e^{t\mathcal{L}_p}$. Mais il n'en est rien : $[\mathcal{L}_x, \mathcal{L}_p] \neq 0$. Nous pouvons cependant approcher l'opérateur d'évolution grâce au théorème de TROTTER [41] :

$$\left(e^{\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_p} e^{\Delta t \mathcal{L}_x} e^{\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_p} \right)^M \xrightarrow{M \rightarrow \infty, \Delta t \rightarrow 0} e^{t(\mathcal{L}_x + \mathcal{L}_p)} \quad (\text{B.9})$$

où le temps a été discrétisé par $t = M\Delta t$. Ainsi, pour un pas de temps suffisamment petit, l'opérateur se décompose en :

$$e^{\Delta t \mathcal{L}} = e^{\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_p} e^{\Delta t \mathcal{L}_x} e^{\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_p}. \quad (\text{B.10})$$

Appliquons alors $e^{\Delta t \mathcal{L}}$ à un vecteur $X(t)$:

$$\begin{bmatrix} x(t + \Delta t) \\ p(t + \Delta t) \end{bmatrix} = e^{\frac{\Delta t}{2} F \partial_p} e^{\Delta t \frac{p}{m} \partial_x} e^{\frac{\Delta t}{2} F \partial_p} \begin{bmatrix} x(t) \\ p(t) \end{bmatrix}. \quad (\text{B.11})$$

1. Remarquons la ressemblance avec l'opérateur d'évolution en mécanique quantique dans la cas d'un hamiltonien stationnaire [92] :

$$|\psi_t\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} t H} |\psi_0\rangle. \quad (\text{B.5})$$

Rappelons que $e^{a \frac{d}{dx}}$ est un opérateur de translation [93]² :

$$e^{a \frac{d}{dx}} f(x) = f(x + a). \quad (\text{B.15})$$

En appliquant successivement les trois opérateurs du membre de droite, l'équation (B.11) devient :

$$\begin{bmatrix} x(t + \Delta t) \\ p(t + \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x(t) + \frac{\Delta t}{m} p(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} F(t) \\ p(t) + \frac{\Delta t}{2} (F(t) + F(t + \Delta t)) \end{bmatrix}. \quad (\text{B.16})$$

Nous retrouvons les deux équations définissant l'algorithme de VERLET vitesse (équation (2.29) et équation (2.33)).

2.

Démonstration. Nous développons l'exponentielle en série entière [94] :

$$e^{a \frac{d}{dx}} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(a \frac{d}{dx} \right)^n f(x) \quad (\text{B.12})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n f(x)}{dx^n} \quad (\text{B.13})$$

$$= f(x + a). \quad (\text{B.14})$$

□

B.3 Propriétés et implémentation

Ce formalisme peut paraître inutilement compliqué. Mais il offre au moins trois avantages. Tout d'abord, l'opérateur de LIOUVILLE est antisymétrique³ :

$$\mathcal{L}^\top = -\mathcal{L}. \quad (\text{B.17})$$

3. Nous adaptons la démonstration donnée en [95].

Démonstration. Soient des fonctions ϕ_i, ϕ_j définies sur l'espace des phases $\{X = (x, p)\}$ telles que $\langle x, p | \phi \rangle \rightarrow 0$ lorsque $x, p \rightarrow \infty$. Nous supposons qu'elles sont orthonormées $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = [i = j]$. Par définition de la transposition, l'action de \mathcal{L}^\top sur ces fonctions s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mathcal{L}^\top \phi_j \rangle &= \langle \mathcal{L} \phi_i | \phi_j \rangle \\ &= \int dx \int dp \langle \mathcal{L} \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \phi_j \rangle. \end{aligned}$$

Explicitons l'opérateur de LIOUVILLE (équation (B.8)) :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mathcal{L}^\top \phi_j \rangle &= \int dx \int dp (\langle \mathcal{L}_x \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \phi_j \rangle + \langle \mathcal{L}_p \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \phi_j \rangle) \\ &= \int dx \int dp \left(\frac{p}{m} \frac{\partial \langle \phi_i | x, p \rangle}{\partial x} \langle x, p | \phi_j \rangle + F \frac{\partial \langle \phi_i | x, p \rangle}{\partial p} \langle x, p | \phi_j \rangle \right). \end{aligned}$$

Nous intégrons ensuite par parties :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mathcal{L}^\top \phi_j \rangle &= - \int dx \int dp \left(\langle \phi_i | x, p \rangle \frac{p}{m} \frac{\partial \langle x, p | \phi_j \rangle}{\partial x} + \langle \phi_i | x, p \rangle F \frac{\partial \langle x, p | \phi_j \rangle}{\partial p} \right) \\ &= - \int dx \int dp (\langle \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \mathcal{L}_x \phi_j \rangle + \langle \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \mathcal{L}_p \phi_j \rangle) \end{aligned}$$

Nous retrouvons l'opérateur de LIOUVILLE :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mathcal{L}^\top \phi_j \rangle &= - \int dx \int dp \langle \phi_i | x, p \rangle \langle x, p | \mathcal{L} \phi_j \rangle \\ &= - \langle \phi_i | \mathcal{L} \phi_j \rangle. \end{aligned}$$

□

De manière plus expéditive, nous pouvons aussi traduire le résultat donné dans la référence.

Démonstration. Appelons \mathcal{L}_{ref} l'opérateur de LIOUVILLE de la référence [95]. Les deux opérateurs sont reliés par $\mathcal{L} = i\mathcal{L}_{\text{ref}}$ (équation (B.4)). \mathcal{L}_{ref} est hermitien : $\mathcal{L}_{\text{ref}}^\dagger = \mathcal{L}_{\text{ref}}$. Et \mathcal{L} est réel : $\mathcal{L}^* = \mathcal{L}$. Ainsi, la démonstration s'écrit simplement :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^\top &= -i\mathcal{L}_{\text{ref}}^\dagger \\ &= -i\mathcal{L}_{\text{ref}} = -\mathcal{L}. \end{aligned}$$

□

Cette propriété implique que l'opérateur d'évolution est unitaire :

$$\begin{aligned}\exp(t\mathcal{L})^\top \exp(t\mathcal{L}) &= \exp(t\mathcal{L}^\top) \exp(t\mathcal{L}) \\ &= \exp(-t\mathcal{L}) \exp(t\mathcal{L}) \\ &= I.\end{aligned}$$

Ainsi en théorie, un algorithme qui utilise l'opérateur de LIOUVILLE sera unitaire, réversible par renversement du temps et symplectique [95]. En pratique, nous respecterons au moins deux conditions afin de conserver ces propriétés. La première est le choix d'un pas de temps suffisamment petit (équation (B.9)). Nous préciserons ce critère lorsque nous aborderons le calcul des interactions (cf. chapitre 4, de manière générale, nous privilégierons l'approche pragmatique, e.g. test d'une série de pas de temps). La deuxième condition est l'imposition d'une limite à la durée d'une simulation. En effet, à mesure que les erreurs s'accumulent, les observables aux temps longs risquent de ne plus être fiables.

Ensuite, l'algorithme peut être implémenté directement à partir de l'équation (B.11) sans aller jusqu'à l'équation (B.16) [96]. Ce raccourci permet donc l'écriture de code robuste et concis. Illustrons cette affirmation avec un pseudo-code (algorithme 2) et un schéma (figure B.1). Cette implémentation standard de VERLET vitesse se trouve par exemple au cœur du logiciel ESPResSo [78], dans la fonction `integrate_vv()`⁴. L'argu-

Algorithm 2 Traduction directe de VERLET vitesse (équation (B.11))

- ① : $p \leftarrow p + \frac{\Delta t}{2} F$
 - ② : $x \leftarrow x + \Delta t \frac{p}{m}$
 - ③ : CALCULATEFORCE(F, x [, p])
 - ④ : $p \leftarrow p + \frac{\Delta t}{2} F$
-

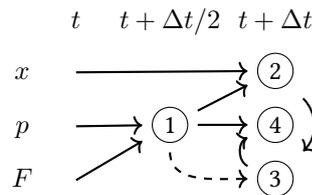


FIGURE B.1 – Schéma de dépendances de VERLET vitesse

ment optionnel de `CALCULATEFORCE()` et la flèche avec des tirets de ① à ③ indiquent que le calcul de la force peut faire appel au moment. La force de friction de la dynamique

4. cf. ESPResSo : `src/core/integrate.cpp`

de LANGEVIN en est un exemple (équation (2.34)). Mais dans ce cas, le hamiltonien n'est plus conservé.

Enfin, le formalisme de LIOUVILLE sert à élaborer des algorithmes efficaces. Considérons une macro-molécule présentant des interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Les premières varient plus rapidement que les deuxièmes. Et leur calcul demande moins de temps. Il serait alors intéressant d'utiliser un pas de temps plus long pour les forces intermoléculaires afin d'accélérer les calculs. C'est le "Multiple time-stepping" (alias "Multiple time scale integration") implémenté dans ESPResSo [78] et qui s'appuie sur le formalisme de LIOUVILLE [41].

Calcul de la pression des sphères dures à partir d'une simulation Monte-Carlo canonique

A la section 2.2, nous indiquons comment vérifier l'équivalence des ensembles canonique et isothermal-isobarique en calculant la pression. Nous avons supposé que les interactions entre les particules étaient différentiables afin que les quantités comme la force $\vec{F} = \frac{\partial U}{\partial \vec{r}}$ ou la dérivée $\frac{\partial U}{\partial V}$ soient définies. Cependant, pour l'interaction dure qui peut s'écrire à l'aide d'une fonction de HEAVISIDE, cette dérivation doit être généralisée au sens des distributions [56].

Dans cette annexe, nous montrerons comment obtenir la pression des sphères dures à partir de configurations générées par une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Nous nous appuyerons sur la démonstration donnée dans l'annexe B de [97] tout en adoptant un point de vue alternatif : alors que la référence considère des micro-compressions pouvant aboutir à des rejets, nous nous contenterons de compter les « contacts » entre particules.

La démonstration sera d'abord donnée pour une phase volumique (*bulk*). Elle sera ensuite adaptée pour un milieu confiné (*slab*). Nous terminerons par quelques considérations sur l'implémentation afin de tester les expressions obtenues.

C.1 Définitions

Considérons un système de N particules identiques dans une boîte cubique de volume \mathcal{V} à la température T . Son hamiltonien s'écrit :

$$H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{C.1})$$

et sa fonction de partition est donnée par l'équation (A.57) :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N e^{-\beta H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}. \quad (\text{C.2})$$

Après intégrations sur les moments conjugués p_i , la fonction de partition peut se mettre sous la forme :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\mathcal{V}^N}{\lambda_T^{3N}} Z_{\text{conf}}[U], \quad \lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T} \quad (\text{C.3})$$

où

$$Z_{\text{conf}}[U] = \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int d\vec{r}^N e^{-\beta U(\{\vec{r}_i\})} = \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\mathcal{V}, \{\vec{s}_i\})}, \quad \vec{s}_i = \vec{r}_i/\mathcal{V}^{1/3}. \quad (\text{C.4})$$

La pression est alors donnée par l'équation (A.68) :

$$\beta p = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mathcal{V}}.$$

Séparons-la en deux contributions : $p = p_{\text{id}} + p_{\text{ex}}$ avec

$$\beta p_{\text{id}} = \frac{N}{\mathcal{V}} \quad \beta p_{\text{ex}} = \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial \mathcal{V}}. \quad (\text{C.5})$$

Nous expliciterons U dans la fonction de partition sur les configurations (équation (C.4)) en reprenant la définition donnée dans [41, p. 172] de l'interaction entre deux sphères dures de diamètre σ , distantes de r :

$$\beta u(r) = \infty [r \leq \sigma] \quad (\text{C.6})$$

où la notation d'IVERSON a été utilisée [98] : $[P] = 1$ si P est vraie et $[P] = 0$ sinon. Remarquons que différents choix existent pour la valeur au contact, e.g. [99] ou [30, p. 4]. Notre choix s'avérera payant au cours de la démonstration (cf. équation (C.11)).

C.2 Développement

C.2.1 Pression d'excès en phase volumique

Pour obtenir la pression d'excès, exprimons la fonction de partition sur les configurations pour les sphères dures (équations (C.4) à (C.6)) :

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int d\mathbf{r}^N e^{-\infty \sum_{i<j} [r_{ij} \leq \sigma]} \quad (\text{C.7a})$$

$$= \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int d\mathbf{r}^N \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]. \quad (\text{C.7b})$$

La dérivée par rapport au volume de la fonction de partition s'écrit donc :

$$\frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial \mathcal{V}} = \int d\mathbf{s}^N \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]. \quad (\text{C.8})$$

Concentrons-nous sur l'intégrand :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma] = \sum_{k<l} \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} [r_{kl} > \sigma] \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]^{[(i,j) \neq (k,l)]}. \quad (\text{C.9})$$

Nous appliquons la dérivation au sens des distributions sur la fonction de HEAVISIDE [56, p. 176] :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} [r_{kl} > \sigma] = \frac{\partial \mathcal{V}^{1/3} s_{kl}}{\partial \mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial r_{kl}} [r_{kl} > \sigma] \quad (\text{C.10a})$$

$$= \frac{1}{3} \mathcal{V}^{-2/3} s_{kl} (r_{kl} = \sigma_+) \quad (\text{C.10b})$$

$$= \frac{r_{kl}}{3\mathcal{V}} (r_{kl} = \sigma_+) \quad (\text{C.10c})$$

où $(r_{kl} = \sigma_+)$ représente une distribution de DIRAC dont le pic se situe en σ_+ . Nous en déduisons que : $\frac{r_{kl}}{3\mathcal{V}} (r_{kl} = \sigma_+) = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} (r_{kl} = \sigma_+)$.

Après avoir appliqué la dérivation, nous retournons à l'intégrand de l'équation (C.9) :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma] = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} \sum_{k<l} (r_{kl} = \sigma_+) \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]^{[(i,j) \neq (k,l)]}. \quad (\text{C.11})$$

Nous cherchons maintenant à lever la contrainte $[(i,j) \neq (k,l)]$ afin que le poids statistique $\prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]$ soit en facteur. Il suffit pour cela de récupérer un $[r_{kl} > \sigma]$ provenant de $(r_{kl} = \sigma_+)$, par exemple en définissant cette distribution comme un semi

pic de DIRAC :

$$(r_{kl} = \sigma_+) = 2[r_{kl} > \sigma](r_{kl} = \sigma). \quad (\text{C.12})$$

Une fonction de HEAVISIDE, un pic et un semi pic de DIRAC sont tracés dans la figure C.1 afin de saisir intuitivement comment factoriser le poids statistique. L'inté-

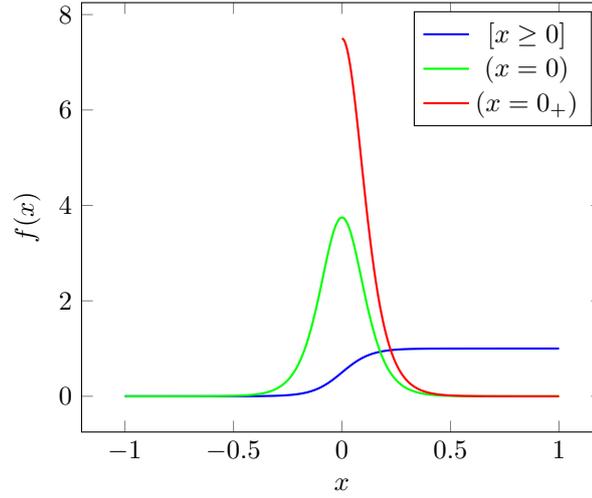


FIGURE C.1 – Représentation d'une fonction de HEAVISIDE $[x \geq 0]$, d'un pic de DIRAC $(x = 0)$ et d'un semi pic $(x = 0_+)$. Ces trois fonctions sont approchées respectivement par la fonction logistique $l_k(x) = \frac{1}{1+e^{-kx}}$, sa dérivée $\frac{d}{dx}l_k(x) = kl(x)(1-l(x))$ et sa dérivée tronquée $2[x > 0]\frac{d}{dx}l_k(x)$.

grand de l'équation (C.11) prend ainsi la forme souhaitée :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \prod_{i < j} [r_{ij} > \sigma] = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} \sum_{i < j} (r_{ij} = \sigma_+) \prod_{i < j} [r_{ij} > \sigma]. \quad (\text{C.13})$$

Nous pouvons enfin revenir à la dérivée par rapport au volume de la fonction de partition (équation (C.8)) :

$$\frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial \mathcal{V}} = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int d\vec{r}^N \sum_{i < j} (r_{ij} = \sigma_+) \prod_{i < j} [r_{ij} > \sigma]. \quad (\text{C.14})$$

En utilisant cette expression et celle de la fonction de partition (équation (C.7)), nous

en déduisons la pression d'excès (équation (C.5)) :

$$\beta p_{\text{ex}} = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} \frac{\int d\vec{r}^N \sum_{i<j} (r_{ij} = \sigma_+) \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]}{\int d\vec{r}^N \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]} \quad (\text{C.15a})$$

$$= \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} \left\langle \sum_{i<j} (r_{ij} = \sigma_+) \right\rangle_{\nu}. \quad (\text{C.15b})$$

C.2.2 Comparaison avec l'équation du viriel

Dans l'expression de la pression d'excès en phase volumique (équation (C.15)), concentrons-nous d'abord sur la moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle_{\nu}$. En modélisant le pic de DIRAC par un rectangle de largeur dr et de hauteur $1/dr$, cette moyenne se récrit :

$$\left\langle \sum_{i<j} (r_{ij} = \sigma_+) \right\rangle_{\nu} = \frac{1}{dr} \left\langle \sum_{i<j} [\sigma < r_{ij} \leq \sigma + dr] \right\rangle_{\nu} \quad (\text{C.16a})$$

$$= 2\pi\sigma^2\rho N \frac{1}{4\pi\sigma^2\rho} \frac{2}{Ndr} \left\langle \sum_{i<j} [\sigma < r_{ij} \leq \sigma + dr] \right\rangle_{\nu} \quad (\text{C.16b})$$

$$= 2\pi\sigma^2\rho N g(\sigma_+) \quad (\text{C.16c})$$

où g est la fonction de distribution radiale [95, p. 155, 206].

En tenant compte du préfacteur $\sigma/3\mathcal{V}$, la pression d'excès devient donc :

$$\beta p_{\text{ex}} = \frac{\sigma}{3\mathcal{V}} 2\pi\sigma^2\rho N g(\sigma_+) \quad (\text{C.17})$$

$$= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \rho^2 g(\sigma_+) \quad (\text{C.18})$$

$$= B_2 \rho^2 g(\sigma_+). \quad (\text{C.19})$$

avec $B_2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3$ le second coefficient du viriel pour les sphères dures¹. Nous venons de montrer que la pression d'excès (équation (C.15)) est en accord avec l'équation du viriel des sphères dures [30, p. 37]. Cette pression quantifie donc les *contacts* entre les

1.

Démonstration. Le second coefficient du viriel pour une interaction de paire $u(r)$ est défini par [30, p. 81, 91] :

$$B_2[u] = 2\pi \int dr (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2. \quad (\text{C.20})$$

sphères :

$$g(\sigma_+) \text{ de l'équation (C.19)} \longleftrightarrow \left\langle \sum_{i<j} (r_{ij} = \sigma_+) \right\rangle_{\mathcal{V}} \text{ de l'équation (C.15).} \quad (\text{C.21})$$

C.2.3 Pression d'excès en milieu confiné

Afin d'obtenir la pression d'excès en milieu confiné, considérons maintenant une boîte en forme de prisme carré droit de surface \mathcal{S} et de hauteur \mathcal{H} . La fonction de partition sur les configurations (équation (C.7)) s'écrit alors :

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{\mathcal{S}^N (\mathcal{H} - \sigma)^N} \int d\vec{r}_{1:2}^N \int dz^N \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma] \quad (\text{C.22})$$

avec $\vec{r}_{1:2} = [x, y]$.

Comme nous supposons \mathcal{H} fixé, \mathcal{y} compris en isobarique ou dans l'ensemble de GIBBS, nous ne nous intéresserons qu'à la pression latérale $\beta p_{1:2, \text{ex}} = \frac{1}{\mathcal{H} Z_{\text{conf}}} \frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial \mathcal{S}}$. Le raisonnement est analogue à celui utilisé pour la pression en phase volumique (annexe C.2.1). Commençons par calculer la dérivée par rapport à la surface de la fonction de partition :

$$\frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial \mathcal{S}} = \frac{1}{(\mathcal{H} - \sigma)^N} \int d\vec{s}_{1:2}^N \int dz^N \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}} \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma] \quad (\text{C.23a})$$

$$= \frac{1}{2\mathcal{S}\sigma} \frac{1}{\mathcal{S}^N (\mathcal{H} - \sigma)^N} \int d\vec{r}_{1:2}^N \int dz^N \sum_{i<j} (\sigma^2 - z_{ij}^2) (r_{ij} = \sigma_+) \prod_{i<j} [r_{ij} > \sigma]. \quad (\text{C.23b})$$

En appliquant cette définition aux sphères dures (équation (C.6)), nous trouvons :

$$\begin{aligned} B_2 &= 2\pi \int dr (1 - e^{-\infty[r \leq \sigma]}) r^2 \\ &= 2\pi \int dr [r \leq \sigma] r^2 \\ &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3. \end{aligned}$$

□

Nous en déduisons la pression latérale d'excès en milieu confiné :

$$\beta p_{1:2,\text{ex}} = \frac{1}{2\mathcal{S}\mathcal{H}\sigma} \left\langle \sum_{i<j} (\sigma^2 - z_{ij}^2) (r_{ij} = \sigma_+) \right\rangle_{\mathcal{S},\mathcal{H}}. \quad (\text{C.24})$$

Dans la moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle_{\mathcal{S},\mathcal{H}}$ de cette expression, le préfacteur $(\sigma^2 - z_{ij}^2)$ pondère les contacts entre les sphères, cf. figure C.2. Ce poids atteint son maximum lorsque $z_{ij} = 0$ mais il s'annule quand $|z_{ij}| \rightarrow \sigma_+$.

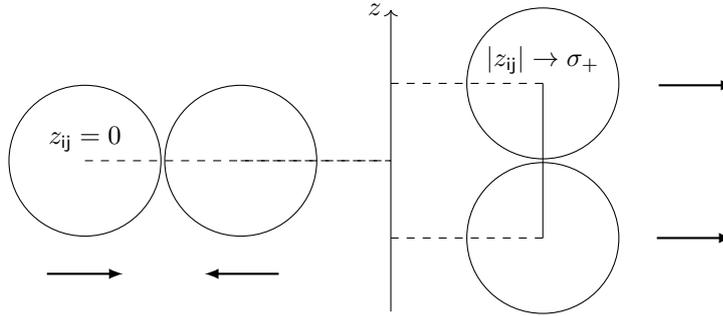


FIGURE C.2 – Configurations illustrant les deux cas extrêmes du poids $(\sigma^2 - z_{ij}^2)$ lors du calcul de la pression latérale d'excès (équation (C.24)).

C.2.4 Généralisation au mélange

Les expressions de la pression en phase volume et en milieu confiné (équations (C.15) et (C.24)) peuvent être généralisées pour un mélange de plusieurs composants. Notons ces composants α, β et une particule de α, i_α . Les pressions d'excès s'écrivent alors :

$$\beta p_{\text{ex}} = \frac{1}{3\mathcal{V}} \left\langle \sum_{\alpha,\beta} ([\alpha < \beta] + [\alpha = \beta][i_\alpha < i_\beta]) \sigma_{\alpha\beta} (r_{i_\alpha i_\beta} = \sigma_{\alpha\beta,+}) \right\rangle_{\mathcal{V}} \quad (\text{C.25a})$$

$$\beta p_{1:2,\text{ex}} = \frac{1}{2\mathcal{S}\mathcal{H}} \left\langle \sum_{\alpha,\beta} ([\alpha < \beta] + [\alpha = \beta][i_\alpha < i_\beta]) \frac{\sigma_{\alpha\beta}^2 - z_{i_\alpha i_\beta}^2}{\sigma_{\alpha\beta}} (r_{i_\alpha i_\beta} = \sigma_{\alpha\beta,+}) \right\rangle_{\mathcal{S},\mathcal{H}} \quad (\text{C.25b})$$

où les sommes parcourent tous les couples de composants α, β ainsi que leurs particules.

C.3 Testing

C.3.1 Implementation

To test the two expressions of the excess pressure (équations (C.25a) et (C.25b)), we slightly modified our homemade Monte-Carlo program written in Modern Fortran [100]². Although $g(r)$ contains precious information about the local structure of the particles [40], [41], we only need $g(\sigma_+)$ to calculate the pressure (équation (C.19)). That's why we restrict the visit of particles to neighbours using a grid/cell scheme [45] a.k.a. cell lists [40]. VisitableList works with other classes to implement this method, figure C.3. This class is aggregated with HardContact which hides under a common interface the geometry dependency. And the latter is composed with DiracDistributionPlus which approximates a shifted DIRAC distribution in two versions. The strength of this implementation is *flexibility* : any of the four combinations can be loaded at runtime [101].

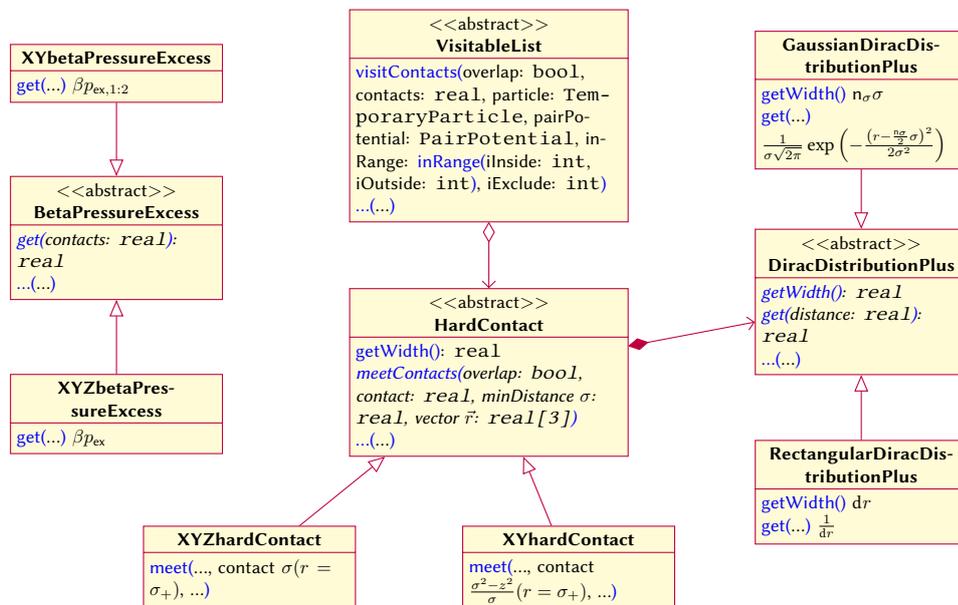


FIGURE C.3 – Class diagram

C.3.2 Results

2. We plan to publish our source code to GitHub or BitBucket under an open source licence.

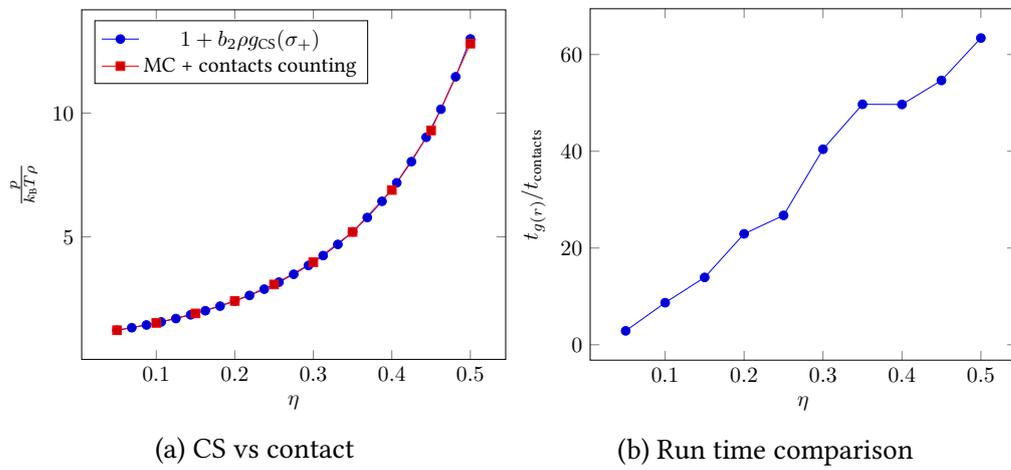


FIGURE C.4 – Comparison with the pressure equation. $g_{CS}(\sigma_+) = \frac{1-\eta/2}{(1-\eta)^3}$

Interactions dans l'espace réciproque en Monte-Carlo

La méthode des sommes d'EWALD fait intervenir un terme dans l'espace réciproque. Afin d'accélérer son calcul, il est plus judicieux d'effectuer une seule somme dans l'espace réciproque que deux sommes sur les paires de particules. Cette partie montre les formules à implémenter dans un programme de Monte-Carlo pour différents mouvements.

La correction DLC (ELC pour les dipôles) s'exprime de façon similaire dans l'espace de FOURIER. Nous donnerons aussi les formules correspondantes.

D.1 Ewald réciproque

La contribution dans l'espace réciproque d'un ensemble de dipôles de coordonnées $(\vec{x}, \vec{\mu})$ s'écrit :

$$U = \sum_{\vec{k}} w_{\alpha}(\vec{k}) |S(\vec{k})|^2 \quad (\text{D.1})$$

avec α le paramètre de convergence, le poids :

$$w_{\alpha}(\vec{k}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{k} = \vec{0} \\ \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{2\epsilon V k^2} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

et le facteur de structure :

$$S(\vec{k}) = \sum_{\vec{x}, \vec{\mu}} (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}. \quad (\text{D.3})$$

Il suffit donc de garder en mémoire $w_\alpha(\vec{k})$ et $S(\vec{k})$ puis de les parcourir dans l'espace réciproque si on veut calculer la différence d'énergies entre deux configurations. En cas d'acceptation du test de METROPOLIS (algorithme 1), une modification dans l'espace de FOURIER s'impose pour mettre à jour le facteur de structure. La mémoire occupée par $w_\alpha(\vec{k})$ et $S(\vec{k})$ peut être réduite en remarquant que $w_\alpha(\vec{k}) = w_\alpha(k)$ et $|S(-\vec{k})|^2 = |S(+\vec{k})|^2$: la moitié des vecteurs d'ondes suffisent pour parcourir $S(\vec{k})$ et le quart pour $w_\alpha(\vec{k})$. Cette symétrie permet ainsi de réduire le temps de calculs.

D.1.1 Translation

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \rightarrow (\vec{x}', \vec{\mu}') \quad (\text{D.4})$$

$$\Delta S(\vec{k}) = (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}'} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \right) \quad (\text{D.5})$$

$$\Delta U = 2 \sum_{\vec{k}} w_\alpha(\vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \quad (\text{D.6})$$

$$\left\{ \Re \left[\left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}'} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \right) S^*(\vec{k}) \right] + (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \left[1 - \Re \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \right) \right] \right\} \quad (\text{D.7})$$

D.1.2 Transmutation (Rotation)

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \rightarrow (\vec{x}, \vec{\mu}') \quad (\text{D.8})$$

$$\Delta S(\vec{k}) = \vec{k} \cdot (\vec{\mu}' - \vec{\mu}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (\text{D.9})$$

$$\Delta U = \sum_{\vec{k}} w_\alpha(\vec{k}) \vec{k} \cdot (\vec{\mu}' - \vec{\mu}) \left[2\Re \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} S^*(\vec{k}) \right) + \vec{k} \cdot (\vec{\mu}' - \vec{\mu}) \right] \quad (\text{D.10})$$

D.1.3 Ajout (+) / Suppression (-)

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \quad (\text{D.11})$$

$$\Delta S(\vec{k}) = \pm (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (\text{D.12})$$

$$\Delta U = \sum_{\vec{k}} w_\alpha(\vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \left[\pm 2\Re \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} S^*(\vec{k}) \right) + (\vec{k} \cdot \vec{\mu}) \right] \quad (\text{D.13})$$

D.1.4 Echange de positions de deux particules

$$(\vec{x}_1, \vec{\mu}_1), (\vec{x}_2, \vec{\mu}_2) \rightarrow (\vec{x}_2, \vec{\mu}_1), (\vec{x}_1, \vec{\mu}_2) \quad (\text{D.14})$$

$$\Delta S(\vec{k}) = \vec{k} \cdot (\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_2} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_1} \right) \quad (\text{D.15})$$

$$\Delta U = 2 \sum_{\vec{k}} w_{\alpha}(\vec{k}) \vec{k} \cdot (\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2) \quad (\text{D.16})$$

$$\left\{ \Re \left[\left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_2} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_1} \right) S^*(\vec{k}) \right] + \vec{k} \cdot (\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2) \left[1 - \Re \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_1} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_2} \right) \right] \right\} \quad (\text{D.17})$$

D.2 DLC

La correction DLC d'un ensemble de dipôles de coordonnées $(\vec{x}, \vec{\mu})$ s'écrit :

$$U = \sum_{\vec{k}_{1:2}} w(\vec{k}_{1:2}) \Re[S_+(\vec{k}_{1:2}) S_-^*(\vec{k}_{1:2})] \quad (\text{D.18})$$

avec le poids :

$$w(\vec{k}_{1:2}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{k}_{1:2} = \vec{0} \\ \frac{1}{2\epsilon S} \frac{1}{k_{1:2}(e^{k_{1:2}L_3} - 1)} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{D.19})$$

et les facteurs de structures

$$S_{\pm}(\vec{k}_{1:2}) = \sum_{\vec{x}, \vec{\mu}} (\pm k_{1:2} \mu_3 + i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2}) e^{\pm k_{1:2} x_3} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}}. \quad (\text{D.20})$$

La différence d'énergie entre deux configurations a la forme générale :

$$\Delta U = \sum_{\vec{k}_{1:2}} w(\vec{k}_{1:2}) \quad (\text{D.21})$$

$$\Re \left[S_+(\vec{k}_{1:2}) \Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2}) + S_-^*(\vec{k}_{1:2}) \Delta S_+(\vec{k}_{1:2}) + \Delta S_+(\vec{k}_{1:2}) \Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2}) \right]. \quad (\text{D.22})$$

D.2.1 Translation

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \rightarrow (\vec{x}', \vec{\mu}) \quad (\text{D.23})$$

$$\Delta S_{\pm}(\vec{k}_{1:2}) = (\pm k_{1:2}\mu_3 + i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2}) \quad (\text{D.24})$$

$$\left(e^{\pm k_{1:2}x'_3} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}'_{1:2}} - e^{\pm k_{1:2}x_3} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \right) \quad (\text{D.25})$$

donc :

$$\Delta S_{-}^*(\vec{k}_{1:2}) = (-k_{1:2}\mu_3 - i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2}) \quad (\text{D.26})$$

$$\left(e^{-k_{1:2}x'_3} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}'_{1:2}} - e^{-k_{1:2}x_3} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \right) \quad (\text{D.27})$$

$$\Delta S_{+}(\vec{k}_{1:2}) = (+k_{1:2}\mu_3 + i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2}) \quad (\text{D.28})$$

$$\left(e^{+k_{1:2}x'_3} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}'_{1:2}} - e^{+k_{1:2}x_3} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \right) \quad (\text{D.29})$$

$$\Delta S_{+}(\vec{k}_{1:2})\Delta S_{-}^*(\vec{k}_{1:2}) = \left[-(k_{1:2}\mu_3)^2 + (\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2})^2 - 2ik_{1:2}\mu_3\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2} \right] \quad (\text{D.30})$$

$$\left(2 - e^{+k_{1:2}x'_3} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}'_{1:2}} e^{-k_{1:2}x_3} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} - e^{-k_{1:2}x'_3} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}'_{1:2}} e^{+k_{1:2}x_3} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \right) \quad (\text{D.31})$$

D.2.2 Transmutation (Rotation)

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \rightarrow (\vec{x}, \vec{\mu}') \quad (\text{D.32})$$

$$\Delta S_{\pm}(\vec{k}_{1:2}) = \left[\pm k_{1:2}(\mu'_3 - \mu_3) + i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}'_{1:2} - \vec{\mu}_{1:2}) \right] e^{\pm k_{1:2}x_3} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \quad (\text{D.33})$$

donc :

$$\Delta S_{-}^*(\vec{k}_{1:2}) = \left[-k_{1:2}(\mu'_3 - \mu_3) - i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}'_{1:2} - \vec{\mu}_{1:2}) \right] e^{-k_{1:2}x_3} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \quad (\text{D.34})$$

$$\Delta S_{+}(\vec{k}_{1:2}) = \left[+k_{1:2}(\mu'_3 - \mu_3) + i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}'_{1:2} - \vec{\mu}_{1:2}) \right] e^{+k_{1:2}x_3} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \quad (\text{D.35})$$

$$\Re[\Delta S_{+}(\vec{k}_{1:2})\Delta S_{-}^*(\vec{k}_{1:2})] = -[k_{1:2}(\mu'_3 - \mu_3)]^2 + [\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}'_{1:2} - \vec{\mu}_{1:2})]^2 \quad (\text{D.36})$$

D.2.3 Ajout (+) / Suppression (-)

$$(\vec{x}, \vec{\mu}) \quad (\text{D.37})$$

$$\Delta S_{\pm}(\vec{k}_{1:2}) = \pm(\pm k_{1:2}\mu_3 + i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2}) e^{\pm k_{1:2}x_3} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}}. \quad (\text{D.38})$$

donc :

$$\Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2}) = \pm(-k_{1:2}\mu_3 - i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2})e^{-k_{1:2}x_3}e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \quad (\text{D.39})$$

$$\Delta S_+(\vec{k}_{1:2}) = \pm(+k_{1:2}\mu_3 + i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2})e^{+k_{1:2}x_3}e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1:2}} \quad (\text{D.40})$$

$$\Re[\Delta S_+(\vec{k}_{1:2})\Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2})] = -(k_{1:2}\mu_3)^2 + (\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{\mu}_{1:2})^2 \quad (\text{D.41})$$

D.2.4 Echange de positions de deux particules

$$(\vec{x}_1, \vec{\mu}_1), (\vec{x}_2, \vec{\mu}_2) \rightarrow (\vec{x}_2, \vec{\mu}_1), (\vec{x}_1, \vec{\mu}_2) \quad (\text{D.42})$$

$$\Delta S_{\pm}(\vec{k}_{1:2}) = \left[\pm k_{1:2}(\mu_{1,3} - \mu_{2,3}) + i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}_{1,1:2} - \vec{\mu}_{2,1:2}) \right] \quad (\text{D.43})$$

$$\left(e^{\pm k_{1:2}x_{2,3}} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{2,1:2}} - e^{\pm k_{1:2}x_{1,3}} e^{i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1,1:2}} \right) \quad (\text{D.44})$$

donc :

$$\Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2}) = \left[-k_{1:2}(\mu_{1,3} - \mu_{2,3}) - i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}_{1,1:2} - \vec{\mu}_{2,1:2}) \right] \quad (\text{D.45})$$

$$\left(e^{-k_{1:2}x_{2,3}} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{2,1:2}} - e^{-k_{1:2}x_{1,3}} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1,1:2}} \right) \quad (\text{D.46})$$

$$\Delta S_+(\vec{k}_{1:2}) = \left[+k_{1:2}(\mu_{1,3} - \mu_{2,3}) + i\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}_{1,1:2} - \vec{\mu}_{2,1:2}) \right] \quad (\text{D.47})$$

$$\left(e^{+k_{1:2}x_{2,3}} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{2,1:2}} - e^{+k_{1:2}x_{1,3}} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1,1:2}} \right) \quad (\text{D.48})$$

$$\Delta S_+(\vec{k}_{1:2})\Delta S_-^*(\vec{k}_{1:2}) = \left\{ -[k_{1:2}(\mu_{1,3} - \mu_{2,3})]^2 + [\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}_{1,1:2} - \vec{\mu}_{2,1:2})]^2 - \right. \quad (\text{D.49})$$

$$\left. 2ik_{1:2}(\mu_{1,3} - \mu_{2,3})\vec{k}_{1:2} \cdot (\vec{\mu}_{1,1:2} - \vec{\mu}_{2,1:2}) \right\} \left\{ 2 - \right. \quad (\text{D.50})$$

$$\left. e^{+k_{1:2}x_{2,3}} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{2,1:2}} e^{-k_{1:2}x_{1,3}} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1,1:2}} \right. \quad (\text{D.51})$$

$$\left. e^{+k_{1:2}x_{1,3}} e^{+i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{1,1:2}} e^{-k_{1:2}x_{2,3}} e^{-i\vec{k}_{1:2} \cdot \vec{x}_{2,1:2}} \right\} \quad (\text{D.52})$$

Simulation Monte-Carlo de physique des liquides : application de principes de programmation orientée objet

Une simulation Monte-Carlo en physique des liquides comporte schématiquement trois étapes : 1. initialisation du système, 2. itérations des mouvements (i.e. algorithmes de METROPOLIS), 3. calcul des observables. Certains détails peuvent cependant varier comme la géométrie (e.g. phase volumique ou milieu confiné), l'ensemble thermodynamique (e.g. canonique, grand-canonique ou isobarique) et les interactions à courte ou longue portée (e.g. sphères dures ou molles, dipolaires ou apolaires).

Ce contraste entre un squelette stable et des détails variables peut être source de difficultés pour l'implémentation. Le paradigme orienté objet, notamment en Fortran moderne [100], propose une solution à ce problème. Si nous respectons certains principes de ce paradigme, nous verrons l'émergence de patrons de conception (*design patterns*) dans l'architecture du code [101]. Ces patrons de conception devront alors garantir la flexibilité et la robustesse du logiciel dans une certaine limite. Tout comme les autres paradigmes de programmation, la notion d'*interface* sera fondamentale. C'est elle qui indiquera le comportement d'un objet et permettra ainsi d'effectuer des changements locaux.

La programmation orientée objet présente cependant plusieurs écueils. C'est pourquoi la conception en amont doit être sérieusement étudiée afin d'éviter au maximum les problèmes lors de l'implémentation.

Nous présentons dans cet annexe les diagrammes de classes UML du logiciel plmc. Nous indiquerons l'emplacement des fichiers sources lorsque cela s'avérera utile. Nous adopterons les notations suivante :

- $\text{Type} [: , \dots , :]$ représente un tableau de Type . En particulier, un tableau 2D symétrique sera notée $\text{Type} [: , :]_{\text{sym}}$: seuls les éléments supérieurs ou

inférieurs à la diagonale seront pertinents.

- Parmi les arguments de `ClassA : : construct(...)`, les symboles \diamond `object : ClassB` et \blacklozenge `object : ClassB` dénoteront respectivement l'agrégation et la composition. Ils serviront parfois à alléger les diagrammes.

E.1 Noyau

E.1.1 Éléments en communs

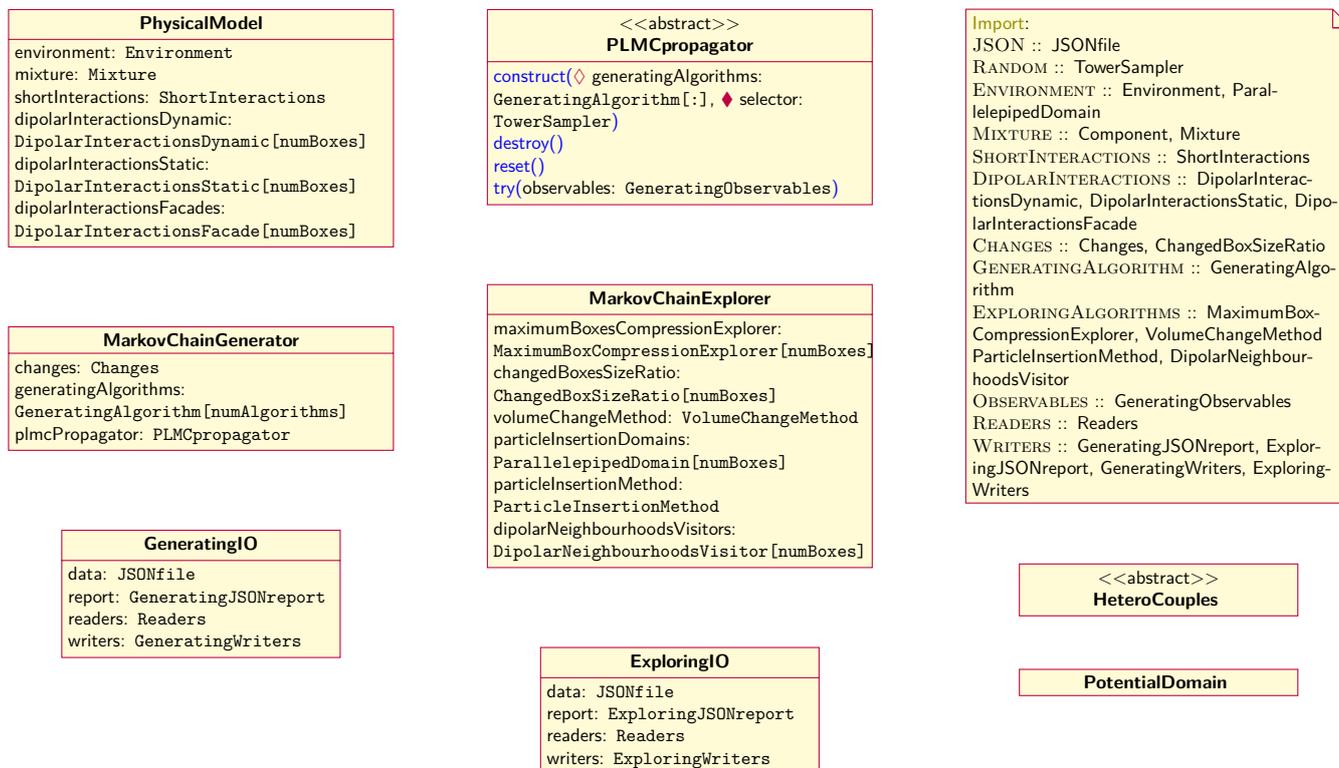


FIGURE E.1 – COMMON : Nous définissons dans cet espace les principales structures de haut niveau ainsi que le propagateur (PLMCpropagator).

E.1.2 Éléments en communs & générateur de nombre aléatoire

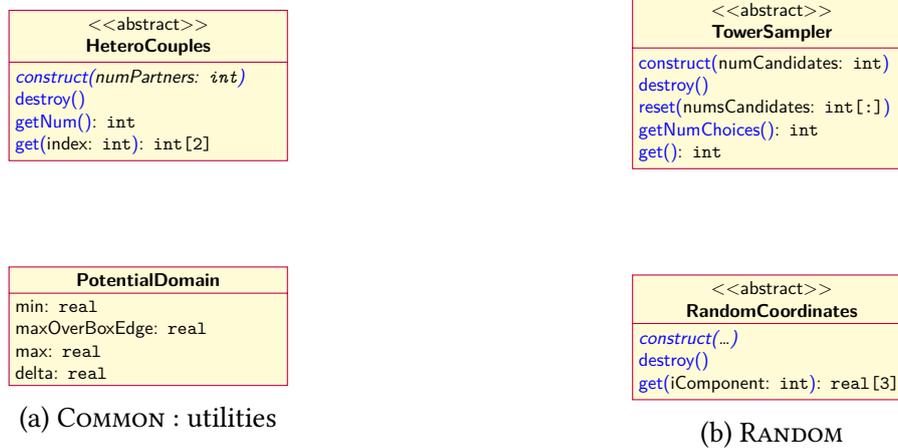


FIGURE E.2 – Common utilities & Random : Cet espace contient des éléments bas niveaux qui serviront dans différents contextes. HeteroCouples sera utile pour définir des couples de composants pour certains mouvements, e.g. figure E.9 : BoxParticlesSwap. TowerSampler servira à échantillonner une distribution discrète [45, p. 33].

E.2 Modèle physique

E.2.1 Environnement

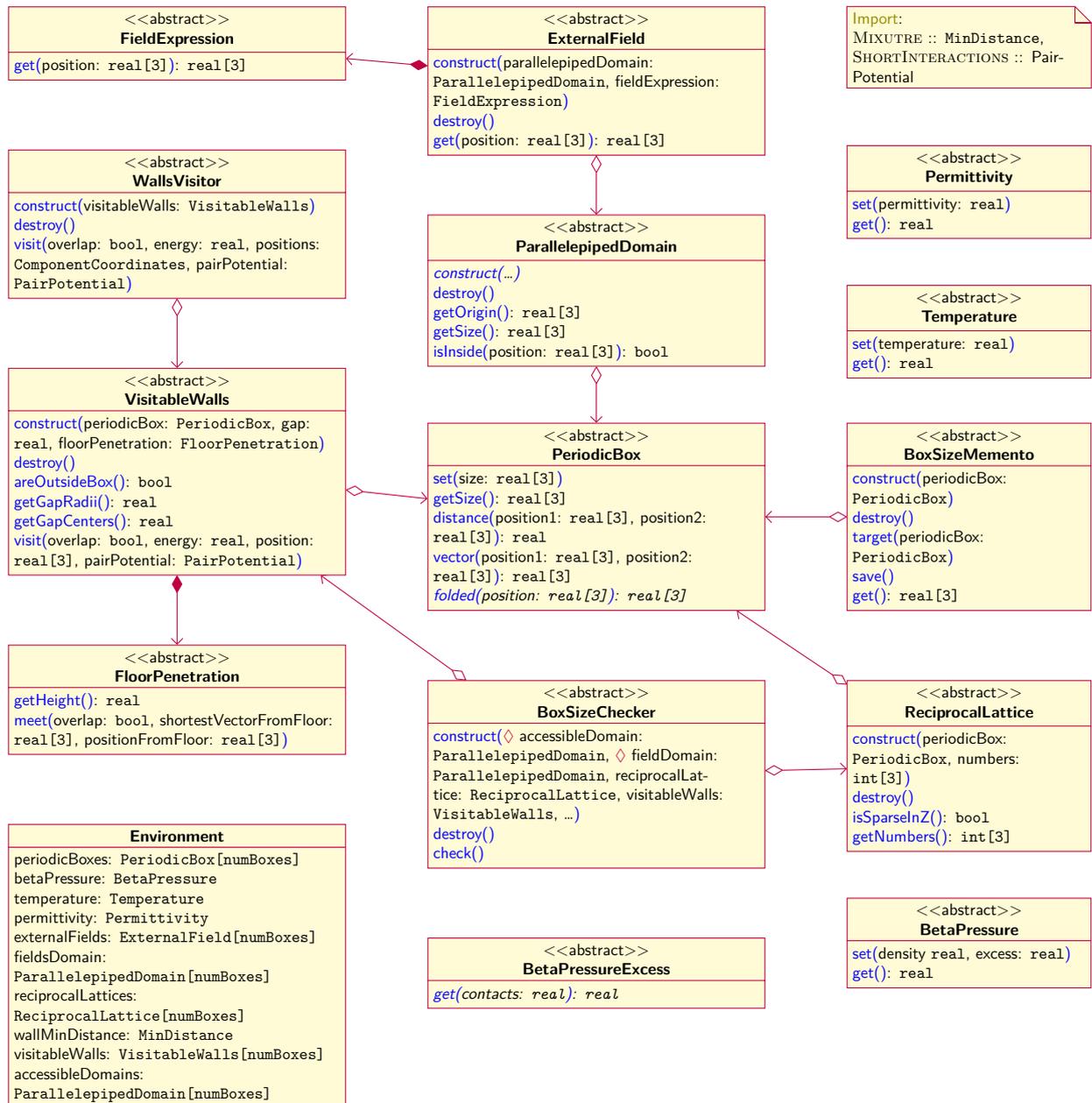


FIGURE E.3 – ENVIRONNEMENT : Cet espace contient des éléments capitaux pour la simulation comme la taille de la boîte, les conditions aux limites periodiques, la présence ou l’absence de murs, la définition du champ extérieur, la valeur de la température et celle de la pression.

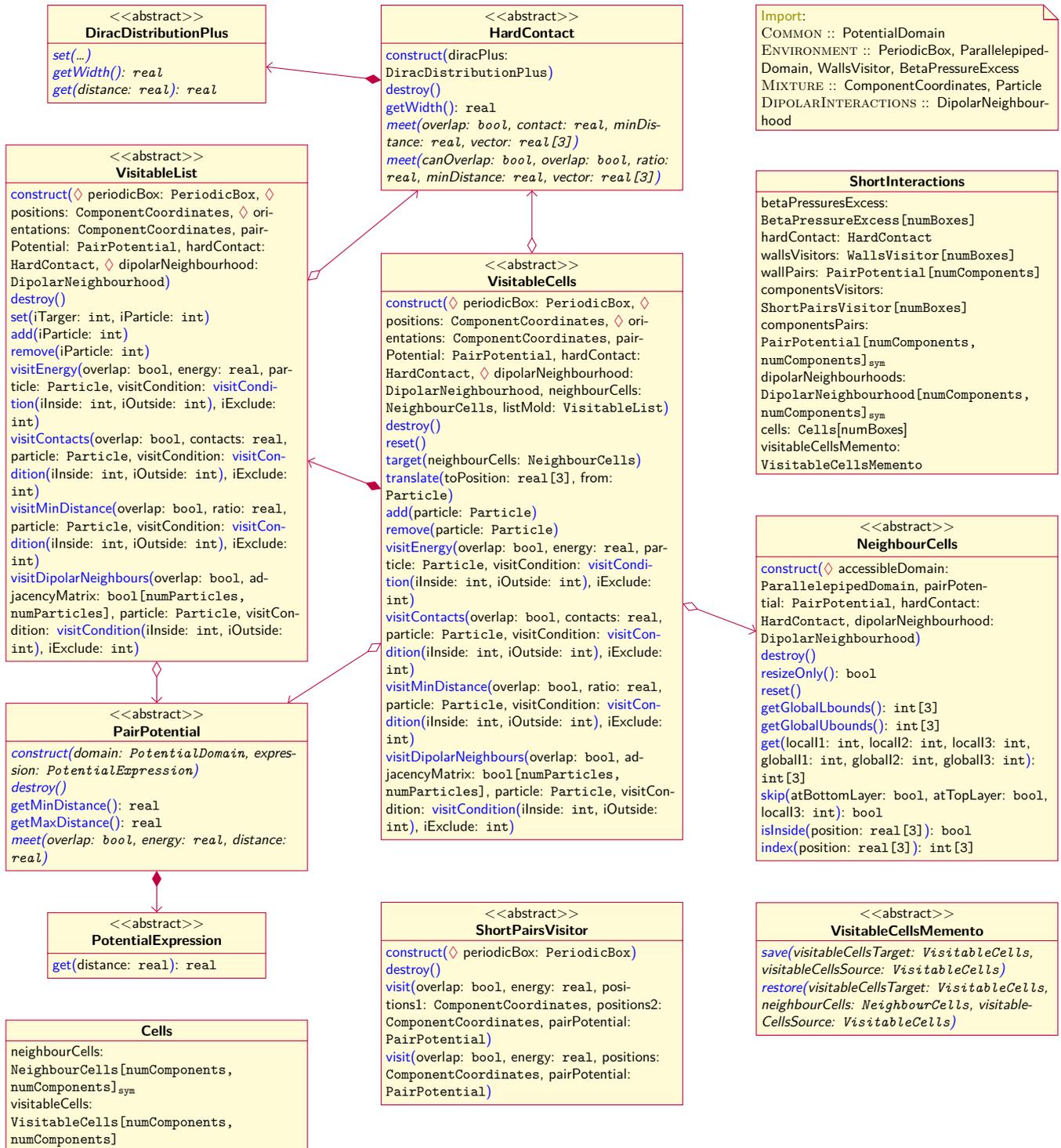


FIGURE E.5 – SHORT INTERACTIONS : Les éléments concernant les interactions à courte portée sont définis dans cet espace. Notons en particulier la place centrale de VisitableCells dans l’implémentation des tables des voisins [40, p. 550], [45, p. 119].

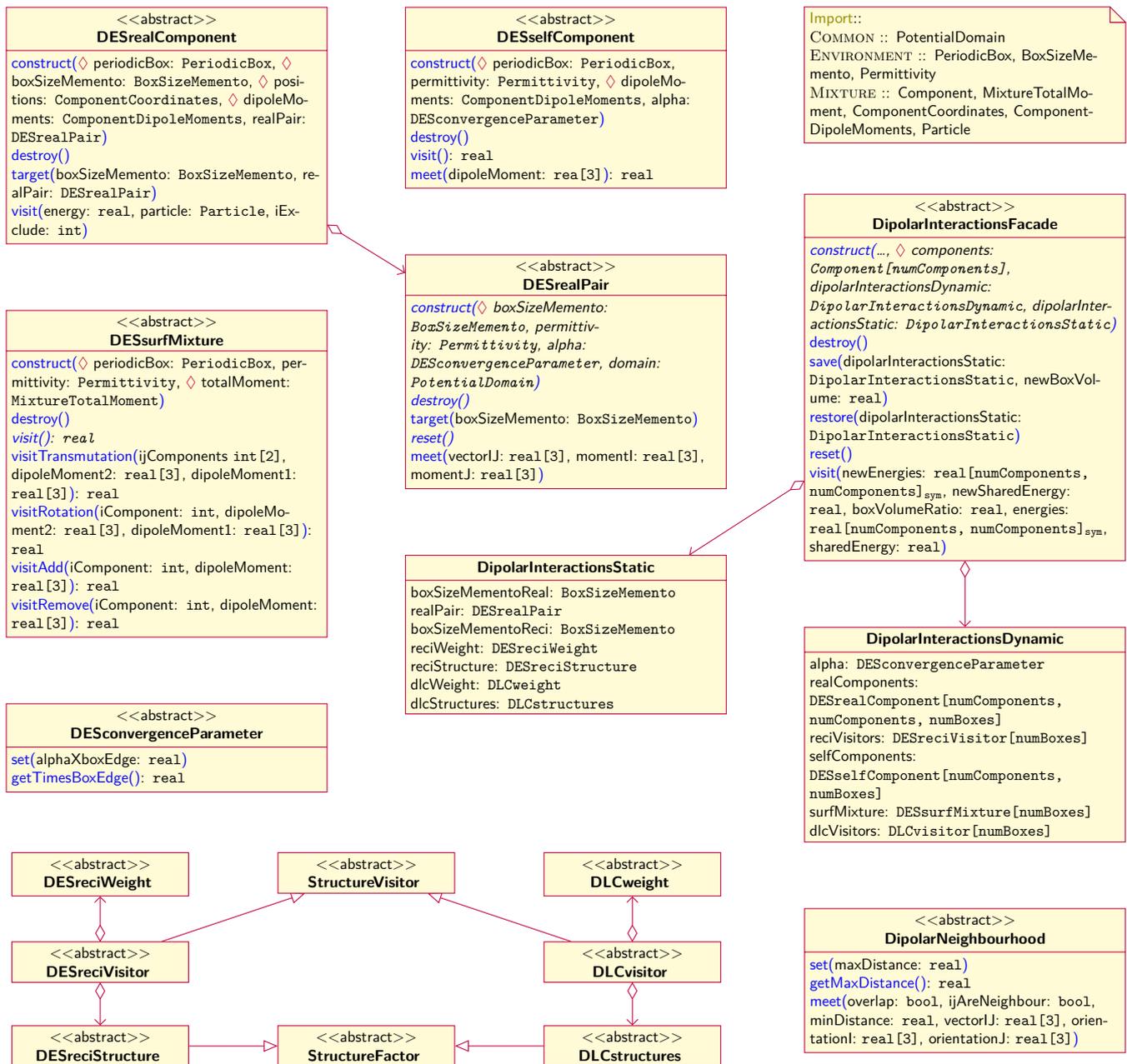


FIGURE E.6 – DIPOLAR INTERACTIONS : Les interactions dipolaires sont traitées par la méthode des sommes d’EWALD (section 2.5). Les détails des classes dans l’espace de FOURIER sont donnés dans la prochaine figure.

- DESrealComponent¹ et DESrealPair² implémentent l’équation (2.65).
- DESreciVisitor³ implémente l’équation (2.75).
- DESreciWeight⁴ implémente $w_\alpha(\vec{k})$ de l’équation (2.76).
- DESreciStructure⁵ implémente l’équation (2.77).
- SphericalDESsurfMixture, qui hérite de DESsurfMixture⁶, implémente l’équation (2.78).
- DESselfComponent⁷ implémente l’équation (2.82).

1. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/des_real/classes_des_real_component.f90

2. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/des_real/classes_des_real_pair.f90

3. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/des_reciprocal/classes_des_reciprocal_visitor.f90

4. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/des_reciprocal/classes_des_reciprocal_weight.f90

5. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/des_reciprocal/classes_des_reciprocal_structure.f90

6. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/classes_des_surf_mixture.f90

7. cf. plmc : modules/dipolar_interactions/classes_des_self_component.f90

- ScalableDipolarInteractionsFacade, qui hérite de DipolarInteractionsFacade⁸, possède la méthode `visit()` qui implémente l'équation (2.84).
- DipolarNeighbourhood⁹ implémente la définition d'une arête entre dipôles voisins (cf. sous-section 3.3.1).

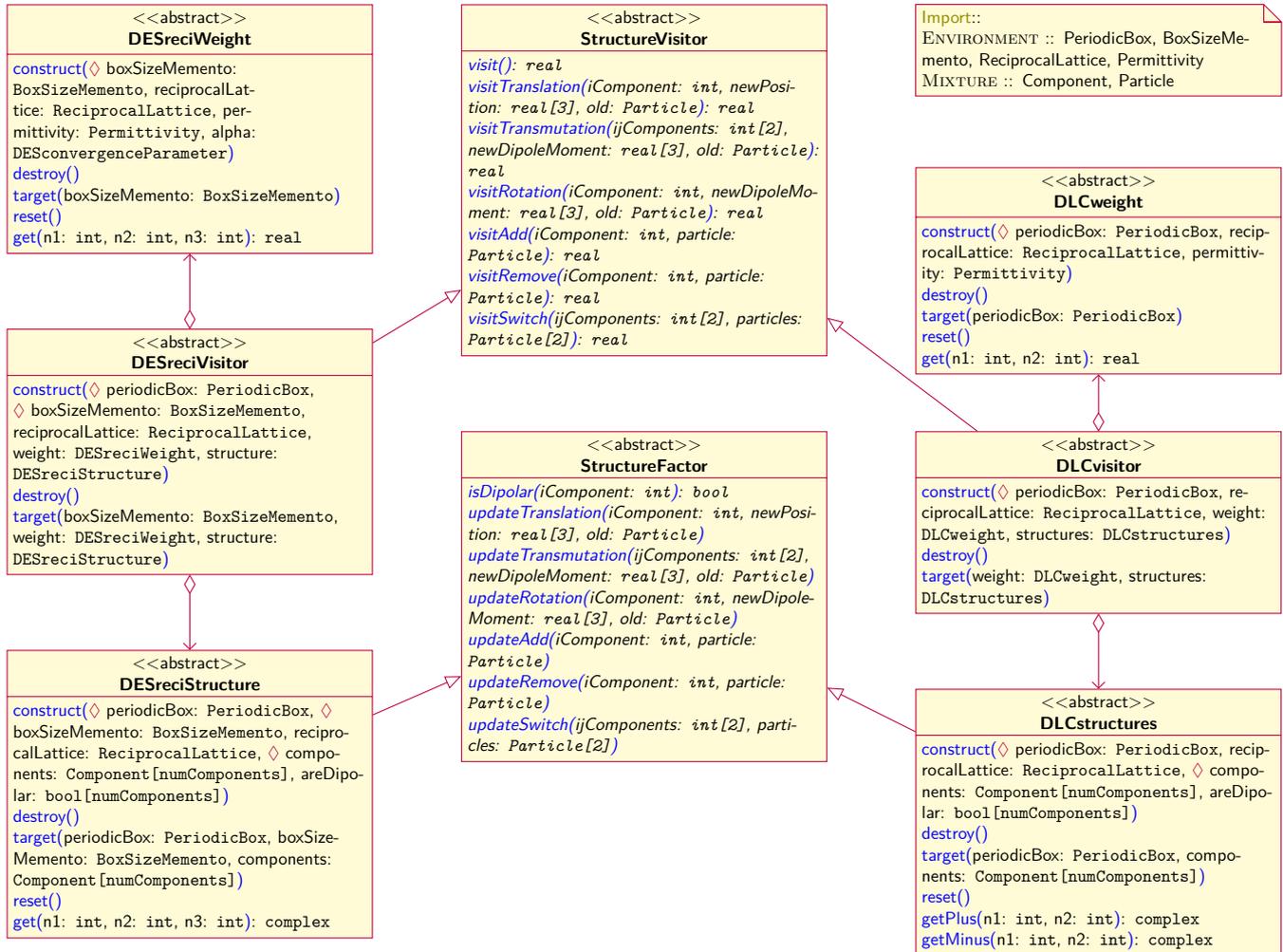


FIGURE E.7 – DIPOLAR INTERACTIONS : Détails du diagramme sur les interactions dipolaires dans l'espace de FOURIER. La correction en milieu confiné est donnée dans [59], [60].

8. cf. `plmc:modules/dipolar_interactions/classes_dipolar_interactions_facade.f90`

9. cf. `plmc:modules/dipolar_interactions/classes_dipolar_neighbourhood.f90`

E.3.2 Algorithmes générateurs

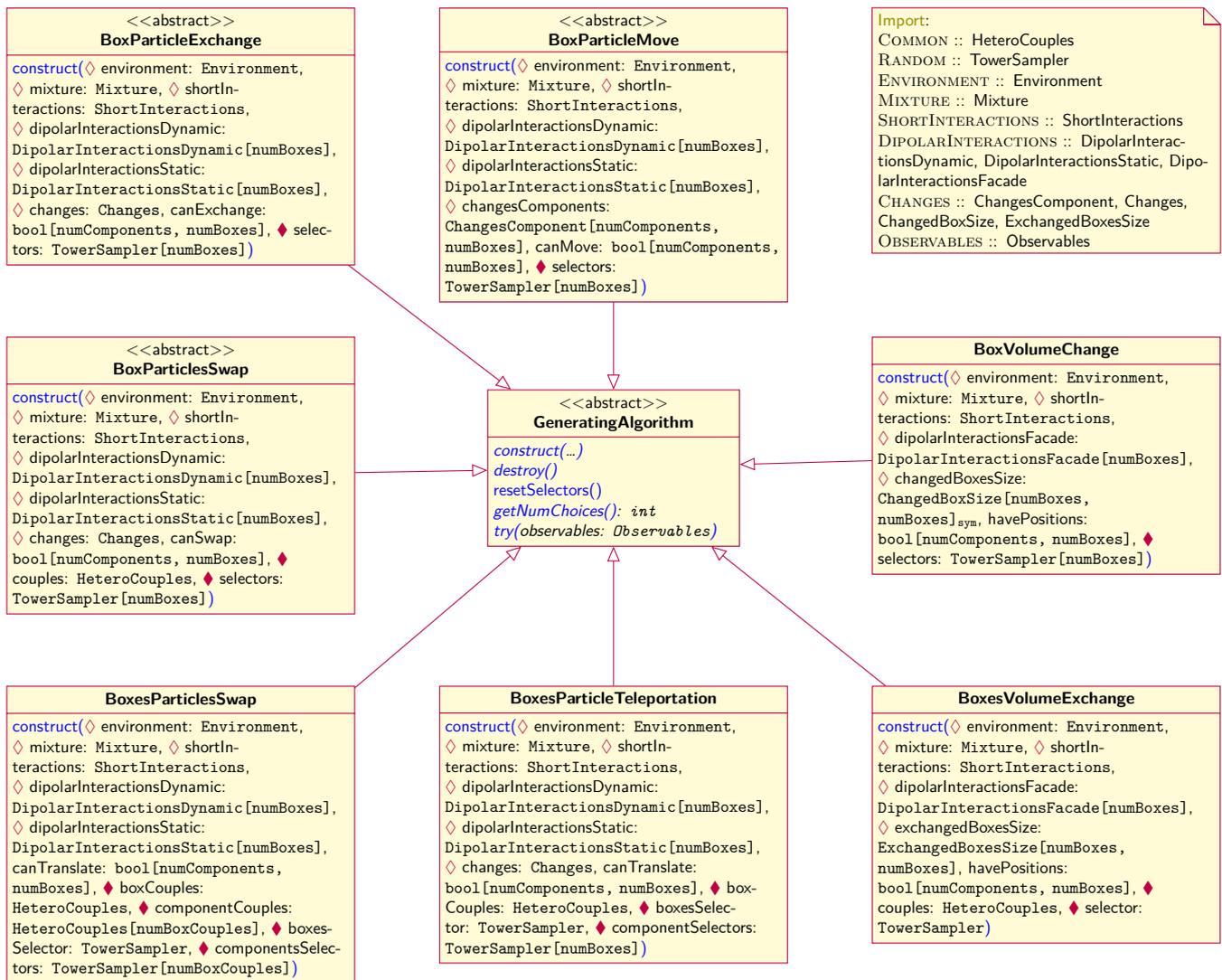


FIGURE E.9 – GENERATING ALGORITHMS : Les algorithmes de METROPOLIS définis dans cet espace constituent le cœur du logiciel pour simuler les ensembles canonique, grand-canonique, isobarique et de GIBBS (GEMC) [40, p. 112, 115, 126, 201] [46], [48].

- `metropolis_algorithm()`¹⁰ implémente l’algorithme 1. Il est appelé par tous les algorithmes de METROPOLIS lors de `GeneratingAlgorithm :: try()`.
- `BoxParticleTranslation` et `BoxParticleRotation` héritent de `BoxParticleMove`¹¹ (équation (2.9)).
- `BoxParticleAdd` et `BoxParticleRemove` héritent de `BoxParticleExchange`¹² (équation (2.14)).
- `BoxParticlesSwitch` (équation (2.12)) et `BoxParticlesTransmutation` (équation (2.15)) héritent de `BoxParticlesSwap`¹³.
- `BoxVolumeChange`¹⁴ implémente l’équation (2.18).
- `BoxesParticleTeleportation`¹⁵ implémente l’équation (2.22).
- `BoxesVolumeExchange`¹⁶ implémente l’équation (2.23).

10. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/procedures_metropolis_algorithm.f90`

11. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_box_particle_move.f90`

12. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_box_particle_exchange.f90`

13. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_box_particles_swap.f90`

14. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_box_volume_change.f90`

15. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_boxes_particle_teleportation.f90`

16. cf. `plmc : modules/generating_algorithms/classes_boxes_volume_exchange.f90`

- BoxesParticlesSwap¹⁷ implémente l'équation (2.24).

E.4 Explorateurs de la chaîne de MARKOV

E.4.1 Algorithmes explorateurs

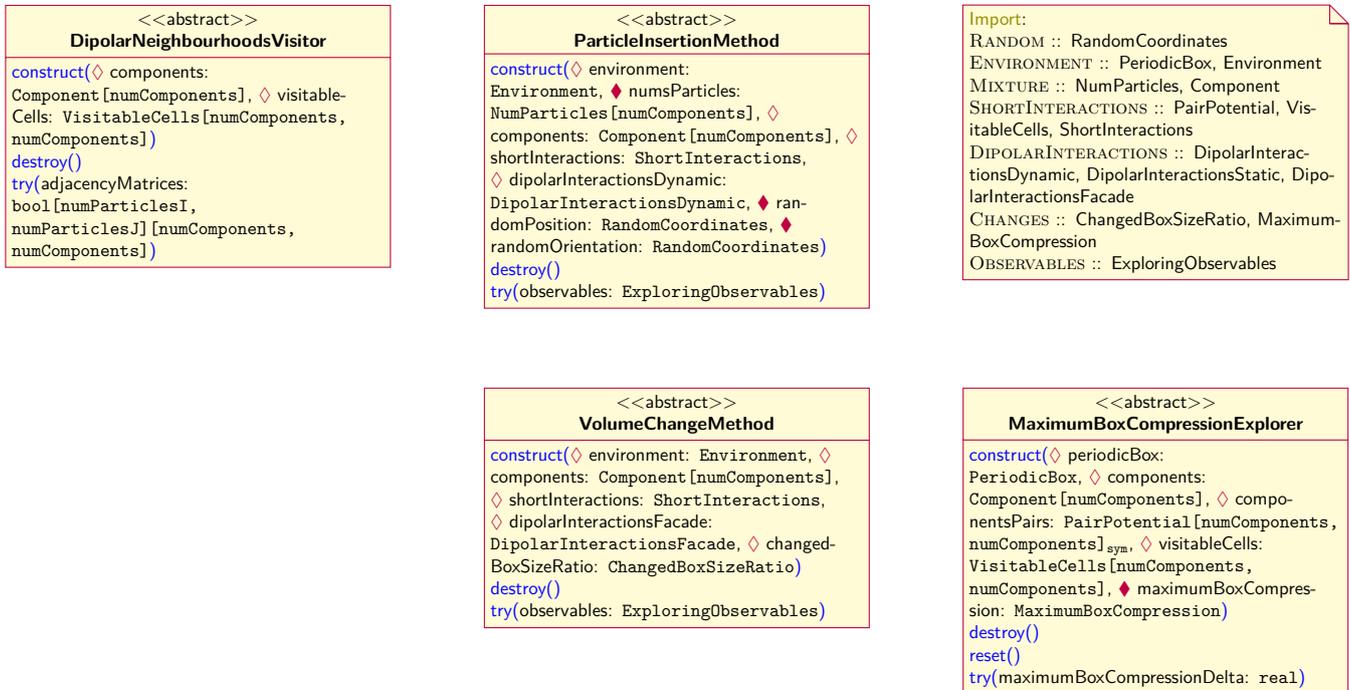


FIGURE E.10 – EXPLORING ALGORITHMS : Une fois les configurations générées avec le bon poids statistiques, les algorithmes définies ici revisitent ces configurations afin de calculer des observables comme le potentiel chimique (ParticleInsertionMethod alias méthode de WIDOM) [40, p. 173].

- ParticleInsertionMethod¹⁸ implémente l'équation (2.16).
- VolumeChangeMethod¹⁹ implémente le second terme de l'équation (2.21).
- La détection de *clusters* de dipôles implémentée dans DipolarNeighbourhoodsVisitor²⁰ s'appuie sur [69]. Ces *clusters* sont discutés au chapitre 3.

17. cf. plmc : modules/generating_algorithms/classes_boxes_particles_swap.f90

18. cf. plmc : modules/exploring_algorithms/classes_particle_insertion_method.f90

19. cf. plmc : modules/exploring_algorithms/classes_volume_change_method.f90

20. cf. plmc : modules/exploring_algorithms/classes_dipolar_neighbourhoods_visitor.f90

E.5 Observables

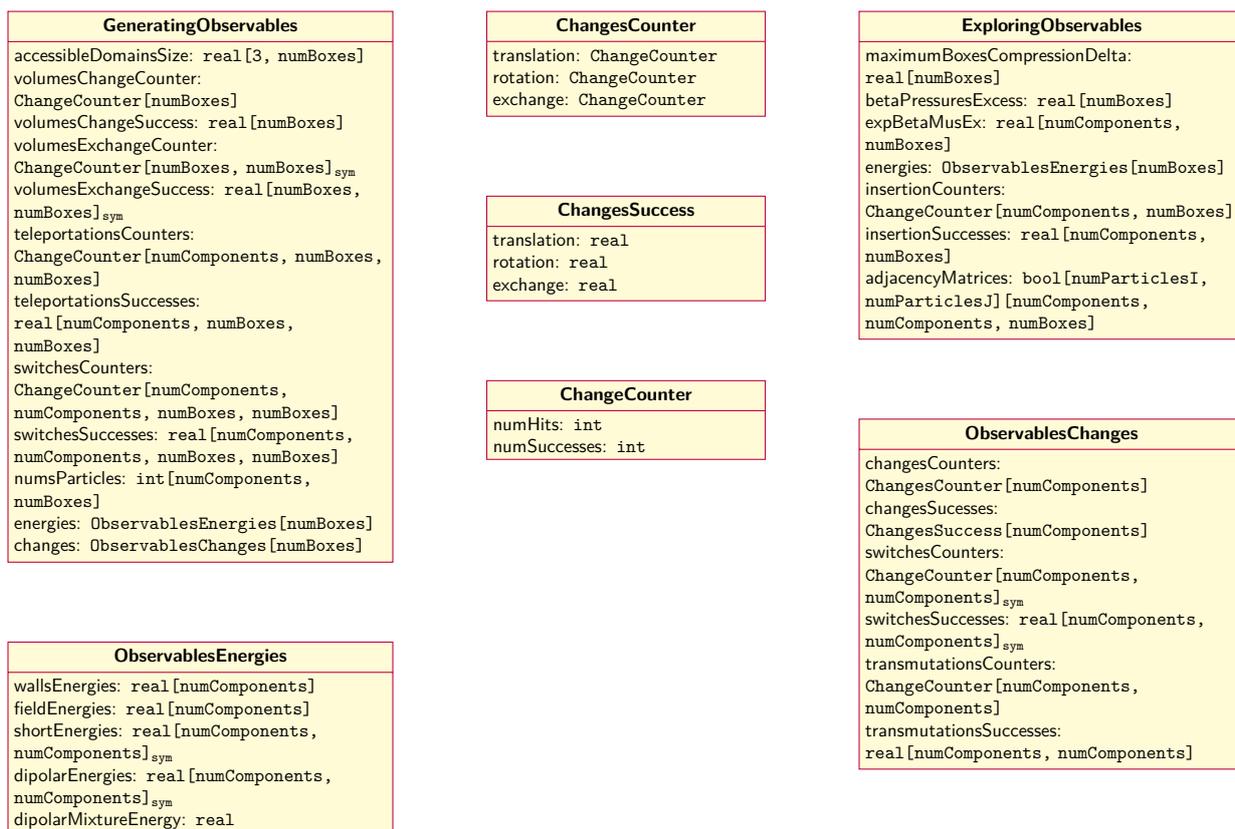


FIGURE E.11 – OBSERVABLES : Nous rassemblons ici les observables qui semblent les plus pertinents.

E.6 Entrées / Sorties

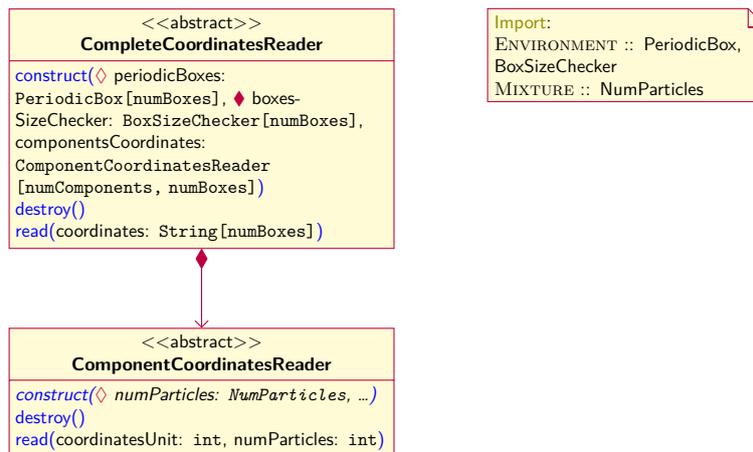


FIGURE E.12 – READERS

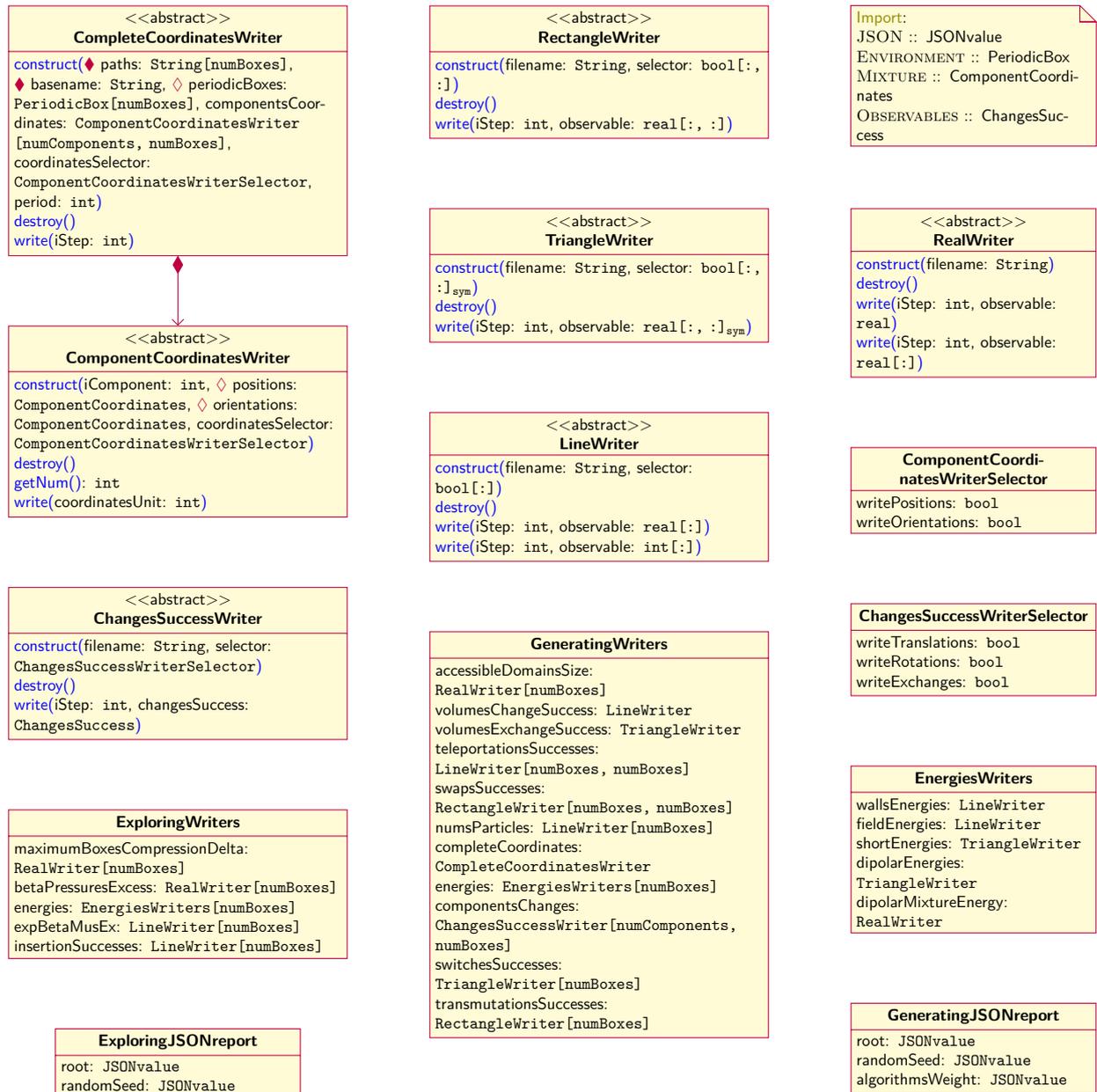


FIGURE E.13 – WRITERS

Annexe **F**

Article publié dans Molecular Physics

RESEARCH ARTICLE

Effect of an external field on the structure and the phase transitions of a confined mixture of neutral and dipolar hard spheres

S. Chung, J.G. Malherbe* and S. Amokrane

Physique des Liquides et Milieux Complexes, Université Paris-Est (Créteil), Faculté des Sciences et Technologie, Créteil Cedex, France

(Received 30 October 2014; accepted 26 January 2015)

We study by Monte Carlo simulation the model of a binary mixture of neutral and dipolar hard spheres confined between two widely separated planar walls and subjected to a uniform external field. The goal is to investigate the structural response and the phase transitions of a fluid of hard-sphere-like colloids dispersed in a low-permittivity solvent under the combined effect of geometrical confinement and applied field. In a wide slab, the direction of the field, either normal or perpendicular to the walls, remains one of the most important factors that govern the response of the mixture: in normal field, a wide variety of structural effects are evidenced, including partial wetting or drying of the wall; in parallel field, phase separation is favoured with a specific population of the region close to the wall and a clear separation of the two species. These results suggest possible means to modulate the response of the confined fluid for specific needs.

Keywords: dipolar interactions; external field; confinement; simulation; colloids

1. Introduction

The structure and the phase behaviour of confined fluid mixtures are determined by several factors, such as the confinement geometry, composition, various interactions, etc. Understanding their precise role is important both in practice and for fundamental reasons. This justifies the continued interest devoted to their study (see for e.g. [1,2] and, for recent work, [3–5] and references therein). One of the most influential ones is the geometrical confinement, since it induces phenomena, such as layering, capillary condensation, etc., with no equivalent in the bulk – see for e.g. [6–8]. Long-range fields also affect the behaviour of mixtures comprising charged or polar particles [9,10] due to the modification of the potential energy in the region where the field is applied. With colloids, combining field effects with tunable interactions opens up the possibility to elaborate materials with switchable properties [11]. More generally, the phase diagram of mixtures is known to be complex, already in the bulk (see for instance [12] for a general discussion and [13–15] for simple models), especially with dipolar interactions (see for instance Refs [16–21]). It becomes even more complicated in confinement. Progress in this domain is thus pragmatic and proceeds through the accumulation of observations in specific situations. Stimulated by the promising combination of confinement/external field/tunable interactions, we thus investigated by Monte Carlo (MC) simulation, some aspects of the field effects on a simple model mixture of hard-sphere (HS)-like colloids confined in a slit pore. In particular, we have shown in

[22,23] that an external field can produce a jump in the adsorption of the minority component from a bulk mixture at a state point close to the demixing transition. This potentially useful phenomenon referred to as (field-induced) population inversion near bulk instability (PINBI) leaves the bulk fluid unaffected, in contrast with the density-induced one [24,25]. The connection of this phenomenon with the phase transitions in the bulk and in the confined fluid were later discussed [26] using Gibbs ensemble (GEMC) simulations. The main point here is that the sensitive control of the state of the confined fluid by an external field associated with the PINBI effect was observed in the situation of high confinement (a pore width of a few particle diameters) and widely different concentrations of the two species in the bulk. However, these conditions are not the standard ones in usual confinement situations. They also make difficult, even at the qualitative level, the prediction of the competition between geometric confinement, long-range interactions, as with dipoles, and short-range ones, as the steric interaction for HS-like colloids.

With the experience gained in these studies, we consider in this work the complementary situation of a wide pore and similar concentration of the two components in the bulk fluid. This situation is closer to that of a fluid mixture near a single wall. It emphasises the role of one confining wall with respect to the behaviour in the bulk since the interference between the effects of the two walls is less important than for a narrow pore. Now, taking similar concentrations of the two species, as this often happens in actual mixtures,

*Corresponding author. Email: malherbe@univ-paris12.fr

allows a more symmetric treatment of the two components than in the PINBI studies.

Rather than attempting to simulate a specific system, we will consider here a generic model with the minimal ingredients required for a field effect, namely a binary mixture of neutral and dipolar hard spheres (DHS). We will also select some typical values for the physical parameters with a view to describing some generic effects that might be relevant to experiment in general conditions. This should be useful at least in the framework of colloids, for which details at the molecular level are usually irrelevant.

This paper is organised as follows: in Section 2, we present the model and detail the simulation methods used to study it in the bulk and in confinement. In Section 3, coexistence curves in the bulk (Section 3.1) and in the slab (Section 3.2) will be given at zero field. When the field is normal to the walls (Section 3.3), its effect will be illustrated on the density profiles and other structural quantities. When it is applied in the parallel direction (Section 3.4), the discussion will be focussed on the phase transitions since its most immediate effect is then to induce demixing. The main results are summarised in the conclusion (Section 4).

2. Model and simulation techniques

2.1. Model

In order to allow the coupling with an external field, the mixture should comprise charged and/or polar particles. In the context of colloids, however, the simulation of mixtures with free charges faces the difficulty of the size asymmetry between the colloids and the free ions whose number becomes prohibitive. Therefore, we consider here only dipolar particles to allow the desired field effect. This should be appropriate to ferrocolloids or electrically polarisable colloidal particles, dispersed in a low permittivity solvent. The model considered is then a binary mixture of neutral HS (label 1) and DHS (label 2) of equal diameter σ , with a non-additive diameter $\sigma_{12} = \sigma(1 + \delta)$. A positive non-additivity of the core diameters is introduced in order to make the interactions between unlike species unfavourable to the mixing at zero field. It is indeed when the mixture is close to the demixing instability that its behaviour is most easily affected at low field strength (this is not an essential feature of the model and a repulsive Yukawa tail has similar effects as the non-additivity [23,26]). In addition to the HS interaction, species 2 interact through the dipolar potential

$$U_{\text{dip}}^{ij} = \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (1)$$

due to a point dipole $\boldsymbol{\mu}$ at their centre. To study the effect of confinement, we took the simple model of two parallel hard-walls modelling a slit pore of width H . Due to the hard-core interaction with the walls, the centres of the particles of both species can move within the interval $[\sigma/2,$

$H - \sigma/2]$. The state of the mixture will be specified by the total reduced density $\rho = (N_1 + N_2)\sigma^3/V$ and the dipolar concentration $x_2 = N_2/(N_1 + N_2)$. An external field, either normal $\mathbf{E}_\perp = E \mathbf{u}_z$ or parallel $\mathbf{E}_\parallel = E \mathbf{u}_x$ to the walls, is applied to the confined fluid. The reduced field strength is given by $E^* = E(\sigma^3/\mu)$ and the reduced temperature by $T^* = k_B T \sigma^3/\mu^2$ (T is the temperature and k_B Boltzmann's constant). This minimal model already has six parameters: $\rho, x_2, \delta, E^*, T^*, H$. Investigating by simulation the full parameters space would thus be costly. Since we do not aim at describing a specific experimental situation, we selected some parameters values that are practically convenient while being realistic. In order to simulate the effect of a single wall, we took $H = 20\sigma$. This avoids in most cases the interference between the effects of the two walls. Accordingly, we will use the designation 'slab' instead of pore whenever possible. For the reduced temperature, we took $T^* = 1/4$. For this value and $E^* = 1$, a potential energy of $k_B T$ (at $T = 300$ K) in a field $E = 3.9 \times 10^{-3}$ V/ μm would correspond, for a particle diameter $\sigma = 1 \mu\text{m}$, to a dipole moment $\mu = 1.3 \times 10^6$ D. This should be appropriate to a colloidal dispersion in an organic solvent (with permittivity $\epsilon \approx 10\epsilon_0$) [27], for example. We also considered an equimolar mixture ($x_2 = 0.5$), for a symmetric treatment of the two components. The quantities which were varied are the field (in strength and direction) and the density, for a fixed values of the non-additivity. Since the latter is introduced in order to favour bulk instability at zero field, its effect on coexistence will be shown with three values typical of HS-like colloids.

2.2. Simulation of the bulk fluid

To study the demixing transition for the bulk fluid, we performed standard Gibbs MC simulation in the (N_1, N_2, V_T, T) ensemble [28]. N_1 and N_2 are the numbers of neutral and DHS, respectively; and $V_T = V_A + V_B$ is the total volume of the two phases simulated in two separate cubic boxes A and B with periodic boundary conditions in each direction. The boxes exchange particles and volume (the box sizes L_A and L_B change during the simulation [28]). The dipolar energy of the periodic system is evaluated by Ewald sums with conducting boundary conditions [29] with the same parameters as in our previous work [22,23]. Note that a clever rewriting of the reciprocal part of the Ewald sum nicely alleviates the computational burden of this part (see for example [30] for details).

The control variables are the reduced total density $\rho_1^b = (N_1 + N_2)\sigma^3/V_T$, the overall composition $x_2^b = N_2/(N_1 + N_2)$, and the temperature kept fixed to $T^* = 0.25$. To study coexistence at a given ρ_1^b , we started the simulations with box sizes $L_A = L_B = 16\sigma$. This allows a significant number of the minority species even when the mixture is demixed. In all cases, we took $N_1 = N_2$ particles (typically $N_1 = 1000$ to 2000), a choice appropriate to

the moderately asymmetric coexistence curves considered here. Each MC cycle consisted of $5N_T$ particle exchanges, N_T particle translation moves, N_2 rotation moves and 1 volume exchange. The type of move was chosen at random. We performed typically 10, 000 equilibration cycles between 30,000 and 65,000 accumulation cycles for critical conditions. At such a low temperature ($T^* = 0.25$) or high dipole moment, dipoles exchange becomes difficult but remains feasible enough to achieve efficient sampling. In the most difficult cases, we also used the identity change proposed by Blair and Patey [17].

When the mixture demixes, we measure the mean total density in each box: $\rho_A^b = \left(\frac{(N_1^A + N_2^A)\sigma^3}{V_A}\right)$ and its mean composition in species i : $x_i^b = \left(\frac{N_i^A}{N_1^A + N_2^A}\right)$ (and same for box B). Note that near the critical demixing point the phases exchange between the two boxes. The equilibrium is then determined from the composition histograms.

2.3. Simulation of the confined fluid

The fluid is now confined in a slab of width H . To avoid the complication due to image forces, we assume continuity of the dielectric constant at the wall boundary. Since this excludes the case of conducting walls, the applied field \mathbf{E} is assumed to be generated by some external device, say parallel plates, far away from the walls. To take into account the confinement, one has to modify the Ewald summation. This has been done as in our previous studies [22,23], following the method proposed by Yeh and Berkovitz [31] (see also [32]). We also used the electrostatic layer correction [33,34] that does indeed significantly reduce the computation time: it becomes about eight times smaller, without significant modification of the results. This is due to the fact that the correction allows to reduce the gap between replicas in the direction normal to the walls. We checked that in our cases, $\gamma = 2$ does not change the Markov chain with respect to $\gamma = 10$ for hundreds of simulation time steps.

To ensure the slab-slab equilibrium, the GEMC simulation must be conducted as shown in [35], the volume exchange being replaced by surface exchange. Simulations are thus performed with two slabs of fixed width H , fixed total surface $S_A + S_B$, with $S_{A,B} = L_{A,B}^2$ and fixed total number of particles. In the corresponding (N_1, N_2, V_T, T) Gibbs ensemble, $V_T = (S_A + S_B)(H - \sigma)$ is the volume accessible to the particles centres, that is $\sigma/2$ away from the walls. We thus kept the same control parameters as for the coexistence in the bulk: $\rho_T^s = (N_1 + N_2)\sigma^3 / V_T$. A superscript s will be used to distinguish the slab from the bulk. ρ_T^s is the overall density in the slab (for the inhomogeneous fluid) and should not be confused with the density of a bulk fluid with which the confined fluid would be in equilibrium, in the case of an open pore. Note that as with the bulk equilibrium, the system formed by the two boxes in the GEMC simulation is considered in the canonical ensemble.

As in the bulk, the mean total density in box A for the phase-separated-confined fluid is $\rho_A^s = \left(\frac{(N_1^A + N_2^A)\sigma^3}{V_A}\right)$ and its mean composition in species i is $x_i^s = \left(\frac{N_i^A}{N_1^A + N_2^A}\right)$ (and same for box B).

For $H = 20\sigma$, we start the simulations with boxes of equal sizes with $L_A = L_B = 20\sigma$. Besides these points that are specific to the confinement geometry, the dynamics of the simulation (number of cycles, etc.) was the same as in the simulation of the bulk phase. Thanks to the optimisations done in our code, we were able to run simulations with up to 4000 dipoles in a reasonable time. This permits to simulate phase coexistence even when one phase is very dilute in dipoles. Note that finite size effects may become significant when approaching the critical point but locating it precisely was not our goal here. As recalled previously, our goal is to investigate in some detail the effect of confinement and external field on the structural quantities. The latter are more conveniently computed in the canonical ensemble. When the total concentration and composition correspond to a demixed state, we first obtain the coexistence state points with a GEMC simulation and then perform canonical simulations for each coexisting phase separately. We took the same simulations parameters as in the GEMC run but only one box of fixed volume and numbers of particles corresponding to the equilibrium density and composition is considered.

One simulation run produces structural quantities of the two species, in particular the local densities given by $\rho_i(z) = \langle N_i(z) \rangle \sigma^3 / S \delta z$, where δz is a bin size in the direction normal to the walls and $N(z)$ the number of particles in the volume $S \delta z$ (since $N(z)$ has been sampled at close enough positions, continuous $\rho_i(z)$ curves will be shown rather than the usual discrete data points). In order to study lateral correlations, we defined a pair distribution function

$$g(z, \rho) = \frac{\langle N^{\text{pair}}(z, \rho) \rangle S}{\langle N(z) \rangle^2 2\pi \rho \delta \rho},$$

where $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ is the lateral distance, and $\delta \rho$ the lateral bin width. $N^{\text{pair}}(z, \rho)$ is the number of pairs with separation ρ at the distance z and $\langle N(z) \rangle$ the average number of particles in the volume $S \Delta z$ at the distance z . Here we took $\Delta z = \sigma/4$. The orientation of the dipoles will be discussed from the local order parameter $Q_{zz}(z)$, the local polarisation $P_1(z)$ and the local field $\mathbf{E}^{\text{loc}}(z)$

- $Q_{zz}(z) = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N(z)} (3\mu_{i,z}^2 / \mu_i^2 - 1) / 2}{N(z)} \right\rangle$
- $P_1(z) = \left\langle \frac{1}{N(z)} \left| \sum_{i=1}^{N(z)} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{d}) \right| \right\rangle$, where \mathbf{d} is the eigenvector associated with the highest eigenvalue of the ordering matrix $\mathbf{Q} = \frac{3}{2N} \sum_{i=1}^N |\boldsymbol{\mu}_i\rangle \langle \boldsymbol{\mu}_i| - \frac{1}{2} \mathbf{I}$
- $\mathbf{E}^{\text{loc}}(z) = \mathbf{E}^{\text{dip}}(z) + \mathbf{E}$.

We also checked the formation of particles clusters (especially the dipolar ones) as follows: one dipolar particle is

connected to its neighbour if their centres are closer than the first minimum of the pair distribution function and if their interaction energy is negative. This definition corresponds to nearby dipoles, that are nearly aligned head to tail (see [36] for details and [37] for implementation).

3. Results and discussion

3.1. Bulk phase diagram

Before discussing the general situation that combines geometrical confinement and external field, it is useful to have, as a reference, a situation in which these effects are absent, namely a bulk mixture with no applied field. We recall here that the closeness to the demixing instability is required to have efficient field effects (with low magnitude of the field). This is the reason of the non-additivity feature in the model. We thus illustrate in Figure 1, the destabilising role of this non-additivity which shows bulk fluid–fluid demixing lines in the ρ – x_2 plane. As δ increases, the critical density shifts to lower values: $\rho_T^b \approx 0.22$ for $\delta = 0.2$ to $\rho_T^b \approx 0.65$ for $\delta = 0.01$. For $\delta = 0.05$, the critical density is $\rho_T^b \approx 0.41$. Since the purpose here is not a systematic study of the effect of the non-additivity, we will take $\delta = 0.05$ in the following. With this value, the effect of an external field on the mixture can be illustrated with a convenient number of particles (mostly for the dipolar species). Now, it should be representative of some physical situations, say for sterically stabilised colloids. For example, in a mixture of 1 μm -sized particles, $\delta = 0.05$ will correspond to a difference of 0.05 μm in the core diameter of unlike species. This should be possible for not too compact stabilising surface layers (see for example [27]). Note also that we took $T^* = 0.25$ to have stronger dipolar effects than with the value $T^* = 1$ used in our previous studies. The point here is that a mixture with say $\rho^* = 0.4$ and similar concentrations of the particles

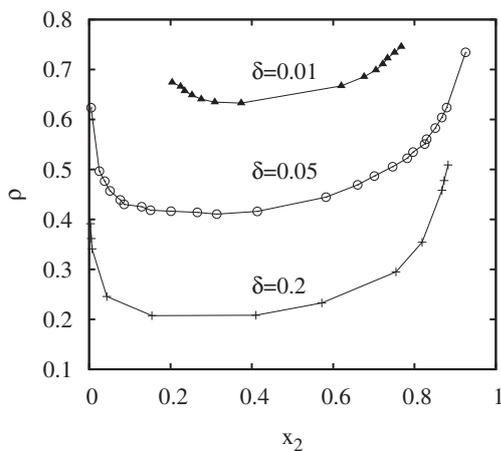


Figure 1. Bulk coexistence curves in the total density–dipoles concentration plane and different values of the non-additivity parameter δ .

(here $x_2 = 0.5$) would be homogeneous for $\delta = 0.05$, but close to demixing. Having this reference in mind, we shall progressively introduce the different situations allowed by this model, starting from the simplest to the more complex one, with respect to phase stability: confinement without field, confinement and normal field, confinement and parallel field. The effect of the field on the bulk mixture is also interesting per se (see [17] for example), but as mentioned in the introduction, the idea here is to apply the field only on the confined fluid so as to leave unaffected the state of the fluid far away from the region on confinement (for a confined fluid in contact with a reservoir).

3.2. Fluid confined in a wide slab at zero field

3.2.1. Demixing lines

In Figure 2, we show the demixing lines of the fluid confined in a wide slab of width $H = 20\sigma$ with the same parameters as in the bulk case (Figure 1 above for $\delta = 0.05$, $T^* = 0.25$). In comparison with the latter, we observe that the confinement induces two different effects

- (1) It stabilises the mixture, as seen in previous studies [23,26,38]: the critical density shifts from $\rho_T^b \approx 0.41$ to $\rho_T^s \approx 0.48$ (recall that the latter is the overall density of the inhomogeneous fluid).
- (2) It increases the asymmetry of the coexistence curve: the composition of the dipoles-rich phase seems to saturate to $x_2 \approx 85\%$, while it is quickly around 1% in the dipoles-poor one.

As we wish to study later the influence of the external field on a confined fluid that is close to the instability, it is useful to know first how the fluid behaves in its vicinity, at zero field. To this end, three total densities (crosses in

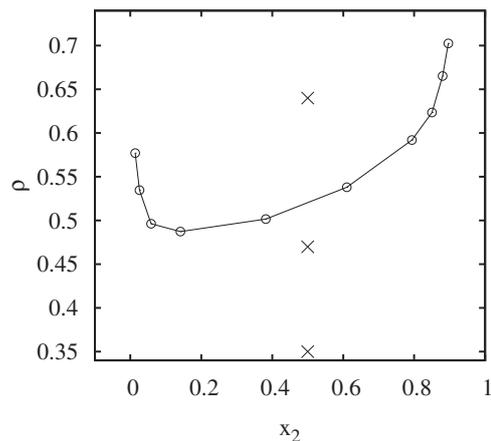


Figure 2. Coexistence curve in a slab of width $H = 20\sigma$ in the (ρ, x_2) plane at $T^* = 0.25$ and no applied field. Circles: coexistence points (the line is a guide to the eye). Crosses: state points to be studied later at non-zero field.

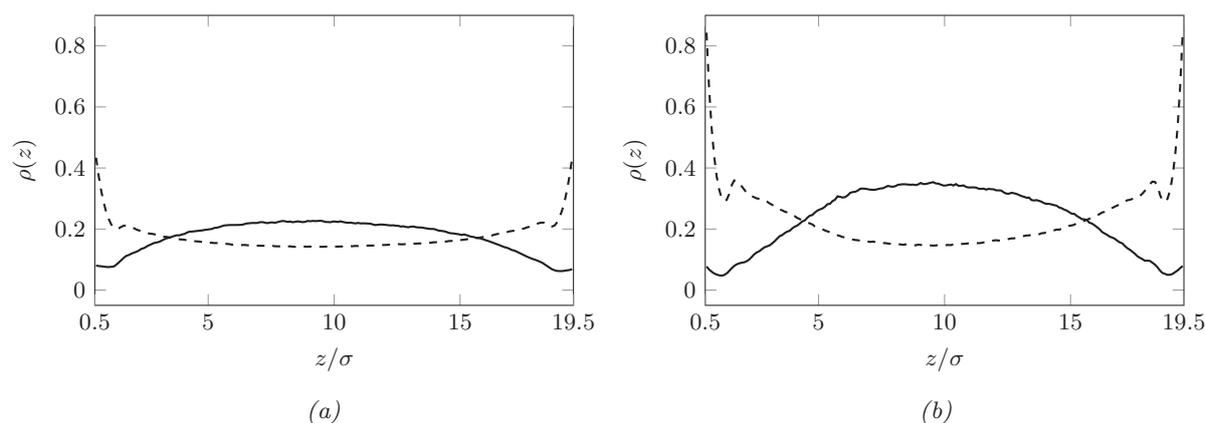


Figure 3. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E^* = 0$. (a) $\rho_T^s = 0.35$. (b) $\rho_T^s = 0.47$.

Figure 2) are considered, the other parameters of the model being fixed: a low-density one ($\rho_T^s = 0.35$) far enough from the demixing point, a medium-density one closer to it ($\rho_T^s = 0.47$) and a high-density one ($\rho_T^s = 0.64$) at which the mixture separates into a dipoles-rich phase and a dipoles-poor one. Note that the situation considered here is that of a closed pore, modelled by a slab with periodic boundary conditions in the x, y direction. The overall density as well as its composition – here $x_2 = 0.5$ – are fixed, in contrast with the situation of the open pore considered in the PINBI studies [22,23,26]. These three situations are discussed below.

3.2.2. Density profiles

For $\rho_T^s = 0.35$, one has a stable mixed phase of dipoles and HS. Figure 3(a) shows that the dipoles stay away from the wall, which is wetted by the HS. Accordingly, the densities of the two species are different in the bulk-like region, although one has $x_2 = 0.5$ (recall that the fixed quantity is the overall density). This behaviour, not observed at higher

temperature, but present even for the pure dipolar fluids (see for example figure 9 in [39]), is likely to be due to favourable attractive contributions to the electrostatic interactions in the region away from the walls. This seems to be corroborated by the distribution of the clusters size shown in Figure 4. The size of a cluster is defined here from the number N_2^c of DHS which belong to the cluster (to compare different distributions $w(s)$, we use the size per number of particles $s = N_2^c/N_2$). $w(s)$ takes significant value essentially for small sizes ($s \leq 0.05$) and large ones ($s \approx 0.94$). Even though the majority of clusters are small, ($\int_{\text{small}} w(s) ds = 0.98$, Figure 4(a)), we do observe big transient clusters gathering about 94% of the dipoles (Figure 4(b)). Hence, the formation of large clusters may explain the drying phenomenon observed in the density profile.

We also studied the mean orientation from the local polarisation $P_1(z)$. In the bulk-like region, we found $P_1(z) \approx 0.2$ which means that the dipoles have no preferential orientation. We tentatively attribute this to the fact that the clusters are formed of dipolar ‘loops’ rather than of elongated

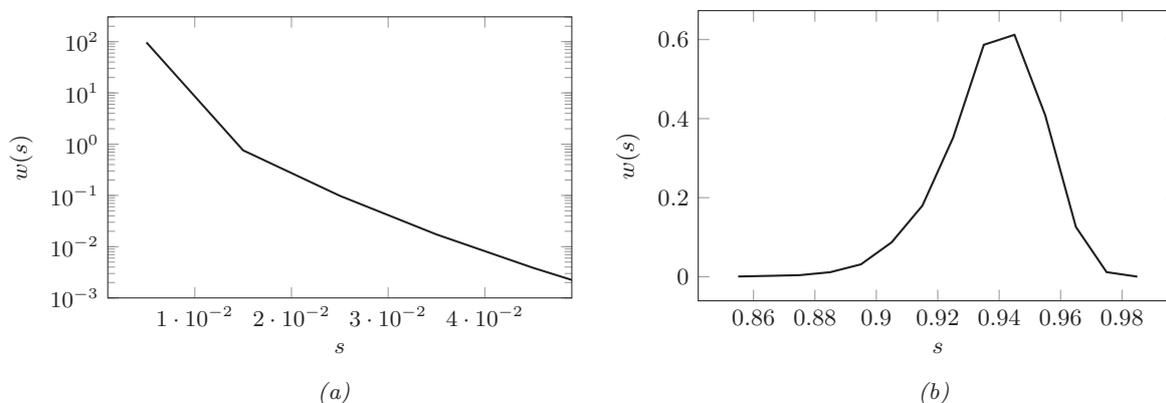


Figure 4. Probability density $w(s)$ for a cluster to have a size s . The distribution has a gap between (a) ‘small’ clusters and (b) ‘big’ clusters. The parameters are $E^* = 0$ and $\rho_T^s = 0.35$.

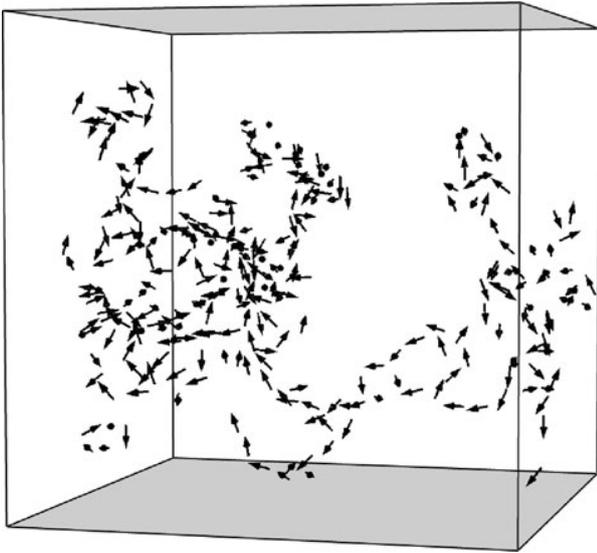


Figure 5. Dipolar configuration (arrows) in a big cluster (final MC step). The HS and small clusters are not shown for clarity. The shaded areas represent the walls. The parameters are $E^* = 0$ and $\rho_T^s = 0.35$.

chains. Figure 5 shows a snapshot of the biggest cluster in the final configuration. Ring-like structures are visible but they are harder to distinguish than those discussed in the literature on quasi 2D one-component systems [40].

For $\rho_T^s = 0.47$, the fluid is in a state close to the demixing line. In this condition, a slight asymmetry of the density profiles with respect to the two walls can be observed even after very long runs – see Figure 3(b). Furthermore, a dense phase of dipoles with few HS appears far from the wall. The mixture can remain stable at a higher density than in the bulk through the formation of highly dissimilar density profiles. However, due to the closeness to demixing it is difficult to obtain the actually geometrically symmetric profiles that should exist before demixing.

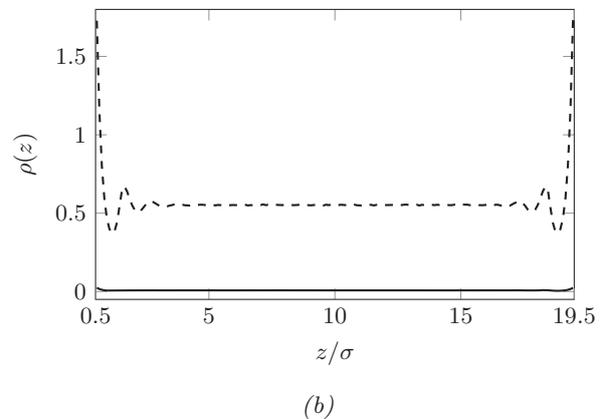
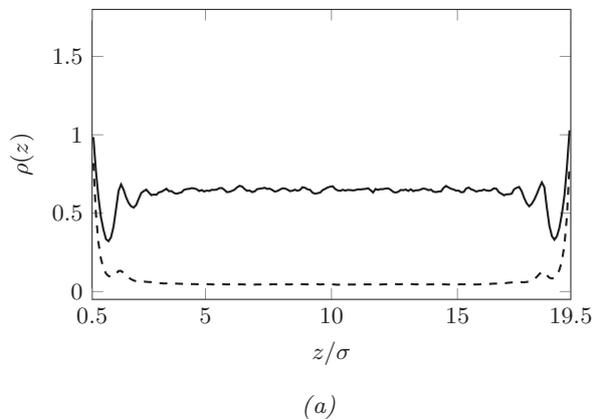


Figure 6. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E^* = 0$ and $\rho_T^s = 0.64$ after phase separation. (a) Dipole-rich phase. (b) Dipole-poor phase.

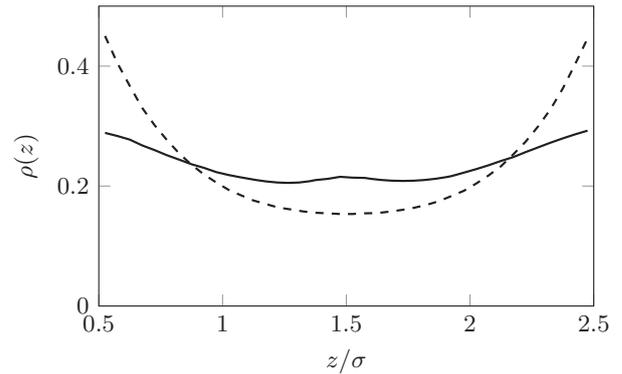


Figure 7. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E^* = 0$ and $\rho_T^s = 0.47$ for $H = 3\sigma$.

For $\rho_T^s = 0.64$ now, the mixture separates in two phases (Figure 6). In the dipoles-rich phase, the dipoles now wet the wall (essentially one layer), presumably because of the packing effects at this density. A non-negligible density of the HS is however observed near the wall, and in the bulk, probably due the fact that the packing effects still dominate in comparison with the repulsion by the dipoles due to the non-additivity. This contrasts with the dipole-poor phase which is nearly empty of dipoles. To summarise these observations, the only controllable parameter in the case of confinement with no field – the overall density – leads here to two well-separated situations: before phase separation, the dipoles do not wet the wall. In the phase-separated mixture, they become the majority species near the wall. Presumably, this surface segregation could be enhanced by a stronger repulsion between the dipoles and the HS (here through a higher value of δ).

Note however that these trends are relative to the situation of a wide pore. As an illustration of the diversity of the possible scenarios, we show in Figure 7 the density profiles in a narrow pore for a medium density. The strong

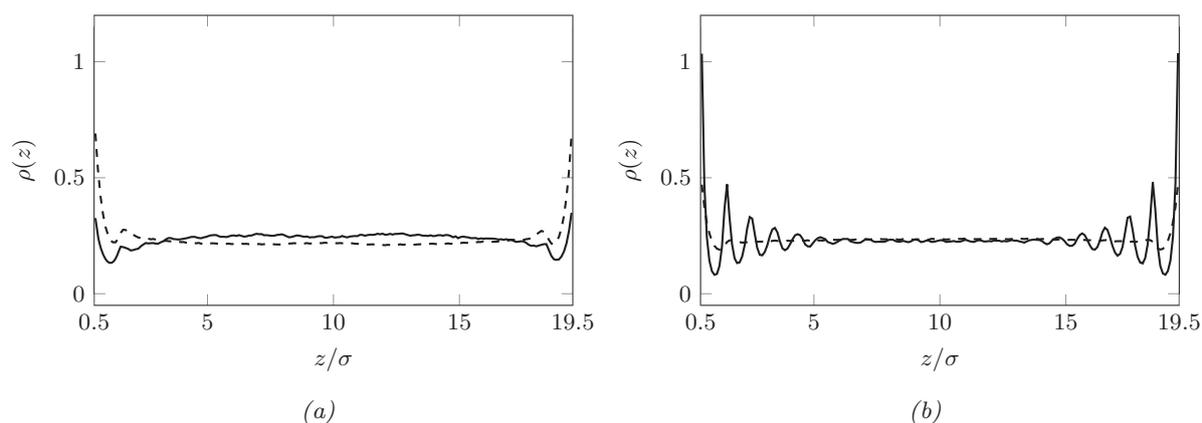


Figure 8. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $\rho_T^s = 0.47$. (a) $E_{\perp}^* = 1$. (b) $E_{\perp}^* = 5$.

confinement softens the phenomenon observed in the wide slab, since the dipoles are now also present at the walls.

3.3. Fluid confined in a wide slab with a normal field

Different studies have shown that the first effect of a normal field is the formation of chains with finite length in the direction perpendicular to the walls (see for example [41,42] for recent work). This favours the stability of the mixture. Even at the relatively weak field strength $E^* = 1$, for example, the density $\rho_T^s = 0.64$ at which the mixture is demixed at zero field corresponds now to a single phase (this does not however mean that demixing is excluded in normal field). The second important effect is the layering of the dipoles near the wall. The progressive build-up of the layering with increasing field strength is shown in Figures 8 and 9. At low-field strength, the dipoles progressively wet the wall at increasing density, in contrast with the case

$E = 0$ (see Figure 3(b)). The densities of the two species become accordingly more similar in the centre of the slab.

At higher field, a clear layering extending several particle diameters away from the walls is observed, even for the lowest density (not shown here). This shows that this structuring is due to the field and not to packing effects. The layering concerns the dipolar species only. The pure HS at the same density show indeed no layering. Packing effects at higher density or in non-spherical geometry such as with rod-like particles may indeed create a layering next to a wall [43].

More precisely, the behaviour of the HS results from the packing effects and the competition with the dipolar particles. For $\rho_T^s = 0.47$ for example, when the field strength increases from 0 to 5, the HS being expelled by the dipoles from the wall, their contact value drops from $\rho = 0.8$ to less than 0.5. A large region in which the density profiles are flat is observed at high field, suggesting a bulk-like behaviour. To better understand this, we have considered other structural quantities. Since orientation-averaged

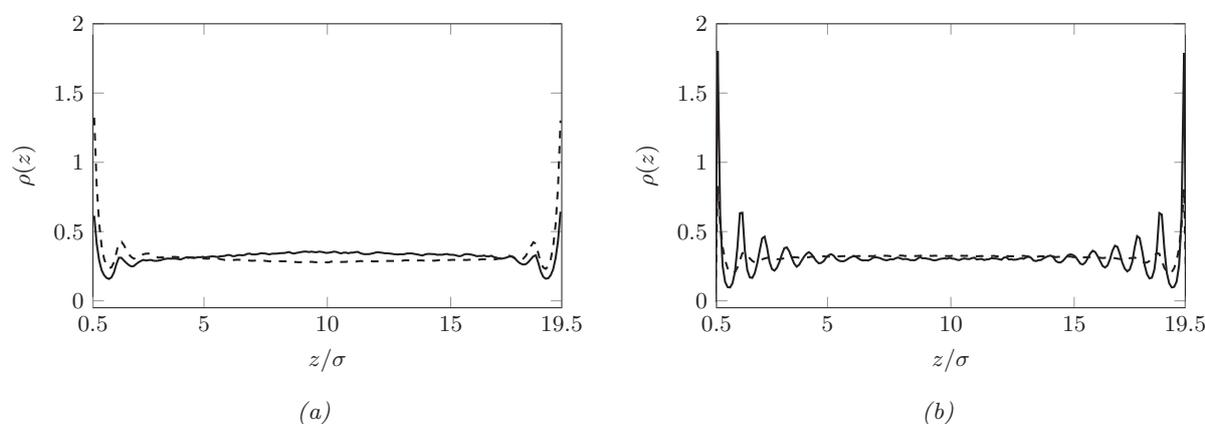


Figure 9. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $\rho_T^s = 0.64$. (a) $E_{\perp}^* = 1$. (b) $E_{\perp}^* = 5$.

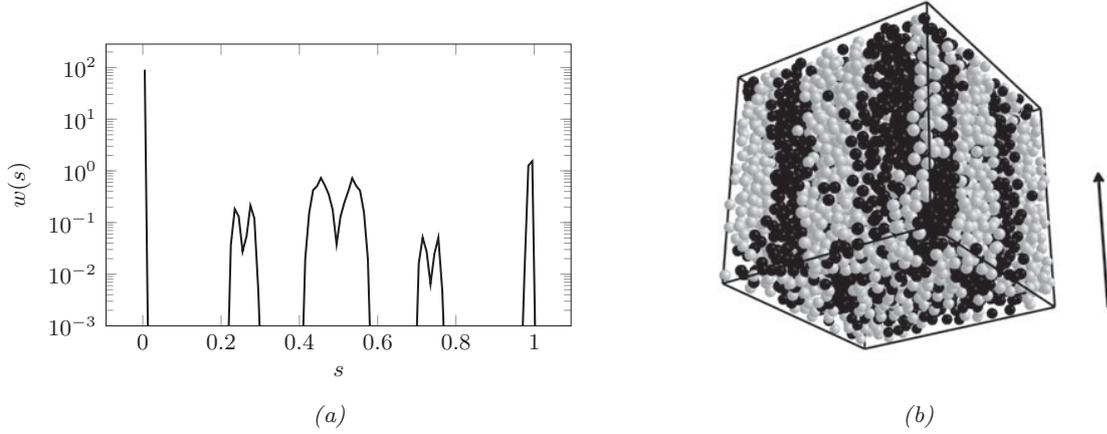


Figure 10. The parameters are $E_{\perp}^* = 5$ and $\rho_T^s = 0.64$. (a) Probability density $w(s)$ for a cluster to have a size s . (b) Snapshot of the final configuration: DHS (white) and HS (black). The arrow shows the direction of the field normal to the walls.

pair distribution functions recorded in this central region suggested the formation of particle clusters, we tried to identify these clusters and computed the distribution of their size $w(s)$. At weak field, it is similar to the one at zero field, with the occurrence of large transient clusters. On the contrary, $w(s)$ is nearly discrete at high field. This is particularly evident at high density, see Figure 10(a): nearly six sizes symmetrically distributed about the average size corresponding to 50% of the particles. The mixture is in a single phase, but it comprises dipolar clusters with well-defined size. This kind of structuring is substantiated by the representative snapshot shown in Figure 10(b) showing the configuration at the end of the run.

At high-field strength, inspection of the local order parameter $Q_{zz}(z)$ shows that the dipoles are nearly all oriented in the normal direction, near the wall. Unexpectedly, this is also true in the central region, since some screening of the bare field should occur there. To better understand the orientation, a useful quantity is the local field. In Figure 11, we show such fields for different bare field

strengths and densities. The qualitative effect expected from E and ρ is indeed observed, consistent with a local relation $E^{\text{loc}}(z) = E/\epsilon_{\perp}^{\text{eff}}(z; \rho, E)$ (with some caution regarding the concept of local permittivity – see for example [44]). The behaviour of $E^{\text{loc}}(z)$ explains a posteriori why the dipoles are similarly oriented at high field near the wall and in the central region, since the screening is then not very efficient. A detailed discussion of the local field is however not our goal here.

The examination of the lateral structure is also instructive (Figures 12 and 13 for $\rho_T^s = 0.64$). The $g_{ij}(z, \rho)$ have been recorded in the immediate vicinity of the wall ($z = 0$) and in the middle of the slab ($z = H/2$). In both regions, an increase of the field strength goes with a dramatic drop of the contact value of g_{22} . The simplest mechanism that would explain this is the direct dipole–dipole repulsion ϕ_{22}^{dir} between the nearly coplanar dipoles that contribute to g_{22} . Indeed, when E^* increases, ϕ_{22}^{dir} is more repulsive because these dipoles become more oriented. If we compare now at a given field strength the lateral correlations near

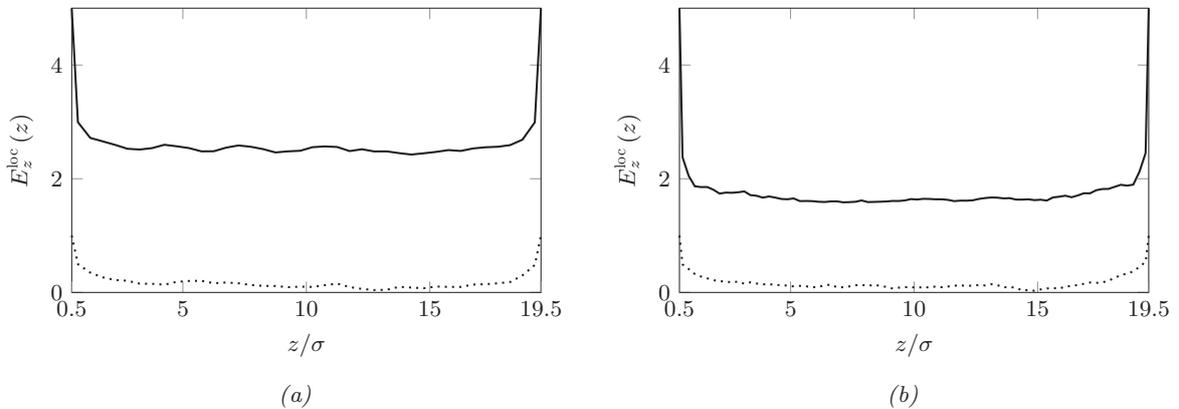


Figure 11. z -component of the local field $E^{\text{loc}}(z)$ for $E_{\perp}^* = 5$ (solid line) and $E_{\perp}^* = 1$ (dotted line). (a) $\rho_T^s = 0.47$. (b) $\rho_T^s = 0.64$.

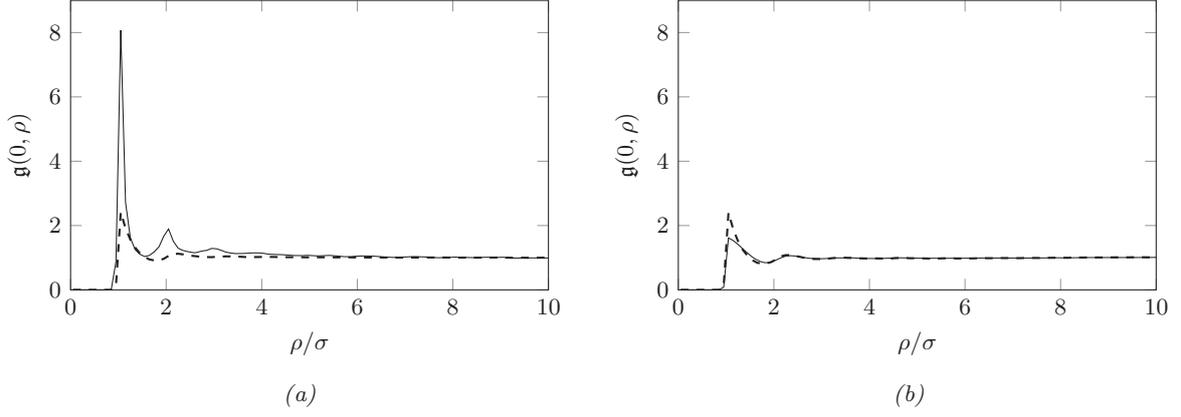


Figure 12. Pair distribution function for lateral structures $g(0, \rho)$ of DHS (thin-solid lines) and HS (thick-dashed lines) near wall. The density is $\rho_T^s = 0.64$. (a) $E_{\perp}^* = 1$. (b) $E_{\perp}^* = 5$.

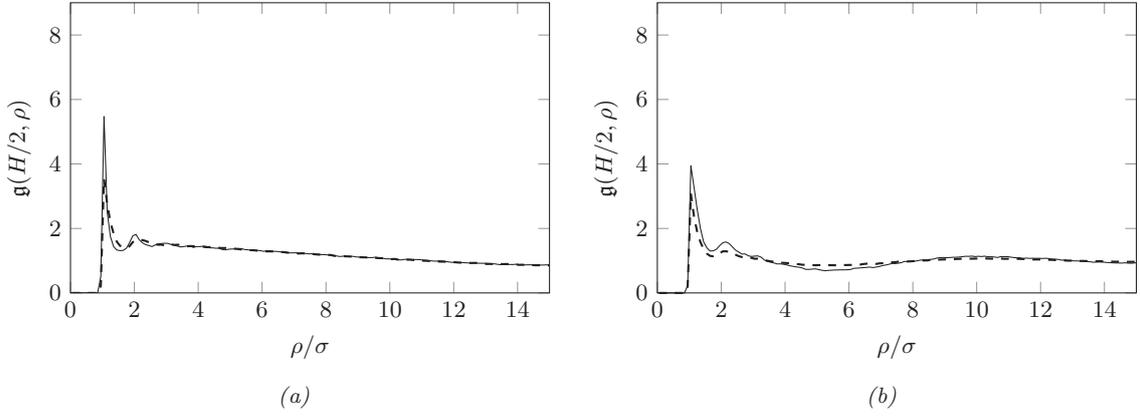


Figure 13. Pair distribution function for lateral structures $g(H/2, \rho)$ of DHS (thin-solid lines) and HS (thick-dashed lines) at the centre of the slab. The density is $\rho_T^s = 0.64$. (a) $E_{\perp}^* = 1$. (b) $E_{\perp}^* = 5$.

the wall to that in the central region, we observed a decrease of g_{22} at low field (see Figures 12(a) and 13(a) for $E^* = 1$) and the converse at high field (see Figures 12(b) and 13(b) for $E^* = 5$). These more complex behaviours of g_{22} are likely the result of the competition between direct and indirect interactions between the pair. While ϕ_{22}^{dir} is repulsive for coplanar parallel dipoles, ϕ_{22}^{ind} can indeed become attractive for some separations, since the particles (dipoles and HS) surrounding a pair of dipoles separated by a distance $r \leq 2\sigma$ tend to push them even closer. The result of this competition cannot however be anticipated since both depend strongly on the density. Actually, a non-monotonous variation of the peak of the pair distribution function is often observed in mixtures due to this competition: starting from the low density value (asymptotically as $g_{22} \sim \exp(-\beta[\phi_{22}^{\text{dir}} + \phi_{22}^{\text{ind}}(r; \rho_1, \rho_2 \rightarrow 0)])$), it decreases until some medium density ρ_2^{min} and then increases at higher densities. At low field, the behaviour of g_{22} is consistent with a sequence $\rho_2^{\text{avg}}(z = H/2) < \rho_2^{\text{avg}}(z = 0) < \rho_2^{\text{min}}$ (Table 1), where $\rho^{\text{avg}} = \frac{1}{\Delta z} \int_z^{z+\Delta z} \rho(z) dz$ is the average density in a

slice of width $\Delta z = 0.25\sigma$. The variation of g_{22} results then mostly from the indirect attraction due to the HS whose average density is much larger near the wall than in the central region (see Figures 8(a) and 9(a)). For $E^* = 5$, the competition seems to be dominated by the direct repulsion between the dipoles: their average density ρ_2^{avg} is indeed much larger near the wall. The reverse sequence that is observed with the lateral correlation between the HS (more correlation in the centre than near the wall) might be understood from a similar reasoning.

An unusual behaviour of the pdf is sometimes observed, especially in Figure 13(a) and 13(b). In the former, the long-

Table 1. Average dipolar density ρ_2^{avg} at the centre of the slab ($z = H/2$) and near the wall ($z = 0$) for $\rho_T^s = 0.64$.

	$z = H/2$	$z = 0$
$E_{\perp}^* = 1$	0.278	0.449
$E_{\perp}^* = 5$	0.245	0.733

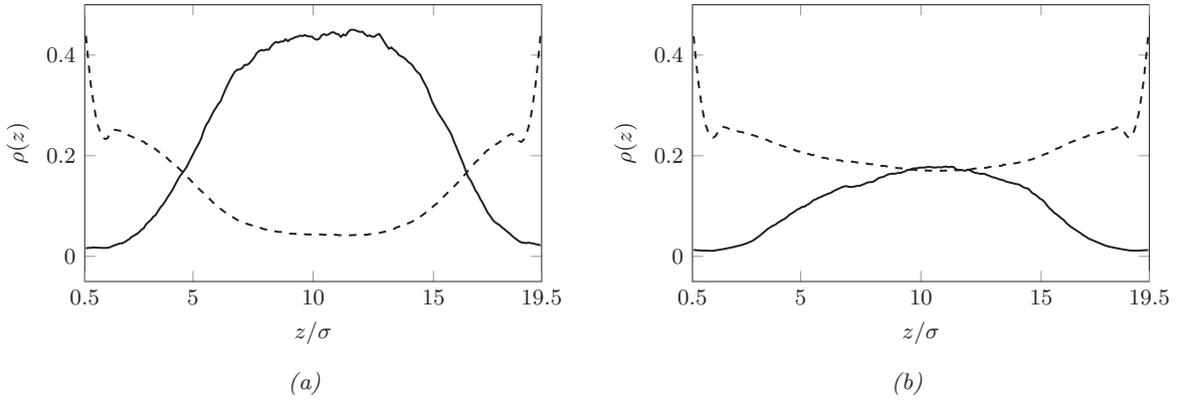


Figure 14. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E_{\parallel}^* = 1$ and $\rho_T^s = 0.35$ after phase separation. (a) Dipoles-rich phase. (b) Dipoles-poor phase.

range limit $g \rightarrow 1$ is reached very slowly. This may be due to the fact that the fluid in the central region feels a lower effective field due to screening (see Figure 11(b)). It is thus closer to demixing – recall that this state point corresponds to a demixed fluid at zero field. In Figure 13(b), the long-range oscillations probably reflect the formation of nearly mesoscopic structures at high field (Figure 10(b)).

In summary, while the effect of the field on the lateral correlations reveals first through the direct interaction between the dipoles (it tunes the repulsion via the orientation), their behaviour when going away from the wall probes the indirect one. It is thus another effect of the field through its action on the average local density.

3.4. Fluid confined in a wide slab with parallel field

In contrast with the normal field, a parallel one favours demixing of the fluid. This is due to the formation of long chains parallel to the walls, with a corresponding decrease of the electrostatic energy. This occurs even at

low density, at which the dipoles occupy the central region of the slab, both in the dipoles-rich phase and in the dipoles-poor one (Figure 14). The formation of elongated structures in parallel field has been observed in Ref. [45], in a different context (one-component Stockmayer fluid).

At medium density, we observe a wide bulk-like region for both species, see Figure 15. The HS-rich phase contains almost no dipoles, similarly to what was observed at zero field in the demixed state, but at the higher density $\rho_T^s = 0.64$. In the dipoles-rich phase, however, the dipoles are now expelled from the walls in contrast with the same situation (demixed mixture) at zero field. A tentative explanation is that the attractive contributions between long chains in the parallel direction dominate the repulsive ones that involves only dipoles that are close to each other. The region away from the walls is thus energetically more favourable. This mechanism does not exist at zero field (orientation parallel to the wall but without formation of chains). The packing of the dipoles in the vicinity of the wall is then associated with the relatively high density ($\rho = 0.64$).

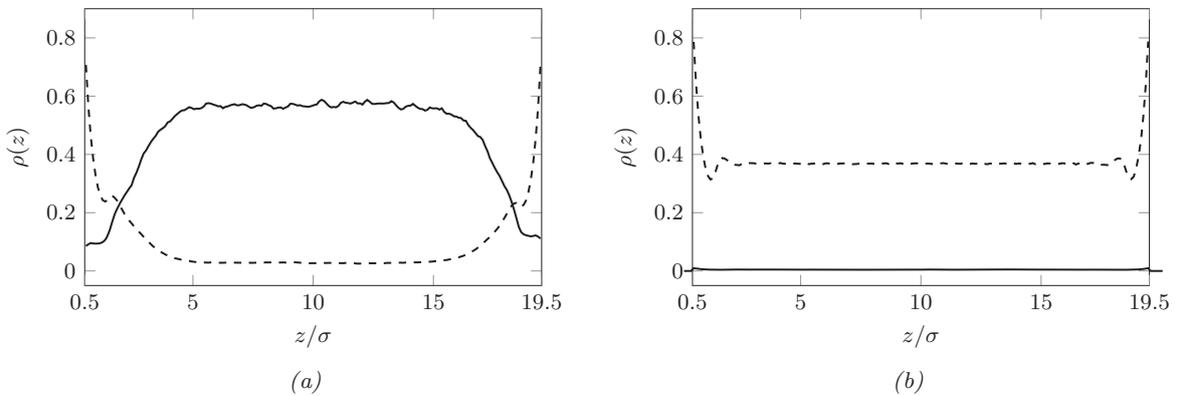


Figure 15. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E_{\parallel}^* = 1$ and $\rho_T^s = 0.47$ after phase separation. (a) Dipole-rich phase. (b) Dipole-poor phase.

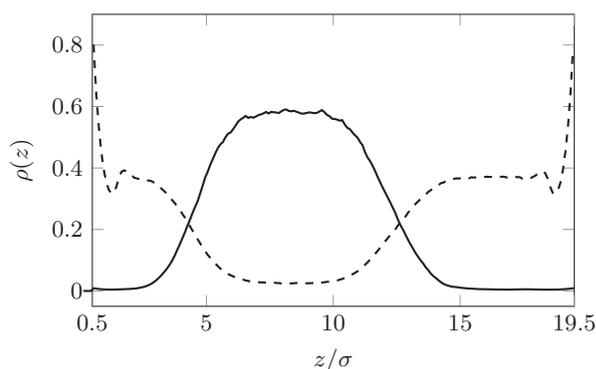


Figure 16. Density profile $\rho(z)$ of DHS (solid lines) and HS (dashed lines) at $E_{||}^* = 1$ and $\rho_7^s = 0.47$.

Note that the density profiles shown in these figures have been determined by a (N,V,T) simulation, using the equilibrium densities obtained from the GEMC simulation of the phase equilibrium. The effect of the field is here to reinforce the trend observed at zero field in the one phase mixture: the dipoles stay even farther from the walls. To summarise, a parallel field induces demixing but also a clear structural organisation of the fluid: the dipoles are expelled from the walls.

Finally, an interesting observation can be made when the simulation is performed directly in the canonical ensemble, at a state point corresponding to a demixed fluid. Starting from an initial configuration with the two species spatially separated, say with the dipoles in the central region of the box and the HS in the remaining volume, the density profiles corresponding to the two coexisting phases may be observed during the (N,V,T) runs: the two phases remain spatially separated. A similar observation has already been made, for example by Sikken *et al.* [46]. In the example shown in Figure 16, we notice in particular that the ‘bulk’ densities $\rho_2 \approx 0.6$, and $\rho_1 \approx 0.4$ are nearly equal to those determined by the GEMC simulation of the phase equilibrium. However, the results depend strongly on the initial condition and the profile keep on evolving even after very long runs, probably due to the exploration of metastable states. Future work on this question should be useful for understanding the conditions in which standard canonical simulations of finite size systems could be used to determine the phase equilibrium.

4. Conclusion

In summary, we have studied by MC simulation the model of a binary mixture of neutral and DHS, confined in a wide slab. Dipolar particles were considered to make the mixture responsive to an external field. As a reference, we first considered its behaviour in the bulk, at state points close to the demixing, where fields with low magnitude are most efficient. The main point then is a bulk instability triggered by the non-additivity of the HS diameters. The latter was used

as a simple way to simulate the unfavourable interactions between the unlike species, that exist in unstable mixtures.

In confinement without field, the mixture is stabilised, with an increased asymmetry of the coexistence curve. It can remain stable at a higher density than in the bulk through the formation of highly dissimilar density profiles. The only controllable parameter – the overall density – leads then to two well-separated regimes: before phase separation, the dipoles are expelled from the region close to the wall. On the contrary, they wet the wall in the phase-separated region, the dipole-poor phase being nearly empty of dipoles.

With an external field, two distinct behaviours are found, depending on the field direction. When it is applied perpendicularly to the walls, it favours the stability of the mixture, at least in the range of parameters we have investigated. A simple interpretation of this observation is the formation of short chains perpendicular to the wall. At low field strength and increasing density, the dipoles progressively wet the wall. At high field, a clear layering extending several particle diameters away from the wall is observed even for the lowest density. A detailed examination of the lateral structure near the wall and in the bulk-like region reveals the competition between direct and indirect interactions.

In parallel field, the main effect is a field-induced demixing, favoured by the formation of long chains parallel to the wall. Again, the HS-rich phase contains almost no dipoles. A clear structural effect is also observed: the dipoles do not wet the walls. An interesting point is the possibility to observe the phase coexistence directly in canonical simulations, through the appearance of well-separated density profiles. Finally, this study illustrates again the wide range of structural and phase transitions that are made possible by the combination of confinement and response to an external field, with potential application in different domains such as for field responsive materials.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] M. Suzuki, *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption Kyoto* (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- [2] Z. Tan and K.E. Gubbins, *J. Phys. Chem.* **96**, 845 (1992); L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1573 (1999).
- [3] J.E. Galvan-Moya, D. Lucena, W.P. Ferreira, and F.M. Peeters, *Phys. Rev. E* **89**, 032309 (2014).
- [4] A. Winkler, D. Winter, P. Chaudhuri, A. Statt, P. Virnau, J. Horbach, and K. Binder, *Europhys. J. Spec. Topics* **222**, 2787 (2013).
- [5] D. Wilms, S. Deutschlaender, U. Siems, K. Franzrahe, P. Henseler, P. Keim, N. Schwierz, P. Virnau, K. Binder, G. Maret, and P. Nielaba, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 464119 (2012).
- [6] R. Evans, U.M.B. Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **84**, 2376 (1986); A.O. Parry, C. Rascón, N.B. Wilding, and R. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 226101 (2007).

- [7] K. Bucior, A. Patrykiewicz, O. Pizio, and S Sokolowski, *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 209 (2003).
- [8] A. Winkler, D. Wilms, P. Virnau, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **133**, 164702 (2010).
- [9] C. Bechinger, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **77**, 204 (2002).
- [10] A. Yethiraj and A. van Blaaderen, *Nature* **421**, 513 (2003).
- [11] A. Yethiraj, *Soft Matter* **3**, 1099 (2007).
- [12] O. Antonevych, F. Forstmann, and E. Diaz-Herrera, *Phys. Rev. E* **65**, 061504 (2002).
- [13] D. Pini, M. Tau, A. Parola, and L. Reatto, *Phys. Rev. E* **67**, 046116 (2003).
- [14] R. Fantoni, D. Gazzillo, and A. Giacometti, *Phys. Rev. E* **72**, 011503 (2005).
- [15] J. Köfinger, N.B. Wilding, and G. Kahl, *J. Chem. Phys.* **125**, 234503 (2006).
- [16] X.S. Chen, M. Kasch, and F. Forstmann, *Phys. Rev. Lett* **67**, 2674 (1991); X.S. Chen and F. Forstmann, *Mol. Phys.* **76**, 1203 (1992).
- [17] M.J. Blair and G.N. Patey, *Phys. Rev. E* **57**, 5682 (1998).
- [18] G. Range and S. Klapp, *Phys. Rev. E* **70**, 031201 (2004).
- [19] I. Szalai and S. Dietrich, *Mol. Phys.* **103**, 2873 (2005).
- [20] N.G. Almarza, E. Lomba, C. Martin, and A. Gallardo, *J. Chem. Phys.* **129**, 234504 (2008).
- [21] L. Li, L. Liang-Sheng, and C. Xiao-Song, *Commun. Theory Phys.* **52**, 523 (2009).
- [22] C. Brunet, J.G. Malherbe, and S. Amokrane, *J. Chem. Phys.* **131**, 221103 (2009).
- [23] C. Brunet, J.G. Malherbe, and S. Amokrane, *Phys. Rev. E* **82**, 021504 (2010).
- [24] F. Jiménez-Angeles, Y. Duda, G. Odriozola, and M. Lozada-Cassou, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18028 (2008).
- [25] S. Kim, S. Suh, and B. Seong, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 60 (2009).
- [26] C. Brunet, J.G. Malherbe, and S. Amokrane, *Mole. Phys.* **110**, 1161 (2012).
- [27] W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Showalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [28] A.Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813 (1987).
- [29] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publication, Oxford, 1987).
- [30] A.C. Maggs, Optimizing Ewald Summation for Monte Carlo Simulations. <http://turner.pct.espci.fr/~acm/ewald/ewald.pdf>.
- [31] I.-C. Yeh and M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **111**, 3155 (1999).
- [32] S.H.L. Klapp and M. Schoen, *J. Chem. Phys.* **117**, 8050 (2002).
- [33] A. Arnold, J. de Joannis, and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **117**, 2496 (2002); J. de Joannis, A. Arnold, and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **117**, 2503 (2002).
- [34] A. Brodka, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 62 (2004).
- [35] A.Z. Panagiotopoulos, *Mole. Phys.* **62**, 701 (1987).
- [36] L. Rovigatti, S. Kantorovich, A.O. Ivanov, J.M. Tavares, and F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **139**, 134901 (2013).
- [37] The Boost Graph Library: connected components, http://www.boost.org/doc/libs/1_55_0/libs/graph/doc/connected_components.html.
- [38] Y. Duda, E.V. Vakarin, and J. Alejandro, *J. Colloid Interface Sci.* **258**, 10 (2003).
- [39] J. Richardi, M.P. Pileni, and J.-J. Weis, *Phys. Rev. E* **77**, 061510 (2008).
- [40] A. Gil-Villegas, S.C. McGrother, and G. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 441 (1997); J.-J. Weis, *Mol. Phys.* **93**, 361 (1998).
- [41] J. Richardi, and J.-J. Weis, *J. Chem. Phys.* **135**, 124502 (2011).
- [42] J. Jordanovic and S.H.L. Klapp, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 038302 (2008).
- [43] M. Greschek, M. Melle, and M. Schoen, *Soft Matter* **6**, 1898 (2010).
- [44] V. Ballenegger and J.-P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **122**, 114711 (2005).
- [45] J. Richardi, M.P. Pileni, and J.-J. Weis, *J. Chem. Phys.* **130**, 124515 (2009).
- [46] J.H. Sikkenk, J.O. Indekeu, J.J. Van Leeuwen, and E.O. Vossnack, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 98 (1987).

Annexe **G**

Article publié dans Physical Review E

Dynamics of field-driven population inversion in a confined colloidal mixtureS. Chung,¹ S. Samin,² C. Holm,³ J. G. Malherbe,¹ and S. Amokrane^{1,*}¹*Physique des Liquides et Milieux Complexes, Faculté des Sciences et Technologie, Université Paris–Est (Créteil),
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*²*Center for Extreme Matter and Emergent Phenomena, Institute for Theoretical Physics,
Utrecht University, Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, The Netherlands*³*Institute for Computational Physics, Universität Stuttgart, Allmandring 3, 70569 Stuttgart Germany*

(Received 29 November 2016; published 13 February 2017)

We study, using Langevin dynamics simulations, the change in composition of a binary colloidal mixture confined in a finite-length channel, induced by an external field. The field-induced transition from a near-bulk composition to an inverted population is studied as a function of time, for different field strengths and system parameters. For state points corresponding to reversible field cycles, the cyclic filling and emptying of the channel by the minority species are compared. Extrapolation of the physical relaxation times to the colloidal regime is performed through a series of simulations at increasing value of the damping parameter. For state points at which the mixture is unstable at zero field, reproducible irreversible cycles are illustrated. For reversible field cycles, the scaling with the particles size of the characteristic cycling time is discussed.

DOI: [10.1103/PhysRevE.95.022605](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.022605)**I. INTRODUCTION**

Due to their importance in domains ranging from materials science to biology, fluids confined in external fields have been the subject of continued interest. While molecular fluids have been studied extensively [1–3], emphasis has recently been put on confined colloids, due to the possibility to tune the effective interaction between macroparticles and their phase behavior by various fields. Besides specific factors such as composition, geometry, and interaction strength, electric (magnetic) fields indeed affect the static and dynamic behavior of confined fluids by exerting forces or torques on the dipolar particles, thus lowering their potential energy. Understanding the dynamical behavior of the fluid is of great importance in many applications, in which the fundamental mechanism relies on the difference between consecutive states of the systems. This gave rise to intense experimental and theoretical work on the equilibrium and dynamical field effects on confined fluids [4–23].

Among the studies dealing with the control of confined fluids by external fields, Brunet *et al.* [8,9] discussed the potentially useful phenomenon of a field-induced population inversion near bulk instability of binary mixtures (PINBI). The authors of Refs. [8,9] showed that, under certain conditions, it is possible to produce a field-induced jump in the adsorption of the confined minority component. Without repeating the arguments detailed in the original articles, we recall here that the field-induced PINBI effect results [8] from the combination of two actually quite generic physical mechanisms: (1) the effect of an electric field on polar particles and (2) large composition fluctuations in an open pore when the bulk mixture is close to a phase transition. Furthermore, the required ingredients, polar or polarizable particles and mixtures with unfavorable AB interactions, are quite common. Reference [9] also stressed the fact that a field control of the composition of the confined fluid that does not rely on a subtle combination of

specific interactions should be robust and feasible with simple components. In experimental realizations, chemical specificity would enter through the composition of the stabilizing layers of the colloids, so as to facilitate the demixing.

The authors suggested that the resulting discontinuity in the physical properties of the mixture could be used for a range of possible applications, for example, to modulate the dielectric response of a confined fluid for optical applications or its viscosity for electromechanical ones. A similar population change in other confined binary mixtures, driven by density or specific interactions, has been discussed in Refs. [10–13]. The idea of considering a system made of a bulk region and a finite region of space, in which the external potentials are applied to achieve local changes, is also present in other studies. For instance, size selectivity in ion channels through an effective potential is considered in Ref. [24] and density or composition modulation by local external potentials in Ref. [25], besides the studies of Refs. [10–13]. We stress that the field effect discussed here (and also with the optical tweezers technique suggested in [25]) is obtained without affecting the state or the bulk fluid or having to tune its composition. This is an important advantage in comparison with other methods in which selectivity requires a permanent specific field that cannot be changed simply.

Up to now, the studies of PINBI have been concerned with the equilibrium structure and static properties, including the intriguing interplay of the population change with the phase and structural transitions [26,27]; see also Ref. [28] for a similar study on confined dipolar fluids. A natural next step is to investigate the dynamical nonequilibrium aspects of the population inversion. Questions such as how long it takes for the population to be inverted by the external field (filling by the minority species), what happens when the field is subsequently turned off, and what the characteristic filling time is and how it is affected by the system parameters are all significant for the realization of applications that rely on the time evolution or, conversely, the fast response of the density and composition of the confined fluid. In this paper we give at least qualitative answers to some of these questions.

*Corresponding author: amokrane@u-pec.fr

TABLE I. Parameters of the WCA potential giving the same second virial coefficients $B_{ij}^{(2)}$ as those of hard-sphere mixtures.

Parameters	1-1-2-2 interaction	1-2 interaction	
		Nearly additive	Nonadditive
$\sigma_{ij}^{\text{HS}}/\sigma_{\text{HS}}$	1	1.01624	1.2
$B_{ij}^{(2)}/\sigma_{\text{HS}}^3$	2.09	2.20	3.62
WCA	$(\lambda = 0.9, \epsilon^* = 1)$	$(\lambda = 0.92, \epsilon^* = 0.37)$	$(\lambda = 1.08, \epsilon^* = 1)$

We start from the same basic situation considered in previous studies [8,9], that of a geometrically confined binary mixture in which one species is dipolar and thus benefits from an interaction with an external field. We consider states points in the phase diagram close to the bulk demixing, so as to make the external field effect more pronounced. The relaxation towards equilibrium depends on the specific geometry. We consider confinement in a finite-size slitlike channel in contact with a bulk mixture through a true interfacial region. This situation is closer to experimental realizations such as in microfluidic devices than the infinite open pore usually considered in similar studies. We conducted extensive Langevin dynamics simulations, focusing, among the relevant physical parameters, on the influence of the field strength on the channel filling and emptying. We also present results for increasing values of the implicit solvent friction parameters, which we then use to extrapolate the physical relaxation times to the colloidal regime.

This paper is organized as follows. In Sec. II we present the model and the simulation technique. In Sec. III results for the dynamics of the composition change are given. The main results are summarized in Sec. IV

II. MODEL AND SIMULATION TECHNIQUES

A. Model

We consider a binary mixture of uncharged spheres (labeled 1) and dipolar ones (labeled 2) of equal effective hard-sphere diameter σ_{HS} . We aim at modeling a mixture of hard-sphere-like colloidal system with a large difference in the dipole moment; see, for example, Refs. [5,29,30] for recent experimental work. To avoid the difficulties with discontinuous potentials in molecular dynamics (MD) simulation, the hard-sphere part of the pairwise interaction is replaced by a softer, purely repulsive, Lennard-Jones potential treated in the Weeks-Chandler-Andersen (WCA) fashion [31]:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \epsilon_{ij} & \text{if } r \leq 2^{1/6} \sigma_{ij} \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (1)$$

For simplicity, we take the same interaction potential between like spheres, all particles with the walls, but a different one between unlike spheres, since this is one important ingredient of the PINBI effect. We choose to specify the diameters σ_{ij} and use the interaction strengths ϵ_{ij} to match the hard-sphere interaction through the virial equivalence. The plain WCA potential is however rather soft, its range of the order of $0.1\sigma_{ij}$ being too large for modeling hard-sphere-like colloids. Therefore, we take $\sigma_{ij} = \lambda_{ij}\sigma_{\text{HS}}$ with $\lambda_{ij} < 1$ to have a steeper variation of $u_{ij}(r)$ at the scale of σ_{HS} (see Table I). Hereafter,

σ_{HS} will be used as the unit of length; its value will depend on the specific system that is considered. A typical value for colloids is $\sigma_{\text{HS}} \approx 1 \mu\text{m}$. To set the interaction strength in the range corresponding to colloids, we took $\lambda_{11} = \lambda_{22} = 0.9$. The common interaction strength $\epsilon_{11}/k_{\text{B}}T = \epsilon_{22}/k_{\text{B}}T$, with T the temperature and k_{B} the Boltzmann constant, is determined from the second virial coefficient $B^{(2)}$ by setting the $B_{\text{WCA}}^{(2)} = B_{\text{HS}}^{(2)}$ and the relation $B_{\text{HS}}^{(2)} = 2\pi\sigma_{\text{HS}}^3/3$ for hard spheres. The $\epsilon_{ii}/k_{\text{B}}T$ determined in this manner is independent of σ_{HS} , since the WCA potential depends only on the reduced distance r/σ . It does however depend on λ_{ii} , giving $\epsilon_{11}/k_{\text{B}}T = 194$ for $\lambda_{11} = 0.9$. In Sec. III B 3, in which we discuss the size dependence of the interaction strength, we show that the energy scale $e_0 = 194k_{\text{B}}T_a \approx 8 \times 10^{-19}$ J, with $T_a = 300$ K the ambient temperature, sets an appropriate scale for the strength of the *repulsive* potential between hard-sphere-like colloidal particles. The typical value of $\epsilon/k_{\text{B}}T \sim 1$ appropriate to the molecular scale would be obtained with λ closer to unity; for example, $\lambda = 0.98$ gives $\epsilon/k_{\text{B}}T = 1.034$. Hereafter, we will use for convenience e_0 as the energy scale.

By taking different values for the cross diameter σ_{12} , it is possible to simulate a positive nonadditivity that destabilizes the mixture [32,33] and favors population inversion at low fields [9]. The nonadditivity is matched to that of a hard-spheres mixture, in which the cross diameter is $\sigma_{ij}^{\text{HS}} = \frac{1}{2}(\sigma_i^{\text{HS}} + \sigma_j^{\text{HS}})(1 + \delta)$, with a positive nonadditivity δ , through the second virial coefficient $B_{12}^{(2)}$. We use ϵ_{12} as the fitting parameter, while σ_{12} is fixed to $\lambda\sigma_{12}^{\text{HS}}$ (chosen so as to have ϵ_{12} not too different from e_0). Two models are considered: (i) a nearly additive mixture with $\delta = 0.016$ and (ii) a nonadditive mixture with $\delta = 0.2$. The corresponding values of $\epsilon^* = \epsilon_{ij}/e_0$, $\lambda_{ij} = \sigma_{ij}/\sigma_{\text{HS}}$, and $B_{ij}^{(2)}$ are given in Table I and interaction potentials are plotted in Fig. 1.

The dipolar hard spheres carry a point dipole $\boldsymbol{\mu}$ at their center. To avoid the complication of having to determine the self-consistent local field during the simulation (see [34] and references therein), we assume that the dipole is permanent. The dipoles interact through the dipolar potential

$$u_{\text{dip}}^{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{eff}}} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (2)$$

where $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_r\epsilon_0$ is the effective dielectric constant of the confined fluid with ϵ_0 the permittivity of the vacuum. For convenience, we express the dipole moment as $\boldsymbol{\mu} = \mu^* \sqrt{e_0\epsilon_0\sigma_{\text{HS}}^3}$. In the simulations, we use a dimensionless value $\mu^* = 0.49$, corresponding to $\boldsymbol{\mu} = 1.3 \times 10^{-24}$ Cm with $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$ and $e_0 = 194k_{\text{B}}T_a$, and a relative permittivity $\epsilon_r = 10$. This relatively low value is consistent with the absence of free

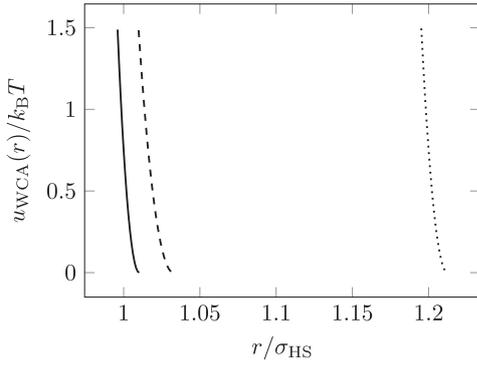


FIG. 1. Plot of the WCA potentials for the 1-1 and 2-2 interactions (solid line) and the nearly additive (dashed line) and nonadditive (dotted line) mixtures (1-2 interaction).

charges in the model [9]. The confinement geometry is shown in Fig. 2. The confined fluid exchanges particles with the surrounding bulk through an interface formed with rounded WCA walls [a quarter of a circle in the (x, z) plane], thus forming a bottlenecklike channel; the system is assumed to be infinite in the y direction. The extent in the x direction of the bulk part is twice the channel length, to reduce the length of the simulations. This geometry corresponds, in fact, to a network of channels interconnected by bulklike regions, but this should not create qualitative differences from the situation of a single channel. Note that this particular geometry is chosen so as to facilitate the study by molecular dynamics of a finite pore with an explicit and smooth interface with the bulk. The symmetry is imposed to enable the use of periodic boundary conditions, in particular in the treatment of the electrostatics with existing three-dimensional algorithms (see below).

The distance between the WCA walls is taken in most cases to be $H^{\text{slit}} = 7\sigma_{\text{HS}}$, in order to reduce the jamming effect at higher confinement that significantly hinders particle motion and hence slows down the composition changes. A nonuniform external electric field $\mathbf{E}(x, z)$ is applied in the channel, with a direction normal to the walls in the central region. It is the sum of the electric fields created by two oppositely charged plates: $\mathbf{E}(x, z) = \mathbf{E}_+(x, z) + (\mathbf{E}^{\text{slit}} + \sigma_{\text{HS}})/2 + \mathbf{E}_-(x, z) - (\mathbf{E}^{\text{slit}} + \sigma_{\text{HS}})/2$. The plates of extent $a = 10\sigma_{\text{HS}}$ in the x direction bear a surface charge density $\pm q$.

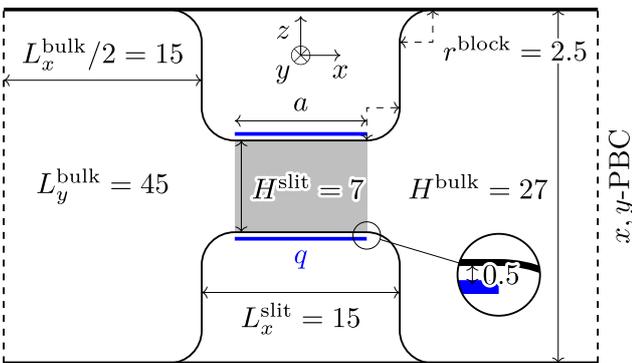


FIG. 2. Slit pore geometry used in the simulations. Lengths are in units of σ_{HS} .

The field generated in a medium with effective permittivity ϵ_{eff} is given by

$$\mathbf{E}_{\pm}(x, z) = \frac{\pm q}{4\pi\epsilon_{\text{eff}}}\mathbf{b}(x, z), \quad (3)$$

with

$$b_x(x, z) = \ln \left[\frac{(x + a/2)^2 + z^2}{(x - a/2)^2 + z^2} \right], \quad (4)$$

$$b_y(x, z) = 0, \quad (5)$$

$$b_z(x, z) = 2 \left[\arctan \left(\frac{x + a/2}{z} \right) - \arctan \left(\frac{x - a/2}{z} \right) \right]. \quad (6)$$

In our simulation, we use the reduced surface charge density $q^* = q/\sqrt{e_0\epsilon_0/\sigma_{\text{HS}}^3}$. For $\epsilon_r = 10$, a field of $E = 2.5 \times 10^5$ V/m in the center of the channel is obtained by setting $q^* = 14.3$.

The finite plates have an offset of $\sigma_{\text{HS}}/2$ from the WCA walls (cf. Fig. 2), in order to minimize the effect of image forces, assuming continuity of the dielectric constant throughout the system. To achieve these conditions in practice, ϵ_{eff} should thus be close to the permittivity of the walls. As we do not aim at being quantitative, we also assume that the plates are uniformly charged, in spite of being of finite width. As shown in Fig. 3, the field is not completely negligible in the bulk, but its strength is much smaller than in the channel.

To summarize, the reduced input parameters in the MD simulations are $\sigma_{ij}/\sigma_{\text{HS}}$ and ϵ_{ij}/e_0 for the WCA potential and q^* , μ^* , and ϵ_r for the applied field and the dipolar potential, and the reduced temperature $T^* = k_B T/e_0$. Finally, a reduced friction coefficient γ^* also needs to be set, since the temporal evolution of the particles is governed by the Langevin dynamics equation, given here for the translational degrees of freedom for particle i as

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U_i - \gamma\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{W}_i(t), \quad (7)$$

where U_i is the total potential energy of the i th particle, γ is the friction coefficient, and \mathbf{W}_i is the random force on particle i , related to γ such that the fluctuation-dissipation theorem is obeyed.

From the particle's mass m and friction coefficient γ , one defines a characteristic relaxation time $\tau_R = m/\gamma$. Conversely,

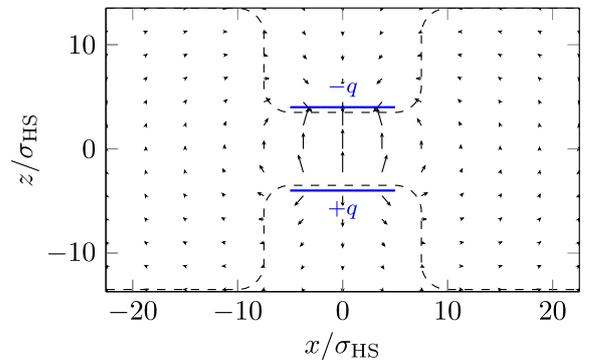


FIG. 3. Distribution of the applied field across the system. The arrow length is proportional to the field strength.

a thermostat-independent time unit τ_N (or Newtonian time unit) can be defined from the interaction potential. For the WCA potential

$$\tau_N = \sigma_{HS} \sqrt{m/e_0}, \quad (8)$$

from which a reduced friction coefficient is defined as $\gamma^* = \gamma \tau_N / m = \tau_N / \tau_R$. Numerical values of γ can be estimated from the Stokes-Einstein relation for a sphere of diameter σ in a solvent with viscosity η_s as $\gamma = 3\pi\sigma\eta_s$. Using $m = \rho_{\text{water}} \pi \sigma_{HS}^3 / 6$ with $\sigma_{HS} = 1 \mu\text{m}$ gives $m = 5.23 \times 10^{-16} \text{ kg}$. The resulting time scale is $\tau_N = 2.55 \times 10^{-5} \text{ s}$, and using for the viscosity $\eta_s = 10^{-3} \text{ Pa s}$ one obtains $\gamma = 9.42 \times 10^{-9} \text{ kg/s}$, corresponding to a reduced friction coefficient $\gamma^* = 460$. For such a large value of γ^* the simulation time would then be prohibitive. Therefore, we choose to perform a series of runs at increasing (but much smaller) values of γ^* . This choice sets the time scale for the dynamics and we find it instructive to plot the time evolution of relevant quantities in seconds, assuming the typical value of the physical parameters. However, caution is required before interpreting this as the evolution in real time, for the reasons detailed in Sec. III B 3.

Another issue is the choice of an appropriate ensemble. To simulate an infinite bulk reservoir at fixed chemical potentials, one should work in a grand canonical ensemble. However, we found that the canonical (N , V , and T) conditions are more suited to the geometry used here, aimed at obtaining absolute values of the relaxation times for a finite reservoir. Since some particles need in effect to travel from the outermost part of the bulklike region to the channel, this makes the relaxation times for composition changes dependent on the specific geometry. On the other hand, for an infinitely large reservoir, one would have to simulate very large systems in order to obtain relaxation times that do not depend on the extent of the reservoirs. Therefore, we use N_1 , N_2 , V , and T as the control variables, particle numbers, total volume, and temperature also being accessible experimentally.

To achieve a state point in the bulk that remains outside the two-phase domain in the simulation box we use results from previous work [8,9] for the hard-sphere mixture, to which the steep WCA potentials should be relevant. The simulation box is filled with $N_1 = 13\,637$ apolar spheres and $N_2 = 718$ dipolar ones in most runs. This corresponds to a mole fraction of $x_2^b = 0.05$ of dipolar spheres in the bulk, roughly the same, at zero field, in the bulk and in the channel. The corresponding (reduced) densities of dipoles and apolar spheres at zero field determined from Monte Carlo (MC) runs are ($\rho_2 = 0.02, \rho_1 = 0.38$) and ($\rho_2 = 0.021, \rho_1 = 0.40$) in the central region of the bulk and the channel, respectively. With the above value of x_2^b , the concentration of the dipolar spheres in the channel saturates for nonzero fields at a lower value than with the smaller $x_2^b = 0.02$ considered in [8,9], but the channel filling with the dipoles is faster.

B. Details of simulations

All MD simulations were conducted using the ESPRESSO package [35,36], modified accordingly to account for the system geometry (Fig. 2) and applied external field [Eq. (3)]. The long-range dipolar forces were evaluated using the dipolar

P^3M method [37,38]. In this method, the simulation box must be periodic in all three dimensions and therefore the unwanted interaction between periodically replicated systems in the z direction is subtracted using the dipolar layer correction method [39–41]. A time step $\delta t = 0.01 \tau_N$ was found sufficient to resolve the composition change in the channel, verified by comparison with a test simulation employing a time step ten times smaller.

Starting from a random distribution of the particles, the system is equilibrated at zero field during at least $\sim 1 \times 10^6$ time steps. To speed up the simulation, a small value of the damping parameter $\gamma^* = 0.046$ is used during the equilibration, in which case the Langevin dynamics acts as a mere thermostat. The field is then turned on and the dynamics is followed by computing at regular time intervals the average number of particles in a channel region of extent a in which the field is nearly uniform (shaded area in Fig. 2), until the concentration saturates. The equilibrium of the system at nonzero field is then monitored during a time $t_{\text{eq}} \gtrsim 1 \times 10^6 \delta t$. The total length of the field cycles depends of course on t_{eq} , which may vary in the figures shown in the following sections. Therefore, the time elapsed since the field is turned on until the beginning of the equilibrium (when the concentration no longer changes significantly) and similarly at emptying (field off until returning to equilibrium) will be denoted by t_{cycle} and referred to as the field cycle time length. It is thus independent of t_{eq} . As a check of correct equilibration with and without a field, a comparison is made with MC simulations. Finally, the field is turned off and the (possible) emptying of dipoles is monitored similarly until a new equilibrium state is reached.

Depending on the initial state point, one can distinguish between two different scenarios. In the first, after turning the field off, the system returns to its initial state. Molecular dynamics and MC simulations then describe the same equilibrium, as evidenced by the density profiles, for example. For such a state point, the unperturbed system is in the one-phase domain and the field cycle is reversible. In the second scenario the system does not return to its initial state. Such an initial point likely corresponds to a thermodynamic state in which the mixture should be phase separated. Differences are then sometimes found between MC and MD simulations, which explore different, probably metastable, states due to finite system size. The field cycle is then not reversible. We attempt to avoid such state points whose detailed study would require simulating phase equilibria. When this occurs, all coexisting phases would then contribute to the properties of the confined fluid. This might be undesirable for applications that require enough contrast between the response at the filled and empty states.

III. RESULTS

A. Density profiles at equilibrium

After equilibration at $q^* = 0$, the field is switched on and the dipolar spheres begin to fill the channel while simultaneously the apolar spheres leave it, until a new equilibrium is reached. The converse holds when the field is turned off. The results presented here are for a nearly additive mixture;

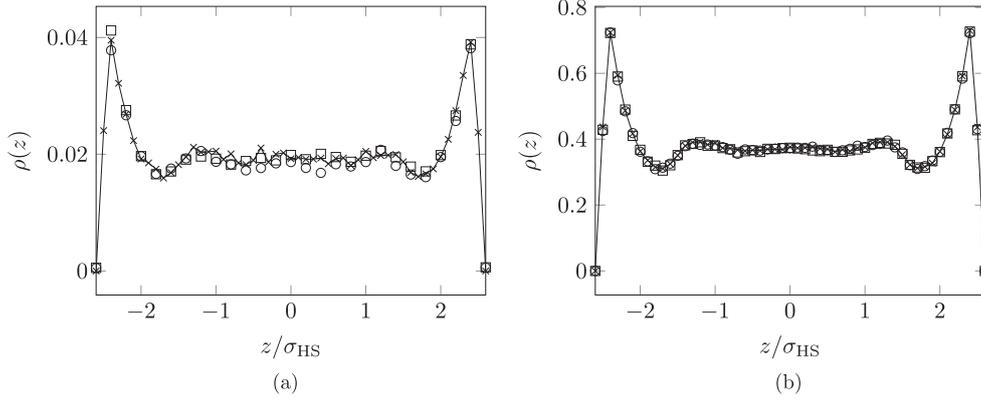


FIG. 4. Density profiles at zero field of (a) dipolar spheres and (b) apolar spheres for MC (crosses) versus MD ($\gamma^* = 0.046$, circles and squares) simulations. Circles and squares correspond to initial ($q^* = 0$) and final ($q^* = 14.3 \rightarrow 0$) states, respectively. Note the difference in the y-axis scale. The lines are guides to the eye.

results for the nonadditive case will be discussed later. A comparison is made with MC simulations to validate the correct equilibrium for the MD simulations.

The density profiles of dipolar and apolar particles inside the channel without an external field ($q^* = 0$ and $q^* = 14.3 \rightarrow 0$) are shown in Fig. 4. The density profiles in Fig. 4(a) are somewhat noisy because of the small number of dipoles in the channel at zero field and the relatively short runs we performed. The figures evidence a normal population in the channel at zero field, essentially the same composition and density of dipolar spheres as in the bulk: $x_2^p \approx 0.05$ and $\rho_2 \approx 0.021$. The return to the initial state after a full cycle $q^* = 0 \rightarrow 14.3 \rightarrow 0$ confirms that indeed the bulk state point is in the one phase domain.

Equilibrium density profiles at $q^* = 14.3$ are shown in Fig. 5. This figure clearly shows a population inversion with respect to the bulk. The density profiles also evidence a preferential population by the dipoles in the region near the walls, a result consistent with previous results for true hard spheres: a progressive wetting by the dipoles [27]. As a normal field favors mixing, the mixture is even more stable at $q^* = 14.3$ than in the absence of the field.

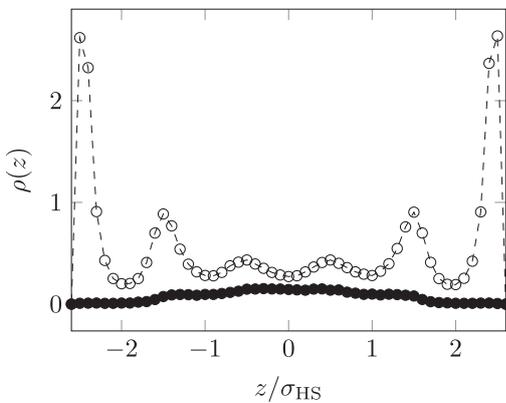


FIG. 5. Plot of the MD ($\gamma^* = 0.046$) density profiles in the channel for $q^* = 14.3$. White and black circles correspond to dipolar and apolar spheres, respectively. The sampling in the x direction was restricted to $x/\sigma_{HS} \in [-2.5, 2.5]$; cf. Fig. 6.

We conclude this section with a two-dimensional (2D) representation of the total density profile (Fig. 6), with a color modulated by the composition in dipoles. This color map should correspond to the observations in experiments using confocal microscopy. The regions that appear green consist essentially of apolar spheres. This is the case for the entire fluid in Figs. 6(a) and 6(c). After the field is turned on [Fig. 6(b)], the dipoles gather in the central part of the channel, forming an hourglass shape. Similar structuring of dielectric spheres bearing a field-induced dipole are typically analyzed in terms of dielectrophoretic forces [16,19–21,42], following the laws of macroscopic electrostatics. Although in our system permanent dipoles in a field gradient are also drawn to the strong-field region, it is not straightforward to extend the electrostatic argument to our system. This is because of the additional and important role of dipole-dipole interactions as well as the steric interactions with apolar spheres and walls, which favor the preferential adsorption of the dipoles.

B. Dynamics of the composition change

1. Cycling the field reversibly

In this section, we examine the dynamics of population inversion. We first consider a nearly additive mixture at low damping (reduced friction coefficient $\gamma^* = 0.046$). Results for the time evolution of the dipolar spheres mole fraction inside the pore are given in Fig. 7; see also the Supplemental Material for animated snapshots of the filling and emptying [43]. Hereafter, we use the parameters given in Sec. II A to convert the simulation time unit into seconds with the time scale $\tau_N = 2.55 \times 10^{-5} s$. With this scale, one has roughly $t_{\text{cycle}} \sim 0.3 s$ in Fig. 7. Several features of the dynamics are notable. (i) The composition of dipolar spheres in the pore x_2^p saturates slightly below 0.6. This means that the population inversion is not complete (cf. the results in [9] for an open pore) where the mole fraction of dipoles is $x_2^p \approx 0.98$. This is a consequence of working under canonical conditions and using the nearly additive mixture. The particular combination of parameters used here (x_2^b not too small, moderate bulk density) also contributes to give a less marked field-induced variation in x_2^p compared to the previous studies in open [9] and

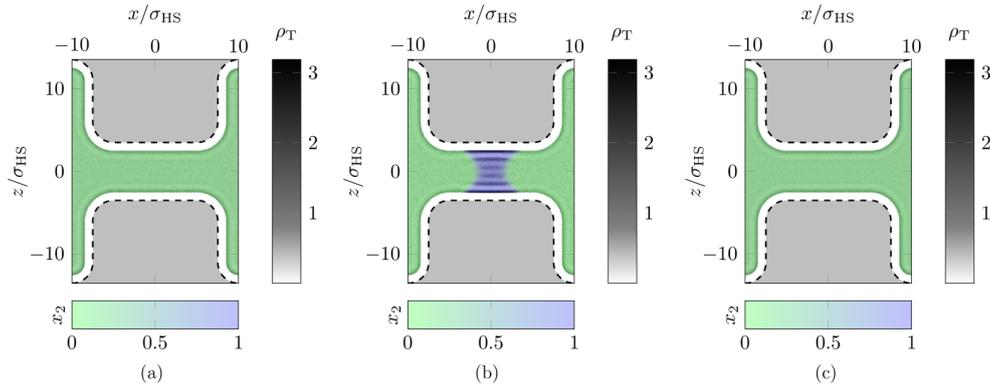


FIG. 6. The 2D density-composition profiles (ρ_T, x_2) from MD simulation with $\gamma^* = 0.046$. The charge densities in the three steps of the field cycle are (a) $q^* = 0$, (b) $q^* = 0 \rightarrow 14.3$, and (c) $q^* = 14.3 \rightarrow 0$.

closed pores [7]. (ii) The filling and emptying dynamics are different. This is understandable considering the contrasting initial conditions: While the dipoles are roughly uniformly distributed throughout the box at zero field, they are mostly concentrated in the channel at nonzero field. (iii) Curiously, just after the field is turned off and emptying begins, x_2^p sharply peaks. This occurs due to an initial decrease in the number of apolar spheres in the channel instead of an increase. This anomalous behavior is most likely due to the sudden expulsion of the dipoles from the channel, which initially also drags a significant number of apolar spheres outside the channel (recall that dipoles that are aligned parallel by the field but not in a head-to-tail configuration repel each other). (iv) After the sharp decrease in x_2^p during emptying, it fluctuates during its relaxation more than prior to filling. These long-lived oscillations, at low damping, are likely a consequence of a large departure from equilibrium of the initial configuration at $q^* = 14.3$ to a channel that has a very small number of dipoles ($N_2 \approx 50$; cf. the number of dipoles in Fig. 10). In Fig. 8, where we used $\gamma^* = 0.46$, which is ten times larger than in Fig. 7, a similar dynamics is observed for both nearly additive and nonadditive mixture. Here t_{cycle} is of course larger, roughly by a factor 5. For different values of γ^* , a nearly linear

scaling of the dynamics with γ^* is shown in Fig. 9: Filling curves with increasing values of γ collapse to a single curve when time is scaled by roughly the same factor as γ . A similar observation holds also for the emptying dynamics. We will thus retain the value $t_{\text{cycle}} \sim 1.5$ s for $\gamma^* = 0.46$ as the reference for discussing its variation with the physical parameters.

The role of the steric effects is shown in Fig. 10, where we plot the number of dipolar spheres in the pore for the same conditions as in Fig. 8 (green) and for a pure dipolar fluid (red). The filling is naturally faster in the latter case, albeit no population inversion occurs here since the other species is absent. Rather, one gets a smooth field-induced filling of the channel by the dipoles. It was shown in Refs. [8,9] that for a pure dipolar fluid at similar conditions, much larger field magnitudes are required to achieve a sufficient density of dipoles in the pore. Recall that the closer to the bulk instability, the lower the field strength required to observe the PINBI effect. Therefore, unless the field strength is high, the field-induced response will concern mostly the suspending medium, while its content in dipoles is weakly modulated by the field.

The effect of increasing the field strength by a factor of 2 on the filling is shown in Fig. 11. The filling is naturally faster for increasing q , an important observation in relation

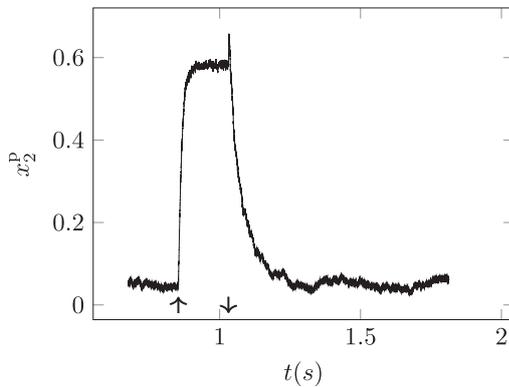


FIG. 7. Filling and emptying dynamics of dipolar spheres inside a channel containing a nearly additive mixture during a cycle $q^* = 0 \rightarrow 14.3 \rightarrow 0$. Here and in the following figures, up and down arrows indicate when the field is turned on and off, respectively. The reduced friction coefficient is $\gamma^* = 0.046$.

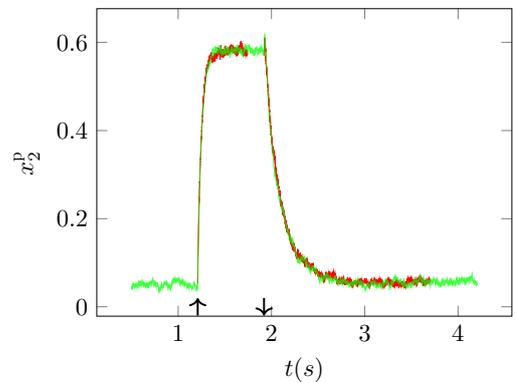


FIG. 8. Filling and emptying of the channel for the cycle $q^* = 0 \rightarrow 14.3 \rightarrow 0$ for nearly additive (red) and nonadditive (green) mixtures. The nearly additive plot was shifted when emptying. The friction coefficient is $\gamma^* = 0.46$.

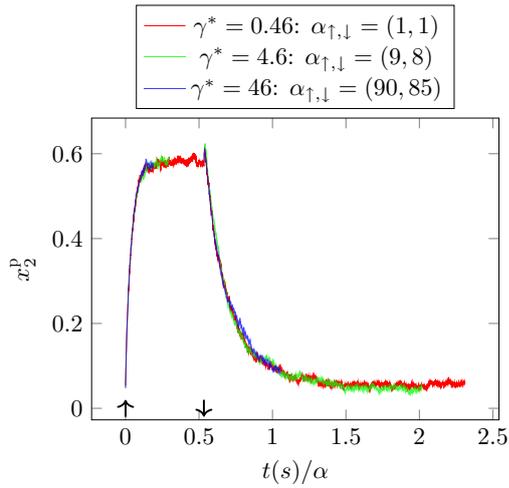


FIG. 9. Filling and emptying versus rescaled time for the cycles $q^* = 14.3 \rightarrow 0$ using several dampings. The parameter α with up and down arrows gives the scaling factor for the filling and the emptying, respectively.

to the value of t_{cycle} that one aims at. However, increasing q beyond a certain threshold value has little effect on the filling time and the saturation concentration; the latter even slightly decreases. We attribute this to two competing effects: At increasing field strength, the reduced potential energy of the dipoles inside the pore, which favors filling, also causes an increase of the orientational order of dipoles in the pore and hence increases their lateral repulsion, which is unfavorable to filling. In passing, we note that the decrease of the height of the initial peak at emptying for smaller q is consistent with the interpretation given in the preceding section.

In all the situations discussed above, the field is switched on and off instantaneously. One may of course do this more progressively. We therefore tested also a smooth (sigmoidal) variation of q or a linear one. As expected, the main effect is a smoother filling or emptying, possibly with longer-lived metastable states, for some state points corresponding to a phase separated fluid, which will be discussed in the next section.

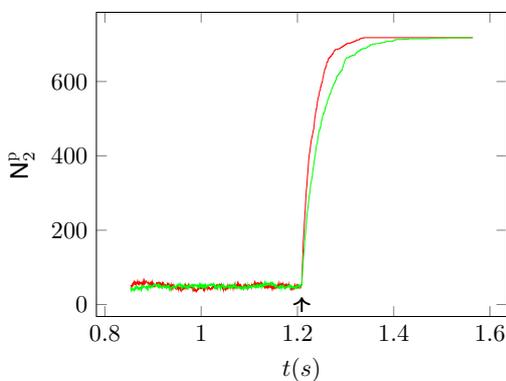


FIG. 10. Filling dynamics for the cycle $q^* = 0 \rightarrow 14.3$: pure dipoles (red) vs the nearly additive mixture (green). The friction coefficient $\gamma^* = 0.46$.

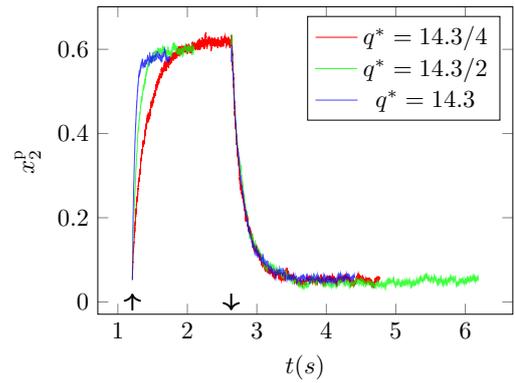


FIG. 11. Filling and emptying for the cycles $q^* = 14.3/4$, $14.3/2$, and $14.3 \rightarrow 0$ of the nearly additive mixture. The friction coefficient is $\gamma^* = 0.46$.

Our discussion thus far has focused on nearly additive mixtures at state points in which the mixture is in a homogeneous one-phase state, both with and without the applied field. Since the PINBI effect is sensitive to the distance from the bulk instability, it is natural to also study a nonadditive mixture. A full cycle for such a mixture (see Table I), in the same state point we used so far ($\rho^b = 0.40, x_2^b = 0.05$), is shown in Fig. 8. Again, the mixture returns to its initial state. Hence, nonadditivity alone is insufficient, at this state point, to generate a qualitatively different cycle. This is not the case, however, in other state points, as shown in the following section.

2. Irreversible field cycle

To illustrate the second kind of behavior, namely, that of irreversible field cycles, we consider a higher $\rho^b = 0.6$ and $x_2^b = 0.1$ for which the nonadditive mixture should be in a two-phase domain at zero field. Starting from a channel nearly empty of dipoles, in a possibly metastable state, the field is switched on and a new equilibrium is reached with almost complete filling $x_2^p \approx 1$. Since a normal field favors mixing, the system is then in a single dipole-rich phase. When the field is switched off, the nonadditive mixture does not return to its initial state in a reasonable time (see Fig. 12); the cycle is irreversible.

In contrast, Fig. 12 also shows that the population inversion in the nearly additive mixture is reversible. This suggests that the nearly additive mixture is at a one-phase state point, though we did not check this by a simulation of the phase equilibrium. For state points corresponding to phase separation, one may view this effect of the field as a means to select one of the coexisting phases, namely, the one rich in dipoles: The initial conditions at zero field with few dipoles should be representative of the dipole-poor phase. For a two-phase state point, after switching on the field and thus favoring a high dipole concentration inside the pore, the system is more likely to remain in this state after turning off the field. Judging from the dipole composition in Fig. 12 after a quite long simulation time, the state that is reached after turning off the field should be close to the actual conjugate phase at zero field.

We plot in Fig. 13 the 2D density-composition maps for the irreversible cycle. When the field is switched on [Fig. 13(b)] the dipoles completely fill the channel and a layered structure

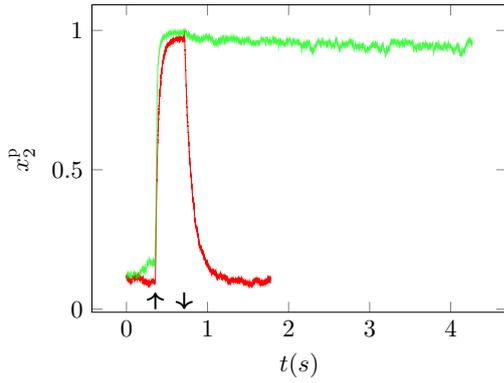


FIG. 12. Cycling the field $q^* = 0 \rightarrow 14.3/2 \rightarrow 0$ for the nearly additive (red) and the nonadditive (green) mixtures. The bulk density and the composition are $\rho^b = 0.6$ and $x_2^b = 0.1$, respectively. The lowest friction coefficient $\gamma^* = 0.046$ was used to speed up the simulation.

is clearly visible. When the field is switched off [Fig. 13(c)] the layering nearly disappears and the dipole composition in the pore slightly decreases. The boundary between dipolar and apolar spheres remains roughly unchanged, although more diffuse.

As a final illustration of the different behaviors that might be observed with some combinations of the parameters, we show in Fig. 14 a situation in between the two distinct behaviors observed in Fig. 12, for the state point ($\rho^b = 0.52, x_2^b = 0.1$) and $\gamma = 0.046$. For these conditions, the nonadditive mixture does not return to the initial state after cycling the field but to states with higher values $x_2^p \approx 0.35$ and $x_2^p \approx 0.25$, at least in the time window of the figure. That different compositions can be reached after successive extinguishment of the field is a clear indication of nonequilibrium final states. In such situations, we find that a MC run started with the MD configuration obtained after 2×10^4 time steps remains also in states with higher x_2^p compared to the MD simulation, an indication that the Langevin dynamics explore clearly distinct states. A possible cause is that the state is metastable at nonzero field. Interestingly, the full cycle appears reproducible, as other

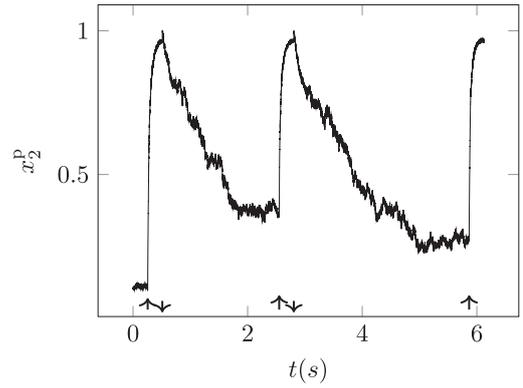


FIG. 14. Reversibly switchable irreversible cycles in the nonadditive mixture. The charge density is $q^* = 0 \rightarrow 14.3/2 \rightarrow 0$. The other parameters are given in the text.

cycles return to the same state at nonzero field. Studying in detail such a situation akin to similar reversibly switchable cycles studied in other contexts (see, for example, [44,45]) is left for future work.

3. Discussion

From the perspective of real experiments, the important point is the time scale of the field-induced transitions. At a given field strength and dipole moment, the relevant parameters are the Newtonian time scale τ_N and the reduced damping parameter $\gamma^* = \gamma \tau_N / m = \tau_N / \tau_R$. One important observation already made above is that the variation of the field cycle time t_{cycle} is roughly linear with γ^* , at least when it is not very small. Here τ_N depends on the particle parameters (size, mass, and interaction strength) and γ on the particle size and solvent viscosity η_s , which is an independent parameter. With $\sigma_{\text{HS}} = 1 \mu\text{m}$, $m = 1 \times 10^{-15} \text{ kg}$, and $\eta_s = 10^{-3} \text{ Pa s}$ one gets $\tau_R = 1 \times 10^{-7} \text{ s}$. Then, from $B_{\text{WCA}}^{(2)} = 2\pi\sigma_{\text{HS}}^3/3$ and $\lambda = 0.9$, $\epsilon_{11} = 194k_B T_a$ gives $\tau_N = 2.55 \times 10^{-5} \text{ s}$ and hence $\gamma^* = 460$. From the friction coefficient $\gamma = k_B T / D_0$ the diffusion time is $\tau_D \sim 2 \text{ s}$. The ordering of these time scales is $\tau_R \ll \tau_N \ll \tau_D$, as expected. This means that for colloids one has $\gamma^* \gg 1$.

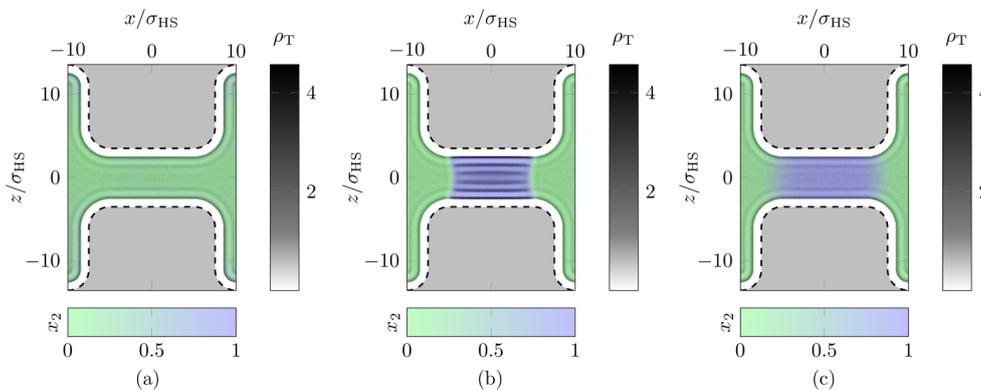


FIG. 13. The 2D density-composition profiles (ρ_T, x_2) from MD simulation with $\gamma^* = 0.046$. The bulk density and composition are $\rho^b = 0.6$ and $x_2^b = 0.1$, respectively. The charge densities in the three steps of the field cycle are (a) $q^* = 0$, (b) $q^* = 0 \rightarrow 14.3/2$, and (c) $q^* = 14.3/2 \rightarrow 0$.

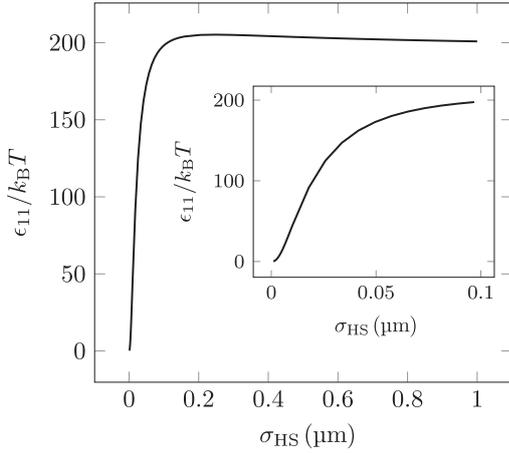


FIG. 15. Interaction strength $\epsilon_{11}/k_B T$ of the WCA potential versus colloid diameter σ_{HS} . The inset shows a close-up for small σ_{HS} .

For the value $\gamma^* = 460$ given above, the field cycle shown in Fig. 9 should last approximately $t_{\text{cycle}} = 1500$ s, if the other parameters are fixed (in particular τ_N).

To obtain shorter times, one may consider using smaller particles, besides increasing the field, which is inefficient beyond a certain threshold (see Fig. 11). Since m , ϵ_{11} , and γ would also be affected, a model for the structure of the colloidal sphere is necessary. One may nevertheless tentatively estimate the scaling as follows: From its definition and using $\gamma = 3\pi\sigma_{HS}\eta_s$, the reduced friction coefficient scales as $\gamma^* \sim \sigma_{HS}^2/(m\epsilon_{11})^{1/2}$. Since the mass scales as σ_{HS}^3 , the variation of γ^* with the particle size is determined by the interaction strength. Insight to the variation of $\epsilon_{11}/k_B T$ with the particle size is gained when $B^{(2)}$ is computed for the actual interaction potential ϕ_{SS} between two spheres of Lennard-Jones centers. Although very steep at the scale of σ_{HS} , ϕ_{SS} differs from a pure hard-sphere interaction that yielded a size-independent interaction strength. The scaling of ϵ_{11} with the size can then be obtained by solving numerically the equation $B_{\text{WCA}}^{(2)} = B_{\phi_{SS}}^{(2)}$ with

$$B^{(2)} = 2\pi \int dr r^2 (1 - e^{-u_{ij}(r)/k_B T}) \quad (9)$$

for an interaction potential $u_{ij}(r)$. Here ϕ_{SS} is computed from the model of $1/r^{12}$ centers uniformly distributed in a sphere of diameter σ_{HS} (see [46] for explicit expressions). Ignoring the van der Waals attraction should be reasonable for hard-sphere-like colloids, as in an index-matched dispersion [47]. We used a Hamaker constant $A_H = 5 \times 10^{-20}$ J typical of hydrocarbons [48] and the corresponding diameter $\sigma_{\text{mol}} = 0.4$ nm of the molecular species uniformly distributed in the sphere [the WCA diameter was then taken as $\sigma = 0.9(\sigma_{HS} + \sigma_{\text{mol}})$, an expression expected to be more realistic for small colloids]. With these conditions, one finds two regimes (see Fig. 15).

(i) For $\sigma_{HS} \gtrsim 0.1 \mu\text{m}$ the interaction strength is roughly constant, $\epsilon_{11}/k_B T \sim 200$, because $\phi_{SS}(r)$ is very steep. This would give $\tau_N \sim \sigma_{HS}^{5/2}$, $\gamma^* \sim \sigma_{HS}^{1/2}$, and hence $t_{\text{cycle}} \sim \sigma_{HS}^3$. The previous estimation $t_{\text{cycle}} = 1500$ s for a size of $1 \mu\text{m}$ would thus become $t_{\text{cycle}} \sim 1.5$ s when using $0.1\text{-}\mu\text{m}$ -sized colloids, i.e., a reduction by a factor 10^3 .

(ii) Below $0.1 \mu\text{m}$, the interaction strength changes with the size, roughly as σ_{HS}^3 in the range $0.01 \mu\text{m} \lesssim \sigma_{HS} \lesssim 0.1 \mu\text{m}$. We thus have $\tau_N \sim \sigma_{HS}$, $\gamma^* \sim 1/\sigma_{HS}$, and hence size-independent time intervals, i.e., $t_{\text{cycle}} \lesssim 1.5$ s if all the other variables remain fixed (this cannot strictly hold, for the dipole moment for example). Below $0.01 \mu\text{m}$, ϵ_{11} behaves roughly as σ_{HS}^2 , giving $\tau_N \sim \sigma_{HS}^{3/2}$ and $\gamma^* \sim 1/\sigma_{HS}^{1/2}$ so that t_{cycle} would decrease linearly with the diameter.

Field cycles even shorter are expected for molecular dimensions. However, one should then keep in mind that our model system assumes flat walls, purely repulsive interactions, etc. On the other hand, our model at high values of γ^* could correspond to colloidal suspensions. Relaxation times are then higher by several orders of magnitude and would however be reliable only for dilute suspensions, since the model lacks the hydrodynamic interactions that exist between macroparticles moving in a molecular fluid. The values $\rho_T \gtrsim 0.4$ used here seem a bit too high to safely neglect hydrodynamic interactions [49–51].

To conclude, realistic estimates of the physical time would require working with a more complete model. It is then necessary to model the system at the appropriate scale and ensure that the reduced parameters used in the computation are consistent with the actual physical parameters. This care for realistic computations is illustrated in some related studies such as that of Edmonds *et al.* [52], who used the same methodology as the one used here to study the forced translocation under an applied voltage of polymers through solid-state nanopores.

IV. CONCLUSION

In summary, we studied the dynamical aspects of the field-induced population change in a confined mixture and confirmed that the field effect can be observed in a realistic geometry. While confirming previous observations pertinent to equilibrium states in infinite pores, the major aspect introduced here is the time evolution towards equilibrium with the switching on or off of the field. We considered the influence of two key parameters: (i) the field strength, showing a nontrivial saturation effect, and (ii) the interaction additivity parameter δ , showing that it can affect the reversibility of the field cycles, opening the possibility to select with the field one of the phases at coexistence. By confirming scaling with the damping parameter of the filling and emptying within Langevin dynamics, it has been possible to extrapolate towards physical times spanning several orders of magnitude. Our results should be helpful in the design of devices based on the dynamical aspects of the composition change [6,15,16]. Finally, depending on the characteristic time scale involved in a specific application, the necessity to improve some aspects of the model to treat molecular or colloidal mixtures has been emphasized.

ACKNOWLEDGMENT

S.S. acknowledges financial support from the European Union's Horizon 2020 program under the Marie Skłodowska-Curie Grant No. 656327.

- [1] *Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, 1992*, edited by M. Suzuki (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- [2] Z. Tan and K. E. Gubbins, Selective adsorption of simple mixtures in slit pores: A model of methane-ethane mixtures in carbon, *J. Phys. Chem.* **96**, 845 (1992).
- [3] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinski-Bartkowiak, Phase separation in confined systems, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1573 (1999).
- [4] C. Bechinger, Colloidal suspensions in confined geometries, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 204 (2002).
- [5] A. Yethiraj and A. van Blaaderen, A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar, *Nature (London)* **421**, 513 (2003).
- [6] Y. Tsori, F. Tournilhac, and L. Leibler, Demixing in simple fluids induced by electric field gradients, *Nature (London)* **430**, 544 (2004).
- [7] C. Brunet, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Structure of highly confined fluids: Mixture of polar and nonpolar macroparticles in an external field, *J. Chem. Phys.* **130**, 134908 (2009).
- [8] C. Brunet, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Controlling the composition of a confined fluid by an electric field, *J. Chem. Phys.* **131**, 221103 (2009).
- [9] C. Brunet, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Binary mixture adsorbed in a slit pore: Field-induced population inversion near the bulk instability, *Phys. Rev. E* **82**, 021504 (2010).
- [10] Y. Duda, E. Vakarín, and J. Alejandre, Stability and interfacial properties of confined nonadditive hard-sphere binary mixture, *J. Colloid Interface Sci.* **258**, 10 (2003).
- [11] F. Jiménez-Ángeles, Y. Duda, G. Odriozola, and M. Lozada-Cassou, Population inversion of a naphthalene mixture adsorbed into a cylindrical pore, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18028 (2008).
- [12] S.-C. Kim, S.-H. Suh, and B.-S. Seong, Population inversion of confined symmetric nonadditive hard-sphere mixtures, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 660 (2009).
- [13] E.-Y. Kim, S.-C. Kim, and B.-S. Seong, Nonadditive penetrable mixtures in nanopores: Surface-induced population inversion, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3180 (2012).
- [14] J. Jordanovic and S. H. L. Klapp, Field-Induced Layer Formation in Dipolar Nanofilms, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 038302 (2008).
- [15] M. T. Sullivan, K. Zhao, A. D. Hollingsworth, R. H. Austin, W. B. Russel, and P. M. Chaikin, An Electric Bottle for Colloids, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 015703 (2006).
- [16] M. E. Leunissen, M. T. Sullivan, P. M. Chaikin, and A. van Blaaderen, Concentrating colloids with electric field gradients. I. particle transport and growth mechanism of hard-sphere-like crystals in an electric bottle, *J. Chem. Phys.* **128**, 164508 (2008).
- [17] H. Löwen, Twenty years of confined colloids: from confinement-induced freezing to giant breathing, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 474203 (2009).
- [18] J. Richardi, M. P. Pileni, and J. J. Weis, Self-organization of confined dipolar particles in a parallel field, *J. Chem. Phys.* **130**, 124515 (2009).
- [19] G. Marcus, S. Samin, and Y. Tsori, Phase-separation transition in liquid mixtures near curved charged objects, *J. Chem. Phys.* **129**, 061101 (2008).
- [20] S. Samin and Y. Tsori, Stability of binary mixtures in electric field gradients, *J. Chem. Phys.* **131**, 194102 (2009).
- [21] S. Samin and Y. Tsori, Vapor-liquid equilibrium in electric field gradients, *J. Phys. Chem. B* **115**, 75 (2011).
- [22] S. Samin, Y. Tsori, and C. Holm, Vapor-liquid coexistence of the Stockmayer fluid in nonuniform external fields, *Phys. Rev. E* **87**, 052128 (2013).
- [23] H. Löwen, Introduction to colloidal dispersions in external fields, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **222**, 2727 (2013).
- [24] R. Roth and D. Gillespie, Physics of Size Selectivity, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247801 (2005).
- [25] R. Roth, M. Rauscher, and A. J. Archer, Selectivity in binary fluid mixtures: Static and dynamical properties, *Phys. Rev. E* **80**, 021409 (2009).
- [26] C. Brunet, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Demixing and field-induced population inversion in a mixture of neutral and dipolar-hard spheres confined in a slit pore, *Mol. Phys.* **110**, 1161 (2012).
- [27] S. Chung, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Effect of an external field on the structure and the phase transitions of a confined mixture of neutral and dipolar hard spheres, *Mol. Phys.* **113**, 3216 (2015).
- [28] H. Schmidle and S. H. L. Klapp, Phase transitions of two-dimensional dipolar fluids in external fields, *J. Chem. Phys.* **134**, 114903 (2011).
- [29] N. Li, H. D. Newman, M. Valera, I. Saika-Voivod, and A. Yethiraj, Colloids with a tunable dipolar interaction: Equations of state and order parameters via confocal microscopy, *Soft Matter* **6**, 876 (2010).
- [30] B. Peng, E. van der Wee, A. Imhof, and A. van Blaaderen, Synthesis of monodisperse, highly cross-linked, fluorescent PMMA particles by dispersion polymerization, *Langmuir* **28**, 6776 (2012).
- [31] J. D. Weeks, Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
- [32] M. Rovere and G. Pastore, Fluid-fluid phase separation in binary mixtures of asymmetric non-additive hard spheres, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A163 (1994).
- [33] P. Hopkins and M. Schmidt, Binary non-additive hard sphere mixtures: Fluid demixing, asymptotic decay of correlations and free fluid interfaces, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 325108 (2010).
- [34] C. Brunet, J. G. Malherbe, and S. Amokrane, Monte Carlo simulation of confined fluids of polarizable particles: An efficient iterative treatment of the local field in slab geometry using Ewald summation, *Mol. Phys.* **108**, 1773 (2010).
- [35] H.-J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann, and C. Holm, ESPResSo—An extensible simulation package for research on soft matter systems, *Comput. Phys. Commun.* **174**, 704 (2006).
- [36] A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim, R. Weeber, F. Fahrenberger, D. Roehm, P. Košovan, and C. Holm, in *Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI*, edited by M. Griebel and M. A. Schweitzer, Lecture Notes in Computational Science and Engineering Vol. 89 (Springer, Berlin, 2013), pp. 1–23.
- [37] J. J. Cerdà, V. Ballenegger, O. Lenz, and C. Holm, P³M algorithm for dipolar interactions, *J. Chem. Phys.* **129**, 234104 (2008).
- [38] J. J. Cerdà, V. Ballenegger, and C. Holm, Particle-particle mesh method for dipolar interactions: On error estimates and efficiency of schemes with analytical differentiation and mesh interlacing, *J. Chem. Phys.* **135**, 184110 (2011).
- [39] A. Arnold, J. de Joannis, and C. Holm, Electrostatics in periodic slab geometries. I, *J. Chem. Phys.* **117**, 2496 (2002).
- [40] J. de Joannis, A. Arnold, and C. Holm, Electrostatics in periodic slab geometries. II, *J. Chem. Phys.* **117**, 2503 (2002).

- [41] A. Bródka, Ewald summation method with electrostatic layer correction for interactions of point dipoles in slab geometry, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 62 (2004).
- [42] Y. Tsori, Colloquium: Phase transitions in polymers and liquids in electric fields, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1471 (2009).
- [43] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevE.95.022605> for animated filling and emptying of the pore.
- [44] H. Gu, L. Bi, Y. Fu, N. Wang, S. Liu, and Z. Tang, Multistate electrically controlled photoluminescence switching, *Chem. Sci.* **4**, 4371 (2013).
- [45] M. Liebi, S. Kuster, J. Kohlbrecher, T. Ishikawa, P. Fischer, P. Walde, and E. J. Windhab, Magnetically enhanced bicelles delivering switchable anisotropy in optical gels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 1100 (2014).
- [46] D. Henderson, D.-M. Duh, X. Chu, and D. Wasan, An expression for the dispersion force between colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 265 (1997).
- [47] S.-E. Phan, W. B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, J. H. Dunsmuir, and R. H. Ottewill, Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions, *Phys. Rev. E* **54**, 6633 (1996).
- [48] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed. (Academic, New York, 2011).
- [49] H. Löwen, Colloidal dispersions in external fields: recent developments, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 404201 (2008).
- [50] K. Grass and C. Holm, Polyelectrolytes in electric fields: Measuring the dynamical effective charge and effective friction, *Soft Matter* **5**, 2079 (2009).
- [51] M. Heinen, A. J. Banchio, and G. Nägele, Short-time rheology and diffusion in suspensions of Yukawa-type colloidal particles, *J. Chem. Phys.* **135**, 154504 (2011).
- [52] C. M. Edmonds, Y. C. Hudiono, A. G. Ahmadi, P. J. Hesketh, and S. Nair, Polymer translocation in solid-state nanopores: Dependence of scaling behavior on pore dimensions and applied voltage, *J. Chem. Phys.* **136**, 065105 (2012).

Bibliographie

- [1] Z. TAN et K. E. GUBBINS, « Selective Adsorption of Simple Mixtures in Slit Pores : A Model of Methane-Ethane Mixtures in Carbon », *The Journal of Physical Chemistry*, t. 96, n° 2, p. 845–854, 1^{er} jan. 1992, ISSN : 0022-3654. DOI : 10 . 1021 / j100181a059. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/j100181a059> (visité le 06/01/2017).
- [2] M. SUZUKI, éd., *Fundamentals of Adsorption : Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption Kyoto, May 17-22, 1992*, Tokyo : Amsterdam; New York : Elsevier Science Ltd, déc. 1993, 818 p., ISBN : 978-0-444-98658-0.
- [3] C. MAFFEO, S. BHATTACHARYA, J. YOO, D. WELLS et A. AKSIMENTIEV, « Modeling and Simulation of Ion Channels », *Chemical Reviews*, t. 112, n° 12, p. 6250–6284, 12 déc. 2012, ISSN : 0009-2665. DOI : 10 . 1021 / cr3002609. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/cr3002609> (visité le 06/01/2017).
- [4] E. DICKINSON, « Food Colloids ... Drifting into the Age of Nanoscience », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, t. 8, p. 346–348, 4–5 nov. 2003, ISSN : 1359-0294. DOI : 10 . 1016 / S1359 - 0294 (03) 00109 - 2. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029403001092> (visité le 06/01/2017).
- [5] R. ETTELAIE, « Computer Simulation and Modeling of Food Colloids », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, t. 8, p. 415–421, 4–5 nov. 2003, ISSN : 1359-0294. DOI : 10 . 1016 / S1359 - 0294 (03) 00096 - 7. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029403000967> (visité le 06/01/2017).
- [6] C. BECHINGER, « Colloidal Suspensions in Confined Geometries », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, t. 7, p. 204–209, 3–4 août 2002, ISSN : 1359-0294. DOI : 10 . 1016 / S1359 - 0294 (02) 00055 - 9. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029402000559> (visité le 06/01/2017).

- [7] A. YETHIRAJ et A. van BLAADEREN, « A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar », *Nature*, t. 421, n° 6922, p. 513–517, 30 jan. 2003, ISSN : 0028-0836. DOI : 10.1038/nature01328. adresse : <http://www.nature.com.ezproxy.u-pec.fr/nature/journal/v421/n6922/full/nature01328.html> (visité le 07/01/2017).
- [8] R. J. HUNTER, *Foundations of Colloid Science*, 2 édition. Oxford; New York : Oxford University Press, 15 fév. 2001, 816 p., ISBN : 978-0-19-850502-0.
- [9] W. B. RUSSEL, D. A. SAVILLE et W. R. SCHOWALTER, *Colloidal Dispersions*, Reprint edition. Cambridge; New York : Cambridge University Press, 27 mar. 1992, 544 p., ISBN : 978-0-521-42600-8.
- [10] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*, 3 édition. Burlington, MA : Academic Press, 27 juin 2011, 704 p., ISBN : 978-0-12-391927-4.
- [11] D. F. EVANS et H. WENNERSTRÖM, *The Colloidal Domain : Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2nd Edition. New York : Wiley-Blackwell, 3 mar. 1999, 672 p., ISBN : 978-0-471-24247-5.
- [12] T. GONG et D. W. M. MARR, « Photon-Directed Colloidal Crystallization », *Applied Physics Letters*, t. 85, n° 17, p. 3760–3762, 25 oct. 2004, ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.1808471. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1808471> (visité le 06/01/2017).
- [13] T. GONG et D. W. M. MARR, « Electrically Switchable Colloidal Ordering in Confined Geometries », *Langmuir*, t. 17, n° 8, p. 2301–2304, 1^{er} avr. 2001, ISSN : 0743-7463. DOI : 10.1021/la001740o. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/la001740o> (visité le 08/01/2017).
- [14] T. GONG, D. T. WU et D. W. M. MARR, « Two-Dimensional Electrohydrodynamically Induced Colloidal Phases », *Langmuir*, t. 18, n° 26, p. 10064–10067, 1^{er} déc. 2002, ISSN : 0743-7463. DOI : 10.1021/la026241x. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/la026241x> (visité le 08/01/2017).
- [15] C. BRUNET, J. G. MALHERBE et S. AMOKRANE, « Controlling the Composition of a Confined Fluid by an Electric Field », *The Journal of Chemical Physics*, t. 131, n° 22, p. 221103, 10 déc. 2009, ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.3273870. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3273870> (visité le 09/01/2017).
- [16] —, « Binary Mixture Adsorbed in a Slit Pore : Field-Induced Population Inversion near the Bulk Instability », *Physical Review E*, t. 82, n° 2, p. 021504, 11 août 2010. DOI : 10.1103/PhysRevE.82.021504. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.021504> (visité le 07/01/2017).

- [17] F. JIMÉNEZ-ÁNGELES, Y. DUDA, G. ODRIOZOLA et M. LOZADA-CASSOU, « Population Inversion of a NAHS Mixture Adsorbed into a Cylindrical Pore », *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 112, n° 46, p. 18 028–18 033, 20 nov. 2008, ISSN : 1932-7447. DOI : 10 . 1021 / jp805678v. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/jp805678v> (visité le 09/01/2017).
- [18] S.-C. KIM, S.-H. SUH et B.-S. SEONG, « Population Inversion of Confined Symmetric Nonadditive Hard-Sphere Mixtures », *Journal of the Korean Physical Society*, t. 54, n° 2, p. 660, 14 fév. 2009, ISSN : 0374-4884. DOI : 10 . 3938 / jkps . 54 . 660. adresse : http://old.kps.or.kr/jkps/abstract_view.asp?articleid=EB3270EB-B312-4AD5-8485-6C2D226839DD (visité le 09/01/2017).
- [19] L. SARKISOV et P. A. MONSON, « Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics », *Langmuir*, t. 17, n° 24, p. 7600–7604, 1^{er} nov. 2001, ISSN : 0743-7463. DOI : 10 . 1021 / la015521u. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/la015521u> (visité le 09/01/2017).
- [20] B. LIBBY et P. A. MONSON, « Adsorption/Desorption Hysteresis in Ink-bottle Pores : A Density Functional Theory and Monte Carlo Simulation Study », *Langmuir*, t. 20, n° 10, p. 4289–4294, 1^{er} mai 2004, ISSN : 0743-7463. DOI : 10 . 1021 / la036100a. adresse : <http://dx.doi.org/10.1021/la036100a> (visité le 09/01/2017).
- [21] S. L. CARNIE et D. Y. C. CHAN, « The Structure of Electrolytes at Charged Surfaces : Ion–dipole Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, t. 73, n° 6, p. 2949–2957, 15 sept. 1980, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 440468. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.440468> (visité le 09/01/2017).
- [22] L. BLUM et D. HENDERSON, « Mixtures of Hard Ions and Dipoles against a Charged Wall : The Ornstein–Zernike Equation, Some Exact Results, and the Mean Spherical Approximation », *The Journal of Chemical Physics*, t. 74, n° 3, p. 1902–1910, 1^{er} fév. 1981, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 441282. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.441282> (visité le 09/01/2017).
- [23] S. H. LEE, J. C. RASAI AH et J. B. HUBBARD, « Molecular Dynamics Study of a Dipolar Fluid between Charged Plates », *The Journal of Chemical Physics*, t. 85, n° 9, p. 5232–5237, 1^{er} nov. 1986, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 451663. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.451663> (visité le 09/01/2017).

- [24] V. RUSSIER, M. L. ROSINBERG, J. P. BADIALI, D. LEVESQUE et J. J. WEIS, « Adsorption of Polar Molecules at a Wall : Monte Carlo Simulations and Integral Equations », *The Journal of Chemical Physics*, t. 87, n° 8, p. 5012–5020, 15 oct. 1987, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 452817. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.452817> (visité le 09/01/2017).
- [25] W. DONG, M. L. ROSINBERG, A. PERERA et G. N. PATEY, « A Theoretical Study of the Solid–electrolyte Solution Interface. I. Structure of a Hard Sphere Ion–dipole Mixture near an Uncharged Hard Wall », *The Journal of Chemical Physics*, t. 89, n° 8, p. 4994–5009, 15 oct. 1988, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 455643. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.455643> (visité le 09/01/2017).
- [26] D. BODA, K.-Y. CHAN et D. HENDERSON, « Monte Carlo Simulation of an Ion-Dipole Mixture as a Model of an Electrical Double Layer », *The Journal of Chemical Physics*, t. 109, n° 17, p. 7362–7371, 23 oct. 1998, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 477342. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.477342> (visité le 09/01/2017).
- [27] S. H. L. KLAPP, « Dipolar fluids under external perturbations », *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 17, n° 15, R525, 2005, ISSN : 0953-8984. DOI : 10 . 1088 / 0953 - 8984 / 17 / 15 / R02. adresse : <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=15/a=R02> (visité le 11/01/2017).
- [28] B. DERJAGUIN et L. LANDAU, « Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes », *Progress in Surface Science*, t. 43, p. 30–59, 1–4 mai 1993, ISSN : 0079-6816. DOI : 10 . 1016 / 0079 - 6816 (93) 90013 - L. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007968169390013L> (visité le 11/01/2017).
- [29] E. J. W. VERWEY, J. T. G. OVERBEEK et J. T. G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Courier Corporation, 1999, 228 p., ISBN : 978-0-486-40929-0.
- [30] J.-P. HANSEN et I. R. McDONALD, *Theory of Simple Liquids, Fourth Edition : With Applications to Soft Matter*, 4 édition. Amstersdam : Academic Press, 10 oct. 2013, 636 p., ISBN : 978-0-12-387032-2.
- [31] J. C. CROCKER, « When Like Charges Attract : The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions », *Physical Review Letters*, t. 77, n° 9, p. 1897–1900, 1996. DOI : 10 . 1103 / PhysRevLett . 77 . 1897.

- [32] Y. LEVIN, M. C. BARBOSA et M. N. TAMASHIRO, « Liquid-state theory of charged colloids », *EPL (Europhysics Letters)*, t. 41, n° 2, p. 123, 15 jan. 1998, ISSN : 0295-5075. DOI : 10 . 1209 / ep1 / i1998 - 00119 - 4. adresse : <http://iopscience.iop.org/article/10.1209/ep1/i1998-00119-4/meta> (visité le 11/01/2017).
- [33] E. TRIZAC, « Long-Range Electrostatic Interactions between like-Charged Colloids : Steric and Confinement Effects », *Physical Review E*, t. 60, n° 6, p. 6530–6533, 1999. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 60 . 6530.
- [34] —, « Effective Interactions between Like-Charged Macromolecules », *Physical Review E*, t. 62, n° 2, R1465–R1468, 2000. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 62 . R1465.
- [35] C. BRUNET, « Effet d'un champ électrique sur la structure et la thermodynamique de suspensions confinées de particules colloïdales dipolaires : étude par simulation Monte-Carlo », thèse de doct., ED SIMME, UPEC, nov. 2009.
- [36] C. BRUNET, J. G. MALHERBE et S. AMOKRANE, « Demixing and Field-Induced Population Inversion in a Mixture of Neutral and Dipolar-Hard Spheres Confined in a Slit Pore », *Molecular Physics*, t. 110, p. 1161–1169, 11-12 10 juin 2012, ISSN : 0026-8976. DOI : 10 . 1080 / 00268976 . 2012 . 660205. adresse : <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2012.660205> (visité le 09/11/2016).
- [37] A. WYSOCKI, « Oscillatory Driven Colloidal Binary Mixtures : Axial Segregation versus Laning », *Physical Review E*, t. 79, n° 4, 2009. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 79 . 041408.
- [38] H. LÖWEN, « Introduction to colloidal dispersions in external fields », *The European Physical Journal Special Topics*, t. 222, n° 11, p. 2727–2737, 1^{er} nov. 2013, ISSN : 1951-6355, 1951-6401. DOI : 10 . 1140 / epjst / e2013 - 02054 - 3. adresse : <http://link.springer.com/article/10.1140/epjst/e2013-02054-3> (visité le 11/01/2017).
- [39] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1989, 412 p., Google-Books-ID : O32VXB9e5P4C, ISBN : 978-0-19-855645-9.
- [40] D. FRENKEL et B. SMIT, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd. Orlando, FL, USA : Academic Press, Inc., 2001, ISBN : 978-0-12-267351-1.
- [41] M. TUCKERMAN, *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. OUP Oxford, 11 fév. 2010, 719 p., Google-Books-ID : UNqmCAAQBAJ, ISBN : 978-0-19-852526-4.

- [42] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *The Journal of Chemical Physics*, t. 21, n° 6, p. 1087–1092, 1^{er} juin 1953, ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1699114. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1699114> (visité le 20/12/2016).
- [43] B. J. ALDER et T. E. WAINWRIGHT, « Phase Transition for a Hard Sphere System », *The Journal of Chemical Physics*, t. 27, n° 5, p. 1208–1209, 1^{er} nov. 1957, ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1743957. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1743957> (visité le 20/12/2016).
- [44] J. K. PERCUS et G. J. YEVICK, « Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates », *Physical Review*, t. 110, n° 1, p. 1, 1^{er} avr. 1958. DOI : 10.1103/PhysRev.110.1. adresse : <http://journals.aps.org.ezproxy.u-pec.fr/pr/abstract/10.1103/PhysRev.110.1> (visité le 13/01/2017).
- [45] W. KRAUTH, *Statistical Mechanics : Algorithms and Computations*. OUP Oxford, 14 sept. 2006, 355 p., Google-Books-ID : g30SDAAAQBAJ, ISBN : 978-0-19-851536-4.
- [46] V. LACHET, A. BOUTIN, B. TAVITIAN et A. H. FUCHS, « Grand canonical Monte Carlo simulations of adsorption of mixtures of xylene molecules in faujasite zeolites », t. 106, p. 307–323, 1^{er} jan. 1997, ISSN : 1364-5498. DOI : 10.1039/A701490B. adresse : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/fd/a701490b> (visité le 22/12/2016).
- [47] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, « Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation in a New Ensemble », *Molecular Physics*, t. 61, n° 4, p. 813–826, 1^{er} juil. 1987, ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268978700101491. adresse : <http://dx.doi.org/10.1080/00268978700101491> (visité le 09/11/2016).
- [48] M. J. BLAIR et G. N. PATEY, « Gas-Liquid Coexistence and Demixing in Systems with Highly Directional Pair Potentials », *Physical Review E*, t. 57, n° 5, p. 5682–5686, 1^{er} mai 1998. DOI : 10.1103/PhysRevE.57.5682. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.57.5682> (visité le 22/12/2016).
- [49] F. REIF, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Long Grove, Ill. : Waveland Press, 1^{er} jan. 2010, 651 p., ISBN : 978-1-57766-612-7.
- [50] N. POTTIER, *Physique statistique hors d'équilibre : Processus irréversibles linéaires*. Les Ulis France ; Paris : EDP Sciences, 21 juin 2007, 524 p., ISBN : 978-2-86883-934-3.

- [51] C. ASLANGUL, *Des mathématiques pour les sciences - Concepts, méthodes et techniques pour la modélisation*, Première Édition. DE Boeck : De Boeck, 5 sept. 2011, 1252 p., ISBN : 978-2-8041-6617-5.
- [52] R. TAILLET, L. VILLAIN et P. FEBVRE, *Dictionnaire de physique*, 3^e édition. Bruxelles : De Boeck, 18 fév. 2013, 912 p., ISBN : 978-2-8041-7554-2.
- [53] A. PHILIPSE, *Notes on Brownian Motion*, 2011.
- [54] E. GUYON, J.-P. HULIN, L. PETIT et J. HINCH, *Hydrodynamique physique*, 3^e édition. Les Ulis : Coédition CNRS Editions, 13 sept. 2012, 694 p., ISBN : 978-2-7598-0561-7.
- [55] C. BRUNET, J. G. MALHERBE et S. AMOKRANE, « Monte Carlo Simulation of Confined Fluids of Polarizable Particles : An Efficient Iterative Treatment of the Local Field in Slab Geometry Using Ewald Summation », *Molecular Physics*, t. 108, n^o 13, p. 1773–1781, 10 juil. 2010, ISSN : 0026-8976. DOI : 10 . 1080 / 00268976 . 2010 . 490794. adresse : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268976.2010.490794> (visité le 20/01/2017).
- [56] W. APPEL, *Mathématiques pour la physique et les physiciens!*, 4^e édition. Paris : H&K, 1^{er} déc. 2008, 584 p., ISBN : 978-2-35141-039-4.
- [57] SDIV. (2015). Fourier Transform of the Error Function, Erf (x) - Mathematics Stack Exchange, adresse : <http://math.stackexchange.com/questions/1244744/fourier-transform-of-the-error-function-erf-x> (visité le 20/12/2016).
- [58] V. BALLENEGGER, « Communication : On the Origin of the Surface Term in the Ewald Formula », *The Journal of Chemical Physics*, t. 140, n^o 16, p. 161 102, 22 avr. 2014, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 4872019. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4872019> (visité le 22/12/2016).
- [59] A. ARNOLD, J. de JOANNIS et C. HOLM, « Electrostatics in Periodic Slab Geometries. I », *The Journal of Chemical Physics*, t. 117, n^o 6, p. 2496–2502, 8 août 2002, ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10 . 1063 / 1 . 1491955. adresse : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/117/6/10.1063/1.1491955> (visité le 09/11/2016).
- [60] A. BRÓDKA, « Comment on “Electrostatics in Periodic Slab Geometries. I” [J. Chem. Phys. 117, 2496 (2002)] », *The Journal of Chemical Physics*, t. 121, n^o 14, p. 7032–7034, 8 oct. 2004, ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10 . 1063 / 1 . 1791551. adresse : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/121/14/10.1063/1.1791551> (visité le 09/11/2016).

- [61] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, « Adsorption and Capillary Condensation of Fluids in Cylindrical Pores by Monte Carlo Simulation in the Gibbs Ensemble », *Molecular Physics*, t. 62, n° 3, p. 701–719, 20 oct. 1987, ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268978700102501. adresse : <http://dx.doi.org/10.1080/00268978700102501> (visité le 09/11/2016).
- [62] Y. DUDA, E. VAKARIN et J. ALEJANDRE, « Stability and Interfacial Properties of Confined Nonadditive Hard-Sphere Binary Mixture », *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 258, n° 1, p. 10–19, 1^{er} fév. 2003, ISSN : 0021-9797. DOI : 10.1016/S0021-9797(02)00042-5. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979702000425> (visité le 09/11/2016).
- [63] J. RICHARDI, M. P. PILENI et J.-J. WEIS, « Self-Organization of Magnetic Nanoparticles : A Monte Carlo Study », *Physical Review E*, t. 77, n° 6, p. 061510, 25 juin 2008. DOI : 10.1103/PhysRevE.77.061510. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.061510> (visité le 11/11/2016).
- [64] S. H. L. KLAPP et M. SCHOEN, « Spontaneous Orientational Order in Confined Dipolar Fluid Films », *The Journal of Chemical Physics*, t. 117, n° 17, p. 8050–8062, 1^{er} nov. 2002, ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1512282. adresse : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/117/17/10.1063/1.1512282;jsessionid=56dy0oo9hzWvPYZVo-KyxzCt.x-aip-live-02> (visité le 11/11/2016).
- [65] S. CHUNG, J. G. MALHERBE et S. AMOKRANE, « Effect of an External Field on the Structure and the Phase Transitions of a Confined Mixture of Neutral and Dipolar Hard Spheres », *Molecular Physics*, t. 113, n° 21, p. 3216–3227, 2 nov. 2015, ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268976.2015.1014003. adresse : <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2015.1014003> (visité le 15/11/2016).
- [66] (11 nov. 2013). The Boost Graph Library - 1.55.0, adresse : http://www.boost.org/doc/libs/1_55_0/libs/graph/doc/ (visité le 15/11/2016).
- [67] (31 jan. 2016). NetworkX Documentation – NetworkX 1.11 Documentation, adresse : <http://networkx.readthedocs.io/en/networkx-1.11/index.html> (visité le 15/11/2016).
- [68] (2016). Graph-Tool : Efficient Network Analysis with Python, adresse : <https://graph-tool.skewed.de/> (visité le 22/11/2016).

- [69] L. ROVIGATTI, S. KANTOROVICH, A. O. IVANOV, J. M. TAVARES et F. SCIORTINO, « Branching Points in the Low-Temperature Dipolar Hard Sphere Fluid », *The Journal of Chemical Physics*, t. 139, n° 13, p. 134 901, 7 oct. 2013, ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10 . 1063 / 1 . 4821935. adresse : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/139/13/10.1063/1.4821935> (visité le 12/11/2016).
- [70] J. RICHARDI et J.-J. WEIS, « Low Density Mesostuctures of Confined Dipolar Particles in an External Field », *The Journal of Chemical Physics*, t. 135, n° 12, p. 124 502, 23 sept. 2011, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 3638048. adresse : <http://aip.scitation.org.ezproxy.u-pec.fr/doi/full/10.1063/1.3638048> (visité le 31/05/2017).
- [71] J. RICHARDI, M. P. PILENI et J. .-J. WEIS, « Self-Organization of Confined Dipolar Particles in a Parallel Field », *The Journal of Chemical Physics*, t. 130, n° 12, p. 124 515, 27 mar. 2009, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 3100304. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3100304> (visité le 16/12/2016).
- [72] J. H. SIKKENK, J. O. INDEKEU, J. M. J. van LEEUWEN et E. O. VOSSNACK, « Molecular-Dynamics Simulation of Wetting and Drying at Solid-Fluid Interfaces », *Physical Review Letters*, t. 59, n° 1, p. 98–101, 6 juil. 1987. DOI : 10 . 1103 / PhysRevLett . 59 . 98. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.98> (visité le 16/12/2016).
- [73] P. K. GHOSH, P. HÄNGGI, F. MARCHESONI, F. NORI et G. SCHMID, « Detectable inertial effects on Brownian transport through narrow pores », *EPL (Europhysics Letters)*, t. 98, n° 5, p. 50 002, 2012, ISSN : 0295-5075. DOI : 10 . 1209 / 0295 - 5075 / 98 / 50002. adresse : <http://stacks.iop.org/0295-5075/98/i=5/a=50002> (visité le 15/12/2016).
- [74] (2016). LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, adresse : <http://lammps.sandia.gov/> (visité le 18/11/2016).
- [75] (2016). STFC Computational Science and Engineering Department - Molecular Simulation, adresse : http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY_CLASSIC/ (visité le 18/11/2016).
- [76] (2016). The Amber Molecular Dynamics Package, adresse : <http://ambermd.org/> (visité le 18/11/2016).
- [77] (2016). Gromacs - Gromacs, adresse : <http://www.gromacs.org/> (visité le 18/11/2016).

- [78] A. ARNOLD, O. LENZ, S. KESSELHEIM, R. WEEBER, F. FAHRENBERGER, D. ROEHM, P. KOŠOVAN et C. HOLM, « ESPResSo 3.1 : Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models », in *Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI*, M. GRIEBEL et M. A. SCHWEITZER, édés., t. 89, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013, p. 1–23, ISBN : 978-3-642-32978-4 978-3-642-32979-1. adresse : http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-32979-1_1 (visité le 18/11/2016).
- [79] (2016). Git, adresse : <https://git-scm.com/> (visité le 18/11/2016).
- [80] (2016). The Linux Kernel Archives, adresse : <https://www.kernel.org/> (visité le 18/11/2016).
- [81] (2016). Bitbucket | The Git Solution for Professional Teams, adresse : <https://bitbucket.org/product> (visité le 18/11/2016).
- [82] C. M. EDMONDS, Y. C. HUDIONO, A. G. AHMADI, P. J. HESKETH et S. NAIR, « Polymer Translocation in Solid-State Nanopores : Dependence of Scaling Behavior on Pore Dimensions and Applied Voltage », *The Journal of Chemical Physics*, t. 136, n° 6, p. 065 105, 14 fév. 2012, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 3682777. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.3682777> (visité le 15/12/2016).
- [83] I. HUOPANIEMI, K. LUO, T. ALA-NISSILA et S.-C. YING, « Polymer Translocation through a Nanopore under a Pulling Force », *Physical Review E*, t. 75, n° 6, p. 061 912, 26 juin 2007. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 75 . 061912. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.061912> (visité le 15/12/2016).
- [84] J. FENG, X. GE, Y. SHANG, L. ZHOU, H. LIU et Y. HU, « Translocation of polymer through a nanopore studied by dissipative particle dynamics », *Fluid Phase Equilibria*, t. 302, p. 26–31, 1-2 mar. 2011, ISSN : 03783812. DOI : 10 . 1016 / j . fluid . 2010 . 07 . 016. adresse : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381210003924> (visité le 16/12/2016).
- [85] D. HENDERSON, D.-M. DUH, X. CHU et D. WASAN, « An Expression for the Dispersion Force between Colloidal Particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 185, n° 1, p. 265–268, 1^{er} jan. 1997, ISSN : 0021-9797. DOI : 10 . 1006 / jcis . 1996 . 4600. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979796946007> (visité le 23/12/2016).
- [86] S.-E. PHAN, « Phase Transition, Equation of State, and Limiting Shear Viscosities of Hard Sphere Dispersions », *Physical Review E*, t. 54, n° 6, p. 6633–6645, 1996. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 54 . 6633.

- [87] H. LÖWEN, « Colloidal dispersions in external fields : Recent developments », *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 20, n° 40, p. 404 201, 2008, ISSN : 0953-8984. DOI : 10 . 1088 / 0953 - 8984 / 20 / 40 / 404201. adresse : <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=40/a=404201> (visité le 11/01/2017).
- [88] K. GRASS et C. HOLM, « Polyelectrolytes in electric fields : Measuring the dynamical effective charge and effective friction », t. 5, n° 10, p. 2079–2092, 11 mai 2009, ISSN : 1744-6848. DOI : 10 . 1039 / B822276B. adresse : <http://pubs.rsc.org.ezproxy.u-pec.fr/en/content/articlelanding/2009/sm/b822276b> (visité le 11/01/2017).
- [89] M. HEINEN, A. J. BANCHIO et G. NÄGELE, « Short-Time Rheology and Diffusion in Suspensions of Yukawa-Type Colloidal Particles », *The Journal of Chemical Physics*, t. 135, n° 15, p. 154 504, 19 oct. 2011, ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 3646962. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3646962> (visité le 11/01/2017).
- [90] C. NGÔ et H. NGÔ, *Physique statistique - 3ème édition*, 3e édition. Paris : Dunod, 8 oct. 2008, 368 p., ISBN : 978-2-10-052153-1.
- [91] P. NOZIÈRES, *Thermodynamique statistique et mouvement brownien : Une introduction*. Paris : Hermann, 11 sept. 2015, 298 p., ISBN : 978-2-7056-9060-1.
- [92] C. ASLANGUL, *Mécanique quantique : Tome 1, Fondements et premières applications*. Bruxelles : De Boeck, 17 sept. 2007, 654 p., ISBN : 978-2-8041-5509-4.
- [93] —, *Mécanique quantique : Tome 2, Développements et applications à basse énergie*, 2e édition. Bruxelles : De Boeck, 19 mar. 2012, 1702 p., ISBN : 978-2-8041-6626-7.
- [94] W. RUDIN, *Analyse réelle et complexe : Cours et exercices*, 3e. Paris : Dunod, 16 sept. 1998, 453 p., ISBN : 978-2-10-004004-9.
- [95] M. TUCKERMAN. (2002). Properties of the Liouville Operator and the Classical Propagator, adresse : http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/mol.dyn/lectures/lecture_9/node2.html (visité le 20/12/2016).
- [96] G. J. MARTYNA, M. E. TUCKERMAN, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN, « Explicit Reversible Integrators for Extended Systems Dynamics », *Molecular Physics*, t. 87, n° 5, p. 1117–1157, 10 avr. 1996, ISSN : 0026-8976. DOI : 10 . 1080 / 00268979600100761. adresse : <http://dx.doi.org/10.1080/00268979600100761> (visité le 20/12/2016).
- [97] M. SCHMIDT et H. LÖWEN, « Phase Diagram of Hard Spheres Confined between Two Parallel Plates », *Physical Review E*, t. 55, n° 6, p. 7228–7241, 1^{er} juin 1997. DOI : 10 . 1103 / PhysRevE . 55 . 7228. adresse : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.7228> (visité le 23/12/2016).

-
- [98] R. L. GRAHAM, D. E. KNUTH et O. PATASHNIK, *Concrete Mathematics : A Foundation for Computer Science*, 2 edition. Reading, Mass : Addison-Wesley Professional, 10 mar. 1994, 672 p., ISBN : 978-0-201-55802-9.
- [99] (2016). Hard Sphere Model Page on SklogWiki - a Wiki for Statistical Mechanics and Thermodynamics, adresse : http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Hard_sphere_model (visité le 23/12/2016).
- [100] M. METCALF, J. REID et M. COHEN, *Modern Fortran Explained*, 4 edition. Oxford; New York : Oxford University Press, 19 mai 2011, 512 p., ISBN : 978-0-19-960142-4.
- [101] E. FREEMAN, B. BATES, K. SIERRA et E. ROBSON, *Head First Design Patterns : A Brain-Friendly Guide*, 1st edition. Sebastopol, CA : O'Reilly Media, oct. 2004, 694 p., ISBN : 978-0-596-00712-6.