



**HAL**  
open science

# Simulation mésoscopique pour le transport d'électrolytes asymétriques en taille et en charge

Xudong Zhao

► **To cite this version:**

Xudong Zhao. Simulation mésoscopique pour le transport d'électrolytes asymétriques en taille et en charge. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066420 . tel-01888333

**HAL Id: tel-01888333**

**<https://theses.hal.science/tel-01888333>**

Submitted on 5 Oct 2018

**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.



# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

ÉCOLE DOCTORALE : 388

Par **Xudong ZHAO**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie physique et Chimie Analytique

## Simulation mésoscopique pour le transport d'électrolytes asymétriques en taille et en charge

Directeur de thèse : Pr. Marie JARDAT

Soutenance prévue le : 30 Septembre 2016

devant la commission d'examen formée de :

M. Jean-Francois DUFRÊCHE, Professeur ..... Rapporteur

M. Gerald KNELLER, Professeur ..... Rapporteur

Mme Maria BARBI, Professeur ..... Examineur

M. Arnaud VIDECOQ, Professeur ..... Examineur

M. Vincent DAHIREL, Maître de conférences ..... Invité

Mme Marie JARDAT, Professeur ..... Directeur de thèse



## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étendre le champ d'application d'une méthode de simulation mésoscopique, appelée « Stochastic Rotation Dynamics » (SRD), au cas des électrolytes asymétriques en taille et en charge, tels que les suspensions de nanoparticules chargées. La modélisation de ces systèmes est difficile d'une part à cause des interactions à longue portée entre les solutés (interactions électrostatiques et hydrodynamiques), et d'autre part à cause de la différence entre les échelles de taille et de temps des espèces chargées.

Nous avons adapté les algorithmes existants et développé de nouveaux algorithmes afin d'étudier les propriétés dynamiques des solutés, telles que l'autodiffusion et la conductivité électrique, en gardant un bon compromis entre la précision et l'efficacité. Ce travail est financé par le projet ANR « Celadyct ».

## Abstract

The objective of this thesis is to extend the scope of the mesoscopic simulation technique called "Stochastic Rotation Dynamics" (SRD), for asymmetric electrolytes, such as suspensions of charged nanoparticles. The modeling of these systems is difficult, firstly because of long-range interactions between solutes (electrostatic and hydrodynamic interactions), and secondly due to the difference between the size and time scales of charged species.

We have adapted the existing algorithms, and developed new ones in order to study the dynamic properties of solutes, such as self-diffusion and electrical conductivity, keeping up with a good compromise between accuracy and efficiency. This work is funded by the ANR project "Celadyct".



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>4</b>
<b>Contexte et Objectifs</b>	<b>5</b>
<b>1 Principe de la simulation Stochastic Rotation Dynamics</b>	<b>10</b>
1.1 Description de l'algorithme SRD . . . . .	11
1.1.1 Phase de propagation . . . . .	12
1.1.2 Phase de collision . . . . .	12
1.2 Les paramètres et les grandeurs physiques . . . . .	13
1.2.1 Unités SRD . . . . .	14
1.2.2 Invariance Galiléenne . . . . .	14
1.2.3 Viscosité cinématique . . . . .	16
1.2.4 Nombre de Schmidt . . . . .	17
1.2.5 Nombre de Knudsen . . . . .	17
1.3 Conclusion . . . . .	18
<b>2 Interaction du fluide avec une surface solide : cas d'un écoulement dans un milieu poreux</b>	<b>19</b>
2.1 Contexte et objectifs de ce chapitre . . . . .	20
2.1.1 Condition de glissement / non-glissement d'un fluide sur un solide	21
2.1.2 Systèmes étudiés dans la suite de ce chapitre . . . . .	22
2.2 Simulation de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux . . . . .	24
2.2.1 Comment créer l'écoulement du fluide? . . . . .	24
2.2.2 Comment décrire la condition de non-glissement? . . . . .	26
2.2.3 Comment traiter les cellules de fluide SRD proches de la surface solide? . . . . .	29
2.2.4 Quelle thermostat choisir? . . . . .	31
2.2.5 Quelle régime d'écoulement? . . . . .	32
2.3 Étude de l'écoulement de Poiseuille . . . . .	33

2.3.1	Paramètres de la simulation . . . . .	33
2.3.2	Résultats : Profil de vitesse . . . . .	34
2.4	Cas d'une géométrie complexe . . . . .	38
2.4.1	Paramètres de la simulation . . . . .	39
2.4.2	Étude de l'écoulement . . . . .	40
2.4.3	Champ de vitesse . . . . .	42
2.5	Conclusion . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Dynamique des solutés couplés au solvant dans la phase de collision</b>	<b>44</b>
3.1	Principe du couplage collisionnel . . . . .	45
3.1.1	Phase de collision couplée . . . . .	46
3.1.2	Phase de propagation hybride . . . . .	46
3.2	Calcul des coefficients de transport . . . . .	47
3.3	Détermination du coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés .	49
3.3.1	Principe . . . . .	49
3.3.2	Systèmes étudiés pour le calcul de $D^0$ . . . . .	50
3.3.3	Résultats . . . . .	50
3.3.4	Conclusion . . . . .	52
3.4	Implémentation d'un algorithme de type sphères dures pour les solutés	52
3.4.1	Algorithme CC-HSMD . . . . .	53
3.4.2	Description des systèmes étudiés - Paramètres des simulations .	55
3.4.3	Résultats . . . . .	55
3.5	Comment $M_{ed}$ , $\gamma$ et $\sigma_{ed}$ influencent-ils la diffusion ? . . . . .	57
3.5.1	Description des simulations effectuées . . . . .	57
3.5.2	Résultats . . . . .	59
3.6	Couplage Collisionnel Alternatif . . . . .	61
3.6.1	Principe de la méthode proposée . . . . .	61
3.6.2	Influence d'un thermostat sur la diffusion . . . . .	62
3.6.3	Résultats . . . . .	63
3.7	Simulation de solutés chargés . . . . .	66
3.7.1	Calcul des interactions électrostatiques . . . . .	66
3.7.2	Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CC-HSMD .	67
3.7.3	Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CCA-WCA .	70
3.7.4	Influence du volume exclu des solutés sur la diffusion d'un électrolyte 1-1 . . . . .	71
3.7.5	Cas d'un électrolyte 2-1 du type $\text{CaCl}_2$ . . . . .	72
3.8	Conclusion . . . . .	73

<b>4</b>	<b>Dynamique de solutés possédant un volume exclu au solvant</b>	<b>76</b>
4.1	Description des algorithmes utilisés . . . . .	77
4.1.1	Couplage à force centrale (CFC) . . . . .	77
4.1.2	Algorithme "Stochastic Reflection Rules (SRR)" . . . . .	78
4.2	Coefficient de diffusion à dilution infinie d'un soluté en couplage CFC ou SRR avec le solvant . . . . .	80
4.2.1	Méthode utilisée . . . . .	80
4.2.2	Résultats . . . . .	81
4.2.3	Influence de la taille des cellules de collision sur la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie . . . . .	82
4.3	Comparaison entre les résultats obtenus par les méthodes CFC et SRR à concentration finie . . . . .	86
4.4	Conclusion . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Dynamique des solutés dans des solutions de nanoparticules chargées</b>	<b>90</b>
5.1	Introduction . . . . .	90
5.2	Méthodes de simulation . . . . .	92
5.2.1	Schéma "Stochastic Reflection Rules" pour les contre-ions . . . . .	92
5.2.2	Résumé des différents schémas de couplage utilisés . . . . .	93
5.3	Systèmes étudiés et paramètres de la simulation . . . . .	94
5.3.1	Fonctions de distribution radiales . . . . .	95
5.3.2	Validation de la procédure SRR pour les contre-ions . . . . .	99
5.4	Application : Influence de la fraction volumique sur les propriétés dyna- miques . . . . .	104
5.5	Conclusion . . . . .	108
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>111</b>
	<b>Annexe Article soumise à Phys. Rev. E.</b>	<b>115</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>136</b>





# Contexte et Objectifs

Les systèmes colloïdaux sont généralement définis comme des systèmes dans lesquels au moins une longueur caractéristique est inférieure au micromètre. Cette définition englobe un ensemble très vaste de systèmes, parmi lesquels les suspensions aqueuses de nanoparticules solides chargées représentent un cas particulier. C'est à ce type de système que l'on s'intéresse dans ce travail.

La question centrale qui préoccupe à la fois ceux qui "fabriquent" des suspensions colloïdales et ceux qui les utilisent, pour des applications industrielles par exemple, est celle de la stabilité de ces milieux. Selon les cas, on cherche soit à faire sédimenter une suspension (applications dans le domaine de traitement des effluents par exemple) soit au contraire à les stabiliser sur une échelle de temps la plus longue possible (applications dans les domaines de la cosmétique ou de la peinture par exemple). Dans les deux cas, ce sont les interactions entre les objets qui contrôlent cette stabilité. Bien souvent, quand le solvant est aqueux, une façon simple de stabiliser ou déstabiliser des suspensions colloïdales est de jouer sur les interactions électrostatiques répulsives qui s'exercent entre les particules. D'après la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeek [1]) introduite en 1939, les interactions effectives entre les particules colloïdales sont la somme d'interactions attractives à courte portée de type Van der Waals, et des interactions électrostatiques à longue portée. Plus la répulsion électrostatique entre les particules chargées est intense, plus les objets se repoussent et plus la suspension est stabilisée. En présence de sel ajouté, on génère un écrantage électrostatique entre les colloïdes qui diminue la répulsion. Les objets colloïdaux peuvent alors se trouver à des distances relativement courtes au cours de leurs déplacements et dans ce cas, l'attraction de Van der Waals conduit à leur agrégation. Les agrégats, plus lourds, sédimentent plus facilement et la suspension devient instable [2]. Pour les suspensions colloïdales stabilisées par les charges, les paramètres qui contrôlent l'interaction moyenne entre les colloïdes sont en première approximation la charge des objets, leur taille, et la salinité du milieu (la nature du matériau qui constitue les particules est évidemment aussi un paramètre important).

Dans la communauté des colloïdes, on caractérise donc usuellement les particules

---

en suspension en déterminant après la synthèse la taille et la charge des particules dispersées. La taille peut être évaluée par diverses méthodes expérimentales telle que la diffusion de lumière (en milieu diluée) ou la microscopie pour les objets les plus gros. La charge est en général reliée à la grandeur appelée potentiel zêta, qui est le potentiel électrostatique créé par la particule en solution à une distance  $d$  de la surface de la particule située dans le plan de cisaillement du solvant. Divers appareils existent pour évaluer le potentiel zêta : les plus courants sont les appareils de vélocimétrie laser. Quand les suspensions sont opaques ou concentrées, les méthodes optiques ne peuvent pas être utilisées et une méthode alternative existe, basée sur le couplage entre onde acoustique et champ électrique : l'acoustophorométrie. En effet, quand on applique une onde acoustique sur une suspension colloïdale, l'onde de pression qui se propage dans le fluide met en mouvement les molécules du milieu [3, 4, 5]. Les constituants se déplacent sous l'influence de cette onde de pression sur des distances qui dépendent de leur masse, et si les objets présents dans le milieu ont des charges différentes (par exemple, les colloïdes et leurs contre-ions), cette différence de déplacement entre objets de charges différentes crée une différence de potentiel électrique au sein du milieu. La mesure de cette différence de potentiel ou du courant électrique qui en découle permet de remonter à la charge et à la masse des objets. La grande majorité des méthodes expérimentales permettant d'évaluer la charge d'un objet colloïdal reposent donc sur la mesure d'une de ses propriétés dynamiques. Comme il ne s'agit pas de mesures directes de la charge, un modèle ou une théorie adaptée sont nécessaires pour faire le lien entre la grandeur mesurée et la propriété d'intérêt.

La littérature concernant la description théorique des propriétés dynamiques des colloïdes chargés (mobilité électrophorétique, mobilité acoustophorétique, coefficient de diffusion, conductivité électrique..) est abondante [6]. Cependant, la plupart des théories développées pour les colloïdes reposent sur au moins une approximation majeure : la particule colloïdale est très grande devant les ions de la suspension (contre-ions compensateurs et ions du sel ajouté) et les ions peuvent être décrits simplement à l'aide des modèles très simplifiés de type Debye-Hückel [7] (approche champ moyen dans laquelle les ions sont des points chargés). De plus, comme les petits ions ont une dynamique beaucoup plus rapide que les colloïdes, on considère en général qu'ils "suivent" la dynamique des colloïdes et qu'une description statique moyenne de leurs propriétés est suffisante. Quand les particules en suspension ont une taille de l'ordre du nanomètre, cette approximation est évidemment infondée (les ions en solution aqueuse ont un diamètre de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres). L'utilisation des théories usuelles des colloïdes n'est donc pas adaptée. D'un autre côté, quand les particules en suspension ont un diamètre de l'ordre du nanomètre, on peut aussi les aborder comme des

gros ions, et traiter la suspension comme un cas particulier de solution d'un électrolyte très asymétrique en taille et en charge. La théorie des électrolytes, que ce soit du point de vue des propriétés thermodynamiques (coefficient d'activité, pression osmotique..) ou du point de vue des propriétés de transport (conductivité électrique, coefficient de diffusion) est elle aussi très documentée dans la littérature [7, 8]. Au sein du laboratoire PHENIX par exemple, des théories analytiques ou semi-analytiques prédictives du transport dans les électrolytes ont été développées depuis les années 1980 [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18], et constituent des avancées importantes par rapport aux travaux fondateurs d'Onsager et Fuoss dans la première moitié du XXème siècle [19]. Cependant, là encore, les approximations sur lesquelles reposent ces théories analytiques se révèlent souvent inappropriées quand les électrolytes sont très asymétriques.

La simulation numérique constitue donc une approche alternative qui doit permettre d'étudier les propriétés dynamiques des nanoparticules chargées en solution aqueuse, en présence de sel ajouté ou non, en s'affranchissant des approximations usuelles des théories des colloïdes et des théories des électrolytes. La modélisation de ces systèmes n'est cependant pas simple. D'abord, ils mettent en jeu un nombre considérable d'atomes : une nanoparticule d'oxyde de fer de rayon typique de 5 nm contient environ  $10^5$  atomes, et elle baigne dans un solvant moléculaire (l'eau), en présence de nombreux contre-ions. De plus, les échelles de temps sur lesquelles s'observe le transport diffusif des espèces sont longues. Dans l'eau, une nanoparticule de 5 nm de rayon mettra un temps caractéristique  $\tau^*$  de l'ordre de 60 ns pour diffuser sur une distance égale à son propre rayon. La simulation numérique de ces systèmes nécessite le calcul des trajectoires d'un grand nombre d'atomes sur de longues durées, ce qui est hors de portée d'une simulation de dynamique moléculaire reposant sur une description du système au niveau atomique. Pour simplifier la description du système, on peut commencer par simplifier la description du solvant. De plus, en ce qui concerne les nanoparticules, on peut envisager une description simplifiée de ces objets qui seraient modélisés comme des sphères chargées.

Il existe deux grandes classes d'algorithmes permettant une description simplifiée du solvant : les méthodes à solvant continu et les méthodes à solvant granulaire. L'approche consistant à remplacer les molécules du solvant par un milieu continu existe depuis les années 1970, avec les premières simulations de dynamique brownienne proposées par Ermak [20] puis celles de dynamique de Langevin [21]. Ces modèles de solvant simplifié doivent rendre compte à la fois de l'influence du solvant sur les interactions directes entre solutés (effets de solvation ou d'écrantage électrostatique) mais aussi de son influence sur leurs propriétés dynamiques. En particulier, deux effets du solvant doivent être représentés : la thermalisation par le solvant, associée au mouvement brownien, et les interactions indirectes, liées à l'hydrodynamique [22]. Ces dernières sont les plus

difficiles à modéliser du point de vue algorithmique et nécessitent un temps de calcul plus important (on peut les modéliser comme des interactions à  $N$  corps et à longue portée). L'algorithme de dynamique brownienne d'Ermak rend compte du mouvement brownien, mais ne permet de décrire les interactions hydrodynamiques que pour des systèmes dilués, dont la fraction volumique ne dépasse pas 10% [23], et dans des géométries simples [24, 25, 26]. D'autres méthodes que la dynamique brownienne permettent de rendre compte des interactions hydrodynamiques entre les solutés. L'algorithme de *Lattice Boltzmann* est, comme son nom l'indique, une méthode sur réseau, en solvant implicite. Elle rend compte du champ de vitesse du fluide décrit par les équations de Navier-Stokes et peut être couplée à une dynamique de solutés [27, 28]. Le fait que cette méthode soit sur réseau est néanmoins une contrainte pour l'appliquer à des systèmes où les solutés sont sphériques. Des méthodes à solvant granulaire sont aussi envisageables. La *Dissipative Particle Dynamics* [29, 30, 31] est une méthode avec une description du solvant à gros grains : chaque particule DPD correspond physiquement à un groupe de molécules de solvant (typiquement plusieurs dizaines) et interagit avec les autres par le biais de forces dissipatives de type champ moyen décrivant le comportement du fluide à l'échelle, choisie, de la particule DPD. Récemment, en 1999, une autre méthode de simulation en solvant granulaire a été proposée par Malevanets et Kapral [32] : la *Stochastic Rotation Dynamics* ou SRD, encore appelée Multiple Particle Collision Dynamics (MPCD) par certaines équipes. La méthode SRD est un algorithme de fluide pur qui a été développé dans le but d'être couplé à une dynamique de solutés [33]. Elle permet de rendre compte des fluctuations thermiques tout en reproduisant le champ de vitesse du fluide solution des équations de Navier-Stokes. La SRD peut être vue comme l'équivalent de l'algorithme *Lattice Boltzmann* dans un espace continu. Depuis une dizaine d'année, le recours à cette méthode pour prédire la dynamique de suspensions, de systèmes confinés ou de polymères s'est intensifié (voir par exemple les références [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]). Plusieurs méthodes de couplage de la dynamique du solvant à celle du soluté existent dans la littérature.

L'algorithme SRD se prête bien à la parallélisation et des équipes ont développé des codes s'exécutant sur GPU [41, 42].

Au laboratoire PHENIX dans lequel ce travail de thèse s'est déroulé, l'équipe Modélisation et Expériences Multiéchelles (MEM) développe des méthodes de modélisation et de simulation numérique multi-échelles pour étudier des propriétés structurales et dynamiques de systèmes chargés tels que des solutions d'électrolytes, des suspensions colloïdales et des systèmes aux interfaces solide-liquide. Un travail de thèse mené par Guillaume Batôt au sein de l'équipe et soutenu en septembre 2013 [43] a été consacré au développement d'un code de SRD permettant de simuler les propriétés dynamiques de

---

colloïdes chargés en solution. Les prédictions des différentes variantes de la littérature pour coupler une dynamique moléculaire de solutés à un fluide décrit par la SRD ont été pour la première fois comparées quantitativement dans le cas de solutés chargés, et comparées à des simulations de dynamique brownienne avec et sans interactions hydrodynamiques. Le travail de G. Batôt s'est limité au cas de solutions d'électrolytes 1-1 (type KCl) ou 2-2 (type CaSO<sub>4</sub>). De plus, il n'a considéré que le cas où la condition limite du solvant sur la particule solide en mouvement était une condition de glissement (la vitesse du solvant est égale à celle de la particule au contact de sa surface).

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'étendre le champ d'application de la SRD au cas des suspensions de nanoparticules chargées, avec éventuellement une condition aux limites de non-glissement du solvant à la surface des particules, ainsi que dans le cas où l'on a un excès de sel. Nous avons adapté les algorithmes existants, et développé de nouveaux algorithmes en essayant le plus possible de diminuer le temps de calcul, tout en conservant une précision raisonnable.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présentons rapidement le principe de la Stochastic Rotation Dynamics pour modéliser un fluide pur. Le deuxième chapitre décrit les méthodes permettant de modéliser les différentes conditions aux limites solvant/solide et leur application à deux types d'écoulements dans des milieux poreux. Dans le troisième chapitre, on présente une des méthodes usuelles utilisée pour coupler un soluté au fluide, le couplage collisionnel, ainsi que les algorithmes que nous proposons pour en améliorer l'efficacité. Les performances en terme de précision des méthodes proposées sont évaluées sur le cas de la simulation de particules neutres et de particules chargées de même taille (électrolytes 1-1 et 2-1). Le quatrième chapitre est consacré à la seconde méthode usuelle pour coupler le fluide aux solutés, le couplage par force centrale. Enfin, nous présentons dans le cinquième chapitre des applications de ces différentes méthodes à la simulation de suspensions de nanoparticules chargées.

Ce travail de thèse a été financé par l'ANR au sein du projet CELADYCT (ANR-12-BS08-0017-01) "Propriétés électriques de colloïdes par électroacoustique et conductivité dynamique" porté par Emmanuelle DUBOIS.



# Chapitre 1

## Principe de la simulation Stochastic Rotation Dynamics

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Description de l’algorithme SRD</b>	<b>11</b>
1.1.1	Phase de propagation	12
1.1.2	Phase de collision	12
<b>1.2</b>	<b>Les paramètres et les grandeurs physiques</b>	<b>13</b>
1.2.1	Unités SRD	14
1.2.2	Invariance Galiléenne	14
1.2.3	Viscosité cinématique	16
1.2.4	Nombre de Schmidt	17
1.2.5	Nombre de Knudsen	17
<b>1.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>18</b>

---

*Ce chapitre reprend les points essentiels sur la méthode SRD déjà décrits dans la thèse de Guillaume Batôt [43].*

En 1999, Malevanets et Kapral [32] ont proposé un algorithme permettant de simuler le comportement d’un fluide mésoscopique appelé *Stochastic Rotation Dynamic* (SRD). Cet algorithme a depuis connu de nombreuses évolutions et est parfois désigné par le terme *Multi-Particle Collision dynamics* (MPC) en référence à une classe plus générale d’algorithmes. La SRD permet de modéliser le comportement hydrodynamique d’une fluide ainsi que ses fluctuations thermiques, ce qui est important pour étudier la diffusion de particules. En mécanique des fluides, les équations de Navier-Stokes sont des équations aux dérivées partielles non linéaires qui décrivent le mouvement des fluides « newtoniens » (liquide et gaz visqueux ordinaires) dans l’approximation des milieux continus. Il existe plusieurs façons équivalentes d’exprimer les équations de



Navier-Stokes par les lois de conservation. Équation de bilan de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.1)$$

Équation de bilan de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}} + \rho \vec{f} \quad (1.2)$$

Équation de bilan de l'énergie :

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [(\rho e + p) \vec{v}] = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\bar{\tau}} \cdot \vec{v}) + \rho \vec{f} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot (\vec{q}) + r \quad (1.3)$$

La SRD conserve parfaitement la masse, la quantité de mouvement, et l'énergie. Pour prouver que la méthode SRD peut produire correctement l'hydrodynamique, on peut utiliser cette méthode pour étudier un écoulement fluide dont le champ de vitesse est solution des équations de Navier-Stokes.

La SRD a été spécifiquement développée dans le but de la coupler avec des solutés afin de modéliser des fluides complexes, typiquement des polymères ou un mélange d'espèces dans un fluide en écoulement. C'est un algorithme stochastique à temps discret mais continu dans l'espace des phases. Dans leur publication [32] Malevanets et Kapral ont montré que l'algorithme vérifie le théorème H<sup>1</sup> et obtiennent les équations hydrodynamiques spécifiques ainsi que certains coefficients de transport du fluide. Dans ce chapitre nous décrirons brièvement le fonctionnement et les différentes propriétés d'un fluide pur modélisé par SRD, sans champ extérieur et non couplé à des solutés. Les différentes méthodes de couplages entre fluide et solutés feront l'objet des chapitres suivants.

## 1.1 Description de l'algorithme SRD

L'algorithme de SRD permet de reproduire le champ de vitesse le champ de vitesse d'un fluide décrit par les équations de Navier-Stokes tout en prenant en compte l'agitation thermique du mouvement brownien.

Les particules de fluide, explicitement modélisées, sont décrites comme des particules ponctuelles de masse unité ( $m_f = 1$ ) dont les positions et les vitesses sont incrémentées au cours de deux phases spécifiques qui sont respectivement la phase dite de *propagation* et la phase dite de *collision*. La première (propagation) permet le trans-

---

1. Le champ de vitesse du fluide relaxe vers une distribution de Maxwell.

port de la quantité de matière du fluide; la seconde (collision) permet des échanges de quantité de mouvement entre les particules. Ces phases respectent la conservation locale de la quantité de matière et de la quantité de mouvement permettant ainsi de retrouver les équations de Navier-Stokes. Pour un fluide pur ces phases se succèdent l'une après l'autre.

### 1.1.1 Phase de propagation

Au cours de la phase de propagation (voir la figure 1.1), les positions des particules sont incrémentées en fonction de leur vitesse. Cela correspond à un transport balistique pour l'ensemble des particules :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t_c) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t_c \quad (1.4)$$

avec  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$  la position et la vitesse de la particule  $i$ ,  $\delta t_c$  correspond au temps physique du déplacement entre deux phases de collision. On note souvent  $\delta t_c$  sous la forme  $\delta t_c = i_{col}\delta t$ . Dans cette phase, les particules n'interagissent pas entre elles, l'effet des interactions est modélisé par la phase de collision.

### 1.1.2 Phase de collision

La phase de collision succède à la phase de propagation (voir la figure 1.2). La boîte de simulation est découpée en cellules élémentaires cubique et dans chacune d'elles est effectuée une rotation des vecteurs vitesses des particules SRD par rapport à la vitesse du centre de masse de la cellule considérée :

$$\mathbf{v}_{i \in cell}(t + \delta t_c) = \mathbf{v}_{c.d.m}^{cell}(t) + \mathcal{R}_\alpha[\mathbf{v}_{i \in cell}(t) - \mathbf{v}_{c.d.m}^{cell}(t)], \quad (1.5)$$

où  $\mathcal{R}_\alpha$  est une matrice de rotation d'angle  $\alpha$  et  $\mathbf{v}_{c.d.m}^{cell}$  la vitesse du centre de masse des particules contenues dans la cellule  $cell$ . L'angle  $\alpha$  de la rotation est un paramètre fixe pour toute la simulation et est commun à l'ensemble des cellules de rotation. Par contre, l'axe de rotation est choisi aléatoirement à chaque nouvelle phase de collision et est différent dans chaque cellule (d'où le nom de l'algorithme *Stochastic Rotation Dynamics*). Cette transformation garde invariante la vitesse du centre de masse de la cellule, assurant ainsi la conservation locale de la quantité de mouvement. Les particules vont, au cours de la phase de propagation suivante, échanger de cellule en fonction de leur nouvelle vitesse et propager ainsi la quantité de mouvement.

## 1 – l'étape de propagation

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t_c) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t_c \mathbf{v}_i(t)$$

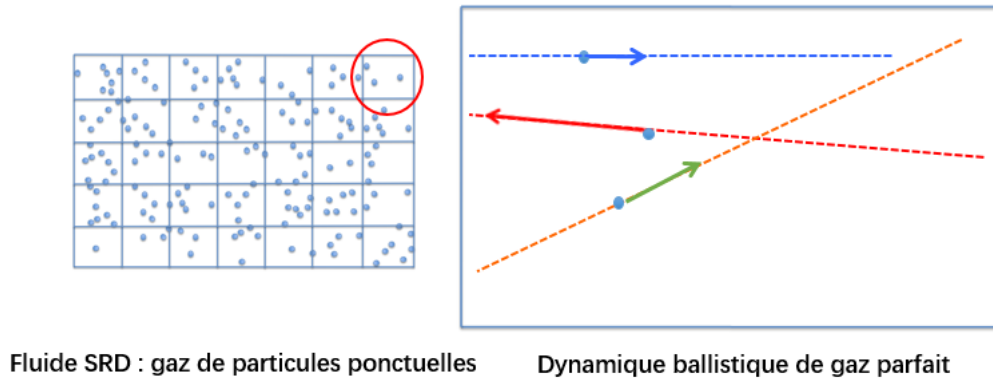


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la phase de propagation.

## 2 – l'étape de rotation

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t_c) = \mathbf{v}_{c.o.m}^{cell}(t) + \mathcal{R}_\alpha[\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_{c.o.m}^{cell}(t)]$$

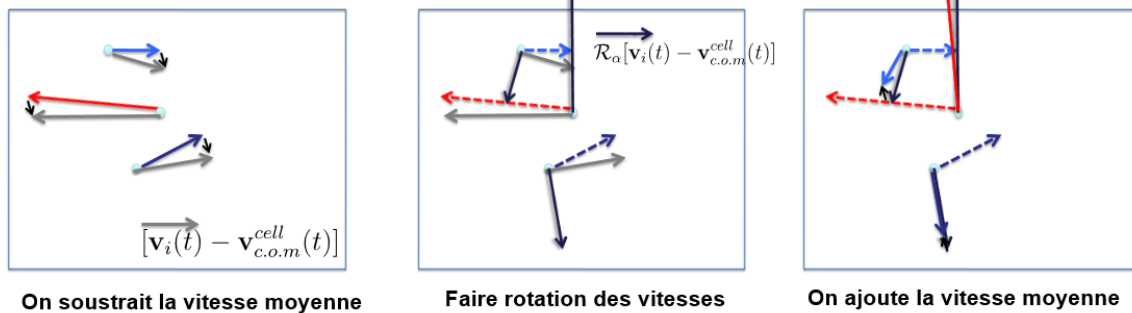


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la phase de rotation.

## 1.2 Les paramètres et les grandeurs physiques

Les paramètres d'entrée *librement* modifiables sont au nombre de quatre :  $L$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$  et  $\alpha$  (tab. 1.1). Les effets de taille finie contraignent beaucoup la valeur minimale de la longueur  $L$  de la boîte de simulation. Dans un compromis entre précision et rapidité il faut veiller à choisir ce paramètre de façon à pouvoir décrire le système avec un degré de précision *suffisant* pour un temps de calcul *raisonnable*. Les trois autres paramètres permettent de modifier la description du fluide SRD : la densité  $\gamma$ , le libre parcours moyen  $\lambda$  (qui dépend directement de  $\delta t_c$ ) et l'angle de la rotation  $\alpha$ . Ces trois grandeurs interviennent explicitement dans le calcul de la viscosité et leur

valeur détermine le régime dynamique du fluide, c'est-à-dire gazeux ou liquide. On a  $\lambda = \Delta t \sqrt{k_B T / m_f}$  [44].

Nous avons fait le choix de travailler avec les unités naturelles de l'algorithme SRD pour exprimer l'ensemble des propriétés du fluide ainsi que les grandeurs hydrodynamiques associées.

### 1.2.1 Unités SRD

Les unités fondamentales pour décrire le fluide SRD sont les unités de distance et de masse. La première correspond à la taille  $a_0$  d'une cellule de rotation et la seconde à  $m_f$ , la masse d'une particule de fluide. C'est ensuite à partir de ces deux grandeurs qu'est définie l'unité de temps,

$$t_0 = a_0 \sqrt{\frac{m_f}{k_B T}} \quad (1.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. De façon naturelle, l'unité d'énergie est  $k_B T$ . En notant le nombre de particules par cellule  $\gamma$ , il s'ensuit l'expression de la densité du fluide  $\rho_f$  :

$$\rho_f = \frac{\gamma m_f}{a_0^3}. \quad (1.7)$$

L'intervalle temporel qui sépare deux phases de collision est  $\delta t_c$ , il permet de définir le libre parcours moyen :

$$\lambda = \frac{\delta t_c a_0}{t_0}. \quad (1.8)$$

Le libre parcours moyen influence de nombreuses grandeurs hydrodynamiques et est particulièrement important pour déterminer le régime dynamique du fluide.

Le tableau 1.1 résume l'ensemble des unités et paramètres caractéristiques du fluide SRD.

### 1.2.2 Invariance Galiléenne

Pour certains jeux de paramètres, l'algorithme tel qu'il a été présenté ne respecte pas l'invariance Galiléenne. Lorsque le libre parcours moyen  $\lambda$  est petit devant la largeur  $a_0$  d'une cellule, les particules demeurent dans une même cellule de rotation pendant plusieurs phases de propagation. Ainsi elles vont participer à la rotation plusieurs fois de suite avec les mêmes particules. La vitesse de chacune des particules n'est plus indépendante mais corrélée à celles des autres particules – présentes elles aussi dans la même cellule depuis plusieurs phases de propagation.

Unités fondamentales	
$a_0$	taille d'une cellule de collision
$m_f$	masse d'une particule de fluide
$k_B T$	unité d'énergie
Unités dérivées	
$t_0 = a_0 \sqrt{\frac{m_f}{k_B T}}$	unité de temps
$D_0 = \frac{a_0^2}{t_0} = a_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m_f}}$	unité de transport diffusif
$\eta_0 = \frac{m_f}{a_0 t_0} = \sqrt{\frac{m_f k_B T}{a_0^2}}$	viscosité
Paramètres de simulations	
$\gamma$	densité numérique
$\alpha$	angle de rotation
$L$	taille du système
$\delta t_c$	intervalle de temps entre les collisions
$\lambda = \frac{\delta t_c a_0}{t_0}$	libre parcours moyen

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des unités et paramètres de simulation pour un fluide SRD.

Tel qu'est défini le libre parcours moyen,

$$\lambda = \delta t_c \left( \frac{a_0}{t_0} \right) = \delta t_c \left( \sqrt{\frac{k_B T}{m_f}} \right), \quad (1.9)$$

une première possibilité pour éviter cette difficulté est d'augmenter la température  $T$  ou le pas de temps  $\delta t_c$ . Cependant, certains régimes hydrodynamiques ne sont accessibles qu'aux faibles valeurs de  $\lambda$ . Ihle et Kroll [45] ont proposé une solution rétablissant cette invariance pour n'importe quel jeu de paramètres. Elle est simple à mettre en oeuvre : il suffit d'effectuer une translation aléatoire<sup>2</sup> des cellules de collision avant chaque phase de collision afin d'empêcher une particule de participer deux fois à un échange

2. Les composantes du vecteur de translation sont tirées uniformément sur  $[0; 1]a_0$ .

de quantité de mouvement avec les mêmes particules [45, 46]. Cette translation doit être effectuée en respectant les conditions aux limites, au préalable de chaque phase de collision. La grille de cellules est remise dans sa position d'origine après la rotation. Ainsi, la rotation au sein d'une cellule est indépendante de la vitesse moyenne liée à l'écoulement macroscopique du fluide et cette méthode facilite le transfert de la quantité de mouvement entre les différentes cellules.

Le décalage aléatoire de la grille de rotation a été appliqué systématiquement pour l'ensemble de nos simulations SRD.

### 1.2.3 Viscosité cinématique

La viscosité témoigne de la facilité avec laquelle la quantité de mouvement est transférée entre les différentes cellules de fluide. Elle intervient, entre autres, dans l'équation de diffusion des fluctuations des vitesses [47, 48] :

$$\frac{\partial \delta \mathbf{v}}{\partial t} = \nu \nabla^2 \delta \mathbf{v}. \quad (1.10)$$

La quantité de mouvement du fluide SRD est transférée en deux temps corrélatifs aux phases d'évolution de l'algorithme :

- i. La phase de propagation apporte une contribution *cinétique* à la viscosité, elle correspond au transfert de la quantité de mouvement d'une cellule à une autre. Pour un gaz, où les chocs entre les particules sont rares, c'est la contribution dominante.
- ii. La phase de collision amène un contribution *collisionnelle* lorsque le transfert s'effectue d'une particule à une autre, au cours de la phase de rotation.

À partir de la théorie cinétique des fluides, Kikuchi et al. [49] ainsi que Ihle et al. [50] présentent des expressions analytiques de ces différents termes :

$$\nu = \nu_{coll} + \nu_{kin} \quad (1.11)$$

avec

$$\nu_{coll} = \frac{1}{\lambda} \frac{(1 - \cos \alpha)}{18} \left( 1 - \frac{1}{\gamma} + \frac{e^{-\gamma}}{\gamma} \right) \quad (1.12)$$

et

$$\nu_{kin} = \lambda \left[ \frac{1}{[4 - 2\cos \alpha - 2\cos(2\alpha)]} \frac{5\gamma}{(\gamma - 1 + e^{-\gamma})} - \frac{1}{2} \right]. \quad (1.13)$$

Ces formules approchées ont été vérifiées numériquement en appliquant au fluide une contrainte de cisaillement [49, 51, 50], et on observe que l'adéquation avec la solution numérique est idéale pour les valeurs de  $\lambda$  inférieures à 1 avec  $\alpha = 130^\circ$ . Les termes

en  $e^{-\gamma}$  peuvent être rapidement négligés, dès que  $\gamma$  est supérieur à 5 par exemple<sup>3</sup>. La thèse de G.Batôt a montré qu'il est pratique de choisir  $\lambda$  en dessous de 0.2 de façon à ce que  $\nu_{coll} \gg \nu_{kin}$ .

### 1.2.4 Nombre de Schmidt

On peut associer les nombres hydrodynamiques sans dimension à des paramètres d'entrée de la simulation pour bien caractériser le régime dynamique du fluide étudié. Le nombre de Schmidt

$$Sc = \frac{\nu}{D_f} \quad (1.14)$$

est le rapport entre la viscosité cinématique  $\nu$  et le coefficient d'auto-diffusion du fluide  $D_f$ . Ce nombre correspond au rapport de la diffusivité de la quantité de mouvement sur la diffusivité massique [52]. Typiquement, dans un gaz, les particules se heurtent moins souvent, l'échange de quantité de mouvement dû aux chocs est ainsi relativement limité comparé à un liquide, et le transfert de matière est quant à lui favorisé. Il en résulte que le nombre de Schmidt d'un gaz doit être faible. En pratique on remarque qu'il est de l'ordre de 1. Pour un liquide nous avons le phénomène inverse, la viscosité a un rôle prépondérant dans la mesure où les particules sont quasiment toujours en contact. Pour l'eau, le nombre de Schmidt est de l'ordre de  $10^3$ . D'après l'article de Padding et Louis, [53], pour  $\lambda$  petit, on a la relation approchée :

$$Sc \approx \frac{1}{3} + \frac{1}{18\lambda^2} \quad (1.15)$$

### 1.2.5 Nombre de Knudsen

Le nombre de Knudsen, noté Kn est un nombre adimensionnel permettant de déterminer le régime d'écoulement en termes de continuité du milieu (décrit par la mécanique des milieux continus) et non en termes de turbulence ( décrit par la mécanique statistique) d'un fluide [54] :

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1.16)$$

Ici,  $\lambda$  est le libre parcours moyenne et  $L$  est une longueur caractéristique par laquelle on peut utiliser la taille des obstacles, ou la taille de particules de solutés dans le système. Si  $Kn > 1$ , l'approximation des milieux continus n'est plus valable. On utilisera  $\lambda = 0.1$  pour les plupart des calculs de notre thèse, pour que l'approche des milieux continus soit valable.

---

3.  $e^{-5} \simeq 0.007$  est négligeable devant 5.

## 1.3 Conclusion

Pour décrire un liquide en SRD, c'est-à-dire imposer la relation  $\nu_{coll} \gg \nu_{kin}$ , plusieurs jeux de paramètres peuvent être envisagés. Généralement, dans la littérature, pour étudier l'écoulement d'un fluide pur, les paramètres employés sont typiquement tels que  $\gamma > 10$  et  $\alpha > 130^\circ$  pour  $\lambda < 0.1$  [55]. Cela correspond à des choix numériquement assez coûteux, ainsi, pour décrire des fluides complexes, on aura plutôt tendance à prendre  $\gamma = 5$  et choisir  $\alpha = 130^\circ$ <sup>4</sup>.

---

4. En partie par ce que cela simplifie l'expression de la matrice de rotation.



# Chapitre 2

## Interaction du fluide avec une surface solide : cas d'un écoulement dans un milieu poreux

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Contexte et objectifs de ce chapitre</b>	<b>20</b>
2.1.1	Condition de glissement / non-glissement d'un fluide sur un solide	21
2.1.2	Systèmes étudiés dans la suite de ce chapitre	22
<b>2.2</b>	<b>Simulation de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux</b>	<b>24</b>
2.2.1	Comment créer l'écoulement du fluide?	24
2.2.2	Comment décrire la condition de non-glissement?	26
2.2.3	Comment traiter les cellules de fluide SRD proches de la surface solide?	29
2.2.4	Quelle thermostat choisir?	31
2.2.5	Quelle régime d'écoulement?	32
<b>2.3</b>	<b>Étude de l'écoulement de Poiseuille</b>	<b>33</b>
2.3.1	Paramètres de la simulation	33
2.3.2	Résultats : Profil de vitesse	34
<b>2.4</b>	<b>Cas d'une géométrie complexe</b>	<b>38</b>
2.4.1	Paramètres de la simulation	39
2.4.2	Étude de l'écoulement	40
2.4.3	Champ de vitesse	42
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>42</b>

---

L'objectif final de cette thèse est d'étudier la dynamique de solutés chargés dans un fluide modélisé par SRD. Afin d'atteindre cet objectif, une des premières questions à résoudre est la suivante : comment traiter l'interaction entre le fluide SRD et un soluté ? Dans ce chapitre nous étudions sur deux exemples différents l'écoulement d'un fluide SRD en présence d'un solide immobile, c'est-à-dire l'écoulement d'un fluide SRD dans un milieu poreux.

## 2.1 Contexte et objectifs de ce chapitre

Pour déterminer analytiquement le champ de vitesse d'un fluide en présence d'un soluté, on doit résoudre l'équation de Navier-Stokes avec une condition aux limites entre soluté et fluide. Comme notre système est un fluide visqueux qui s'écoule lentement autour d'un soluté de relativement petite taille, le fluide est dans le régime d'écoulement de Stokes (nombre de Reynolds  $Re \ll 1$ ), ce qui permet de linéariser l'équation de Navier-Stokes. Pour la résoudre, il reste à choisir les conditions aux limites entre fluide et surface solide du soluté, soit de type glissement, soit de type non-glissement. De même quand on couple le fluide SRD avec un soluté, il faut choisir la condition aux limites entre fluide et soluté. Le fait que le soluté soit mobile dans les simulations numériques que nous souhaitons réaliser peut compliquer le problème. Dans ce chapitre, nous nous consacrons donc d'abord au cas où le fluide SRD est en présence d'un solide immobile, ce qui revient à décrire l'écoulement du fluide en présence d'un milieu poreux. Des solutions analytiques existent pour certaines géométries, qui fournissent des références auxquelles comparer les simulations numériques.

Nous avons choisi d'étudier deux cas correspondant à des géométries relativement simples. Dans le premier cas, le fluide s'écoule entre deux parois planes et infinies : il s'agit du cas de l'écoulement de Poiseuille. D'autres auteurs ont déjà réalisé des simulations de SRD d'un écoulement de Poiseuille et plusieurs algorithmes pour traiter la condition aux limites fluide/solide existent dans la littérature. Afin de valider notre code de simulation et de choisir le meilleur algorithme pour le type de simulation que nous souhaitons faire ensuite, nous avons calculé le champ de vitesse du fluide obtenu avec plusieurs algorithmes et comparé à la solution analytique exacte de l'écoulement de Poiseuille. Dans le second cas, le fluide s'écoule dans un système nanoporeux avec une géométrie particulière : deux plans solides infinis sont séparés par un réseau hexagonal de piliers solides. Dans ce cas il n'existe pas de solution analytique de l'équation de Stokes, et nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par une résolution

numérique approchée de l'équation de Stokes avec le logiciel commercial COMSOL Multiphysics.

Nous revenons dans ce qui suit sur les conditions de glissement/non glissement d'un fluide à la surface d'un solide, puis nous présentons plus précisément les systèmes étudiés dans la suite de ce chapitre.

### 2.1.1 Condition de glissement / non-glissement d'un fluide sur un solide

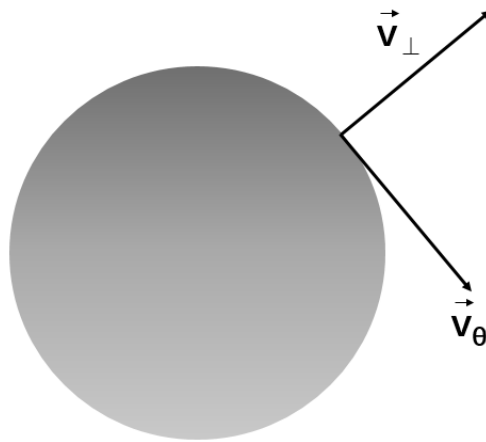


FIGURE 2.1 – Définition pour un fluide au contact d'un solide sphérique de sa vitesse tangentielle à la surface solide et de sa vitesse perpendiculaire à la surface.

On parle de non-glissement quand la vitesse tangentielle du fluide au voisinage de la surface solide, notée  $v_\theta$  et définie sur la figure 2.1, est égale à la vitesse de la surface. Dans le cas d'un solide immobile, elle est donc nulle. On parle de condition de glissement totale quand la vitesse tangentielle du fluide n'est pas affectée par la présence du solide.

Nous nous intéressons dans cette thèse à la dynamique de nanoparticules chargées en solution dans l'eau. Les systèmes réels qui inspirent ce travail sont typiquement constitués de nanoparticules de silice ou d'alumine, ou de grosses molécules inorganiques solubles dans l'eau telles que les polyoxométallates. Si ces particules sont solubles, c'est parce que les atomes exposés à leur surface interagissent favorablement avec les molécules d'eau, par des interactions de Van der Waals de type Debye ou même par des liaisons hydrogène. On s'attend donc plutôt pour ces systèmes à ce que les molécules d'eau proches de la surface des solutés se déplacent avec les solutés. Du point de vue macroscopique, la vitesse relative fluide/solide est donc nulle, ce que l'on peut représenter par une condition de non glissement du fluide à la surface du solide. En réalité,

la plupart des surfaces réelles satisfont à une condition de glissement partiel, qui est donc intermédiaire entre glissement et non-glissement [56]. Pour décrire quantitativement ce glissement partiel, on définit une longueur de glissement qui est la distance à l'intérieur du solide pour laquelle on obtient une vitesse du fluide nulle en extrapolant continûment le champ de vitesse du fluide depuis la surface. Cette longueur de glissement peut par exemple être évaluée à partir de simulations atomiques d'un écoulement d'eau entre deux surfaces d'argile (ces surfaces sont chargées) [57]. Afin de simplifier la prise en compte de ce couplage fluide/solide dans nos simulations, nous ne considérons dans la suite que les cas de non-glissement total ou de glissement total du fluide.

## 2.1.2 Systèmes étudiés dans la suite de ce chapitre

### Écoulement d'un fluide entre deux plans infinis

On étudiera d'abord le cas le plus simple : celui de l'écoulement de Poiseuille entre deux plans infinis parallèles. Le système est présenté dans la figure 2.2, et la condition aux limites entre solvant et surfaces est une condition de non glissement. La boîte de simulation contiendra une portion carrée du plan infini de côté  $L$ , cette boîte étant répétée périodiquement dans les directions  $(x, y)$ .  $h$  est la distance entre deux plans, et on choisit  $h/L \ll 1$  pour être dans des conditions proches de deux plans infinis au sein de la boîte. Du point de vue expérimental, on utilise un gradient de pression pour créer l'écoulement du fluide, orienté selon l'axe  $x$ . La normale aux plaques est orientée selon  $z$ , avec les plaques situées en  $z = 0$  et  $z = h$ . La vitesse du fluide est alors parallèle aux plans, et plus précisément orientée selon l'axe  $x$  :  $\mathbf{v}_x = v_x \mathbf{u}_x$ , où  $\mathbf{u}_x$  est le vecteur unitaire selon direction  $x$ . Avec la condition de non-glissement, la vitesse du fluide est nulle au contact des surfaces :  $v_x(z = 0) = 0$  et  $v_x(z = h) = 0$ .

L'intérêt d'étudier ce cas particulier est qu'il existe une solution analytique pour la vitesse du fluide dans ces conditions [58] :

$$v_x(x, y, z) = v_x(z) = v_{\max} \left( \left| \frac{4z}{h} \right| - \frac{4z^2}{h^2} \right) \quad (2.1)$$

où la vitesse maximale du fluide (à mi-distance entre les deux plans) est liée au gradient de pression  $\frac{dp}{dx}$ , à la viscosité dynamique  $\eta$  et à la distance  $h$  entre les plans :  $v_{\max} = -\frac{h^2}{8\eta} \frac{dp}{dx}$  (vitesse maximale positive pour gradient de pression négatif).

Comme on le verra dans la suite, l'écoulement dans les simulations de SRD n'est pas créé en imposant un gradient de pression. La méthode utilisée pour générer l'écoulement ainsi que les paramètres de simulation utilisés sont décrits dans la suite de ce chapitre.

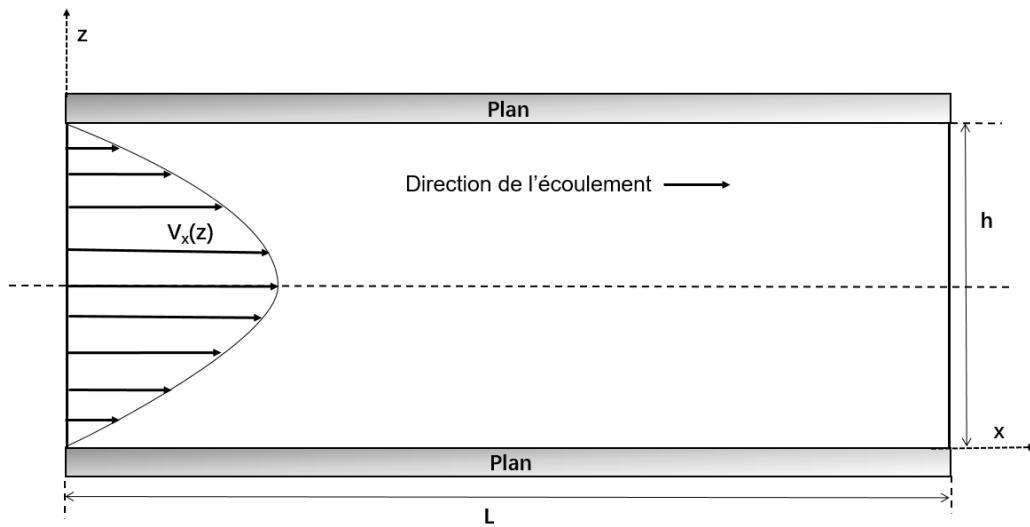


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la géométrie du système étudié : écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles et infinis. L’écoulement est parallèle aux plans et orienté selon l’axe  $x$ .

### Cas d’un système plus complexe

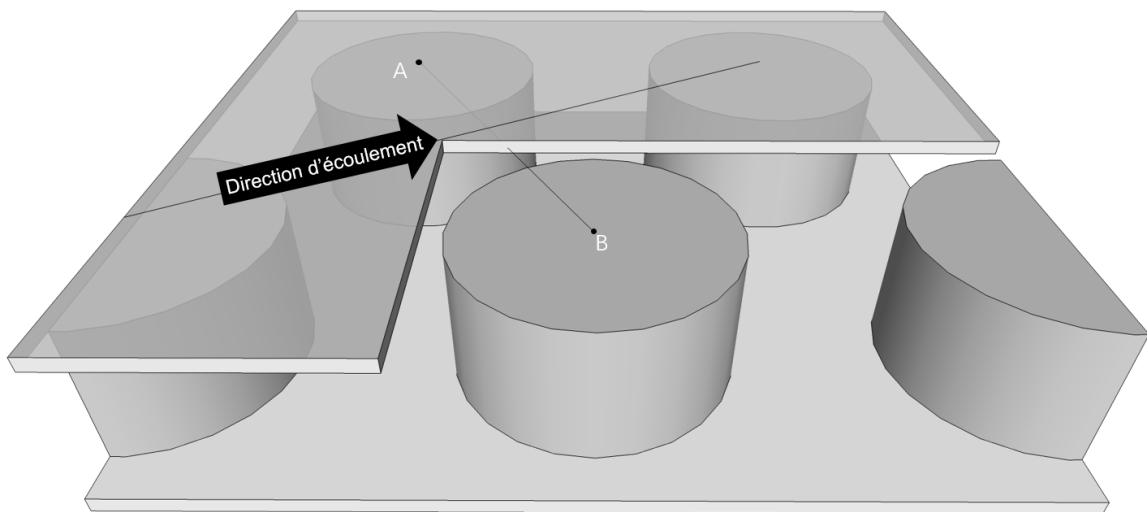


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la géométrie du système nanoporeux étudié. Deux plans infinis parallèles sont séparés par des “piliers” cylindriques disposés selon une maille hexagonale.

La méthode de simulation SRD est aussi dans ce qui suit utilisée pour étudier l’écoulement d’un fluide dans un système nanoporeux de géométrie particulière (voir la figure 2.3). Ce milieu est constitué de deux plans parallèles, entre lesquels des cylindres de solide sont disposés perpendiculairement aux plans et organisés en réseau hexagonal. Dans ce cas, l’écoulement du solvant est encore parallèle aux plans. La direction

d'écoulement est perpendiculaire au segment  $AB$ .

Ce système a été choisi car il a été par ailleurs étudié au laboratoire PHENIX au sein d'une collaboration avec des collègues du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) de l'Université Pierre et Marie Curie. Dans ce laboratoire, David Grosso et Marco Faustini ont développé une méthode de synthèse reproductible de ce type de milieux nanoporeux, qu'ils ont appelé en anglais des Pillar Planar Nanochannels [59]. Dans ces systèmes réels, la phase solide est constituée de silice, la hauteur des piliers peut-être modulée ainsi que leur espacement. La silice est chargée et ce système constitue donc un milieu nanoporeux chargé pour lequel des applications de nanofluidique sont envisagées. Une thèse sur ce sujet a été financée par le Labex Matisse de l'Université Pierre et Marie Curie, en collaboration entre PHENIX et le LCMCP. Le doctorant recruté pour ce projet, Davide Cerrati, a soutenu sa thèse en septembre 2015 et a effectué des simulations de SRD pour étudier le phénomène d'électroosmose dans ces milieux [60]. Dans un travail préliminaire à ces simulations, nous avons collaboré quelque temps pour vérifier dans quelles conditions la SRD fournissait le champ de vitesse de fluide correct dans cette géométrie (en l'absence de charges). Dans la littérature, il y a aussi plusieurs exemples d'applications de SRD sur des systèmes nanoporeux [61, 62, 63]. Comme ce type de géométrie a une symétrie plus faible que la précédente, la résolution exacte de l'équation de Stokes n'est pas possible. Nous utilisons le logiciel COMSOL Multiphysics pour obtenir le champ de vitesse approché du fluide dans cette géométrie (voir paragraphe 2.1.2). Ce logiciel résout les équations différentielles mises en jeu par un algorithme de type éléments finis.

## 2.2 Simulation de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux

La modélisation de l'écoulement du fluide SRD au sein d'un milieu poreux nécessite de résoudre plusieurs questions. Dans la suite de ce paragraphe, nous évoquons ces questions tour à tour et présentons les méthodes que nous avons mises en oeuvre pour les résoudre.

### 2.2.1 Comment créer l'écoulement du fluide ?

Dans la littérature, plusieurs façons de créer un écoulement du fluide SRD au sein d'un milieu existent. Nous avons comparé les deux méthodes les plus utilisées.

- (i) Mise en écoulement à l'entrée de la boîte de simulation

Le principe est d'imposer au fluide une vitesse uniforme dans une portion de la

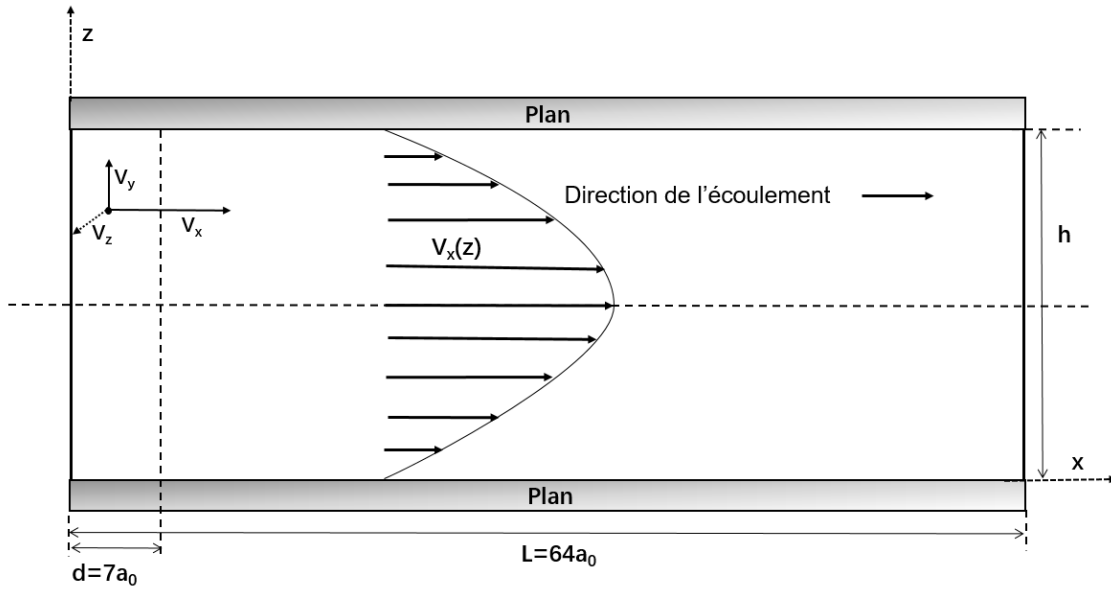


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de la boîte de simulation et de la zone sur laquelle on impose une vitesse uniforme ( $x < d$ ).

boîte de simulation [64]. Typiquement, comme illustré sur le schéma de la figure 2.4, on impose une vitesse à toutes les molécules de fluide situées dans la portion parallélépipédique de la boîte de simulation correspondant à une abscisse  $x$  inférieure à  $d = 7a_0$ . Plus précisément, quand une particule de fluide est située dans cette “tranche” de la boîte de simulation, avec  $0 < x < d$ , on va redistribuer la vitesse de cette particule comme suit :

$$V_x = V_{flow} + \xi_x \quad (2.2)$$

$$V_y = \xi_y \quad (2.3)$$

$$V_z = \xi_z \quad (2.4)$$

Ici  $V_{flow}$  est la vitesse imposée au fluide,  $\xi_x$ ,  $\xi_y$ ,  $\xi_z$  sont trois nombres aléatoires distribués selon une loi gaussienne qui dépend de la température.

Il y a plusieurs applications avec cette méthode [32, 65]. Néanmoins, son défaut principal est que le champ de vitesse du fluide en entrée et sortie de la boîte de simulation n'est donc pas réaliste. Les résultats ne peuvent être exploités qu'au milieu de la boîte, loin des extrémités.

(ii) Écoulement induit par une force constante

Dans l'autre méthode proposée dans la littérature, les particules de fluide sont accélérées par une force constante [51, 55, 38] :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\delta t^2}{2}g\hat{x}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \delta t g\hat{x} \quad (2.6)$$

où  $\hat{x}$  est le vecteur unitaire dans la direction d'écoulement. La force externe peut s'écrire sous la forme  $\mathbf{F} = \rho g\hat{x}$  où  $g$  est homogène à la constante gravitationnelle, ce qui fait que l'on dit souvent que dans cette méthode, on impose un champ de gravitation aux particules. Dans ces conditions, comme on applique une force sur les molécules de fluide, on ajoute de l'énergie dans le système. Cette énergie supplémentaire doit être dissipée d'une manière ou d'une autre si l'on veut rester dans l'ensemble (N,V,E). En effet, en l'absence de dissipation, on observerait une accélération de plus en plus grande des particules de fluide. Les interactions du fluide avec les plans solides constituent une sorte de frottement qui permet de dissiper en partie cette énergie excédentaire, mais il est généralement considéré nécessaire de réaliser les simulations en présence d'un thermostat, pour s'assurer que la température du système reste bien constante.

Comme on le verra dans ce qui suit, on choisit la méthode d'écoulement induit par une force constante.

### 2.2.2 Comment décrire la condition de non-glissement ?

Dans ce travail, les nanoparticules en suspension sont décrites de manière simplifiée : ce sont des solides sphériques chargés, mobiles, qui représentent en fait des volumes exclus au solvant. Quand on s'intéresse à l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux solide, il existe aussi un volume exclu au solvant, éventuellement chargé, immobile dans ce cas. Du point de vue de la modélisation SRD, il faut donc à la fois représenter l'exclusion des particules SRD du solide formant le milieu poreux, et imposer au fluide une vitesse nulle au contact des surfaces du solide.

Pour réaliser cela, plusieurs algorithmes existent dans la littérature. La plus simple est la méthode de type « bounce-back » (méthode du rebond) [55, 53, 38]. Nous étudions aussi ici l'algorithme « stochastic reflection rules » (SRR), introduit par Inoue et al [66] pour des simulations à deux dimensions, et appliqué aux systèmes avec colloïdes sphériques en trois dimensions par Padding et al [67]. Cette méthode est une alternative à la méthode du rebond.



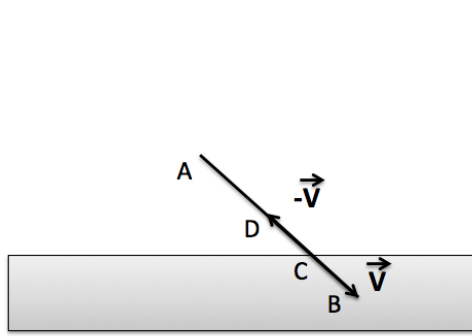


FIGURE 2.5 – Illustration schématique de l'algorithme "bounce-back" entre particules de fluide et plan solide.

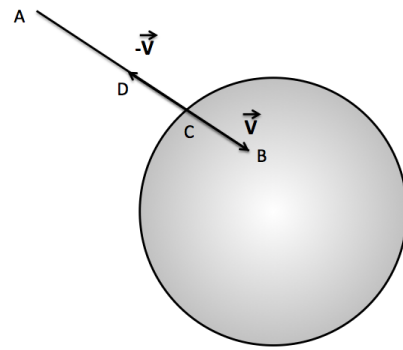


FIGURE 2.6 – Illustration schématique de l'algorithme "bounce-back" entre particules de fluide et solide cylindrique.

### Algorithme de type bounce-back (BB)

Comme on peut le voir sur les figures 2.5 et 2.6, quand une particule de fluide entre dans le solide à la position B, on replace la particule en D, où  $|DC| = |CB|$ , et on inverse le sens de la vitesse de cette particule de  $\vec{V}$  à  $-\vec{V}$ . Cette méthode est facile à implémenter dans le code. Pendant l'étape de propagation (mouvement balistique des particules de fluide), après chaque pas de calcul, on détermine si une particule de solvant est située dans un solide. Si elle est à l'intérieur, il suffit de modifier sa position et d'inverser sa vitesse. Le pas de collision sera effectué normalement dans un second temps.

A. Nikoubashman et al [65] ont utilisé cette méthode pour décrire la dynamique de polymères dans un fluide en écoulement dans un canal étroit. J.K. Whitmer et al [55] ont comparé les performances de cette méthode à d'autres algorithmes pour traiter les cellules proches du plan. Un point faible de cet algorithme existe pour les systèmes avec une géométrie complexe, comme dans le cas présenté ci-dessous dans 2.1.2 : si plusieurs surfaces solides sont proches les unes des autres, il y a un risque de rebonds multiples des particules sur ces surfaces. Par exemple, dans le système constitué par les nanopiliers situés entre des plans parallèles, il existe des "coins" là où un pilier est en contact avec un plan. Si une particule de solvant se trouve dans un cylindre après une étape de propagation, l'application de la méthode du rebond peut malencontreusement placer cette particule à l'intérieur du plan qui est très proche. Pour traiter ce cas particulier, une première possibilité est de réduire la durée de l'étape de propagation en diminuant le pas de temps, mais cela alourdit les calculs. Nous avons donc testé l'efficacité de la méthode simple suivante : on replace cette particule à la surface du plan, mais on ne modifie pas sa vitesse. Comme on le verra dans la partie 2.4 cette méthode simple

a résolu le problème de rebonds multiples sans introduire d'erreurs notables dans les résultats.

### Algorithme Stochastic Reflection Rules (SRR)

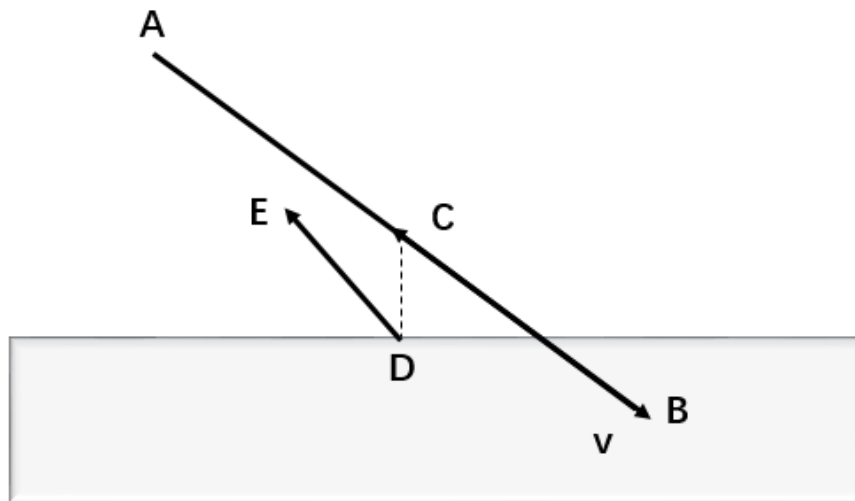


FIGURE 2.7 – Illustration schématique de la méthode "Stochastic Reflection Rules".

Une autre méthode, appelée Stochastic Reflection Rules (SRR), a été proposée pour imposer une condition de non-glissement du fluide sur une surface solide immobile par Padding et al. [67]. Elle a aussi été appliquée au cas de nanoparticules solides mobiles par A.Nikoubashman et al. [38].

Une illustration schématique de cette méthode est donnée sur la figure 2.7. Le principe est le suivant :

1. Si une particule de solvant pénètre dans le plan et arrive au point B après une étape de propagation, on calcule approximativement en quel point la particule a touché la surface solide avant de pénétrer à l'intérieur. Le calcul de la position exacte de ce point demande un peu de temps de calcul, c'est pourquoi on se contente d'un calcul approximatif. Concrètement, on recule la particule à sa position occupée à un demi intervalle de temps  $\delta t/2$  en arrière (point C). On calcule ensuite la position du point D à la surface du plan, qui est tel que le segment [CD] est perpendiculaire à la surface. D est le point approximatif du point de collision.

2. On modifie ensuite la vitesse de cette particule en prenant des composantes perpendiculaire et tangentielle distribuées selon les lois de probabilité suivantes :

$$P(v_n^*) = m\beta v_n^* \exp(-m\beta v_n^{*2}/2) \quad (2.7)$$

$$P(v_t^*) = \sqrt{m\beta/(2\pi)} \exp(-m\beta v_t^{*2}/2) \quad (2.8)$$

où  $v_n^*, v_t^*$  sont les composantes normale et tangentielle de la nouvelle vitesse,  $m_f$  est la masse de particule, et  $\beta = 1/k_B T$ .

Après la collision de cette particule de solvant avec la surface, son vecteur vitesse devient donc :

$$v_i(t + \Delta t) = v_n^* \hat{e}_n + v_t^* \hat{e}_t \quad (2.9)$$

où  $\hat{e}_n$  et  $\hat{e}_t$  sont des vecteurs unitaires normal et tangentiel.

3. Enfin, ce pas de calcul est terminé avec un mouvement balistique de la particule pendant un temps  $\delta t/2$  avec la nouvelle vitesse  $v_i(t + \Delta t)$ .
4. A l'issue de cet algorithme, la particule de fluide est donc à la position du point E et possède la vitesse  $v_i(t + \Delta t)$  calculée à l'étape 2.

Un intérêt supplémentaire de cet algorithme est qu'il permet de "thermostater" les particules de fluide qui rencontrent des surfaces solides à la température  $T$ .

### 2.2.3 Comment traiter les cellules de fluide SRD proches de la surface solide ?

La présence dans la boîte de simulation de surfaces solides introduit un effet non physique au voisinage des parois. En effet, dans l'algorithme SRD, la boîte de simulation est divisée en cellules cubiques de même volume  $a_0^3$  qui contiennent en moyenne un nombre  $\gamma$  de particules de fluide. Les cellules cubiques situées près des surfaces solides sont partiellement occupées par du solide. Le nombre de particules de fluide dans ces cellules est donc plus petit que la moyenne  $\gamma$ . Or, la viscosité cinématique du fluide SRD dépend du nombre de particules par cellule. La viscosité effective du fluide est donc artificiellement plus petite qu'ailleurs dans les zones proches des surfaces. Pour corriger cet effet non voulu, il a été proposé de rajouter des « particules virtuelles » dans les cellules proches des surfaces pendant la phase de collision de l'algorithme SRD, phase qui modélise les échanges de quantités de mouvement entre les molécules de solvant. Cependant, cet ajout de particules virtuelles fait diminuer localement la température des particules de fluide et il faut aussi coupler le système avec un thermostat. Par ailleurs, il faut tenir compte du déplacement des cellules SRD :

pour maintenir l'invariance Galiléenne du système, la position des cellules est modifiée aléatoirement à chaque pas [68].

On a plusieurs façons d'ajouter les particules virtuelles [69, 55, 70] :

**(i) Méthode « Bulk Filling Rule (BFR) »**

C'est une méthode très répandue, due à Lamura and Gompper [69]. Dans les cellules situées près des surfaces solides, quand le nombre de particules dans la cellule  $n_{cell}$  est inférieur au nombre moyen  $\gamma$ , on ajoute "virtuellement"  $\gamma - n_{cell}$  particules dans cette cellule. Cet ajout virtuel doit mimer l'effet des particules manquantes sur la viscosité. L'ajout des particules virtuelles se traduit simplement pendant l'étape de collision par l'ajout d'une vitesse selon une distribution de Maxwell-Boltzmann avec la variance  $(\gamma - n_{cell})k_B T/m$  à la vitesse du centre de masse.

**(ii) Symmetrized Bulk Filling Rule (SBR)**

Whitmer a proposé une méthode qui est plus complète que la méthode BFR précédente. Dans le cas où le nombre de particules de fluide dans les cellules proches des surfaces solides est supérieur au nombre moyen de particules  $\gamma$ , on doit aussi enlever à la vitesse du centre de masse la vitesse de  $n_{cell} - \gamma$  particules de fluide avant d'effectuer l'étape de collision. Les vitesses de ces particules sont aussi tirées d'une distribution de Maxwell-Boltzmann.

**(iii) Virtual Particle Condition (VPC)**

Dans cet article [70], il a été proposé une méthode qui va mettre des particules virtuelles de façon aléatoire dans les cellules qui sont occupées par le solide. Contrairement aux méthodes précédentes, ce n'est pas le défaut (ou l'excès) de particules dans une cellule recouvrant le solide qui est considéré, mais l'écart à la densité moyenne de particule dans l'ensemble du solide de la boîte de simulation. L'ensemble des particules virtuelles nécessaires pour compenser le défaut de particules dans le solide est réparti aléatoirement dans l'ensemble des cellules contenant à la fois du solide et du fluide. Leur vitesse est ensuite tirée d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. La viscosité près du mur est correcte, et en même temps, il y a des fluctuations du nombre de particules dans des cellules près du mur, comme pour les autres cellules. Mais pour des solides de géométrie complexe, cette méthode devient très coûteuse en temps de calcul.

### 2.2.4 Quelle thermostat choisir ?

Comme montré dans 2.2.1, si on a un écoulement induit par une champ de force extérieur, la température va s'élever car la force accélère les particules de fluide, donc on a besoin d'un thermostat pour maintenir la température constante.

Dans une simulation, les thermostats sont des modifications de l'algorithme dans le but de générer une ensemble statistique avec une température constante. Pour la méthode SRD, cette modification peut changer la dynamique du fluide, influençant par exemple la viscosité du fluide, ou la diffusion des solutés. Mais dans certains cas, comme quand on crée un écoulement par une force extérieure, un thermostat est indispensable.

De plus, le nombre de degrés de liberté qui est lié aux nombres des particules est réduit pour que la simulation soit plus efficace (c'est un avantage de la SRD dans laquelle les particules de solvant sont ponctuelles), mais ceci entraîne une capacité thermique basse [71]. La température augmente très rapidement avec l'énergie apportée au système, ou suite à un événement non physique dû aux approximations de la trajectoire discrète ou à l'accumulation d'erreurs numériques. Surtout dans les premiers pas de la simulation, parce que le système n'est pas encore à l'équilibre, il y a plus de chance d'avoir un changement de la température. Le thermostat est très utilisé dans cette étape pour maintenir la température constante.

Il existe plusieurs types de thermostat, qui donnent des résultats assez proches, comme présenté dans [72]. Nous avons utilisé une méthode dite de "velocity scaling", qui est simple et efficace [73, 74, 75]. Pour implémenter ce thermostat dans la méthode SRD, on a deux variantes possibles :

(i) Thermostat global

D'abord, on calcule la température  $T'$  à partir des vitesses  $V'$  avant thermostatisation à la température  $T$ . On calcule les vitesses des particules  $V$  après thermostatisation en effectuant la renormalisation suivante :

$$V = V_{fluide} + \frac{V' - V_{fluide}}{\sqrt{k_B T' / m_f}} \quad (2.10)$$

où  $V_{fluide}$  est la vitesse moyenne du fluide.

(ii) Thermostat local (par cellule de la rotation)

Il s'agit de la même méthode, mais appliquée à chacune des cellules de façon indépendante, comme s'il s'agissait de petites boites de simulations thermostatées [73, 76]. On a recours à ce type de thermostat dans le cas où la vitesse moyenne dépend de l'endroit où on se trouve dans la cellule, ce qui est généralement le cas sous écoulement. On calcule d'abord la température  $T'_{cellule}$  dans chaque cellule. Après, on fait la renormalisation des vitesses des particules de fluide par cellule :

$$V = V_{cellule} + \frac{V' - V_{cellule}}{\sqrt{k_B T'_{cellule}/m_f}} \quad (2.11)$$

où  $V_{cellule}$  est la vitesse moyenne du fluide dans une cellule.

### 2.2.5 Quelle régime d'écoulement ?

Le fluide SRD est une représentation grossière d'un fluide réel. Néanmoins, on peut ajuster les paramètres de la simulation afin de représenter un fluide qui évolue dans un régime hydrodynamique clairement identifié. Dans cette thèse, on s'intéresse à l'écoulement de fluides SRD analogue à l'écoulement de Stokes. Dans ce type d'écoulement les effets visqueux dominant sur les effets inertiels. La dynamique du fluide est alors régie par une version simplifiée de l'équation de Navier-Stokes : l'équation de Stokes. En même temps, on veut aussi représenter un fluide incompressible.

On va introduire deux nombres caractéristiques importants pour déterminer le régime d'écoulement de la SRD, et ainsi avoir un moyen de choisir les paramètres afin d'être dans le régime hydrodynamique désiré.

#### Nombre de Mach

Parce que la SRD est un modèle discret et non condensé du fluide, il y a un effet de compressibilité important [77], donc on a besoin de vérifier que l'écoulement est dans le régime sans compressibilité. On utilise le nombre de Mach pour déterminer le régime. Le nombre de Mach,  $Ma$ , est un nombre sans dimension, qui exprime le rapport de la vitesse locale d'un fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide. Le nombre de Mach mesure le rapport entre les forces liées au mouvement et la compressibilité du fluide.

$$Ma = \frac{v}{a} \quad (2.12)$$

où  $v$  est la vitesse locale d'un fluide et  $a$  est la vitesse de propagation ou célérité du son dans le fluide.

L'équation d'état du fluide SRD est celle d'un gaz parfait, donc on a la vitesse du son dans le système en trois dimensions qui vaut  $a = \sqrt{5k_B T/3m_f}$  [78] et le nombre de Mach peut s'exprimer ainsi :

$$Ma_{SRD} = \frac{v}{\sqrt{5k_B T/3m_f}} \quad (2.13)$$

Dans la simulation de SRD, on doit avoir un nombre de Mach  $Ma \ll 1$ . Et le seul paramètre ajustable est la vitesse du fluide  $v$ .

## Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds est un des plus importants nombres caractéristiques pour un écoulement hydrodynamique, qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Quand le nombre de Reynolds est petit, le fluide est très visqueux, et il y a pas de turbulence. Mais pour  $Re$  grand, le fluide devient instable et la turbulence peut avoir lieu.

$$Re = \frac{v_s a}{\nu} \quad (2.14)$$

où  $a$  est l'échelle de longueur, et dans notre cas c'est le rayon hydrodynamique d'une particule ou d'un obstacle. Pour les systèmes avec plans,  $a = L$  est la distance entre deux plans. Pour les systèmes avec des sphères,  $a$  est le diamètre des sphères. Et pour les systèmes avec cylindres, on prend  $a$  égal au diamètre des cylindres.  $v_s$  est la vitesse d'écoulement, et  $\nu$  est la viscosité cinématique.

On peut écrire une relation entre le nombre de Reynolds et le nombre de Mach :

$$Re \approx 23Ma \frac{\sigma_{cf}}{a_0} \lambda \quad (2.15)$$

## 2.3 Étude de l'écoulement de Poiseuille

Pour tester la méthode de SRD pour les propriétés hydrodynamiques, nous devons comparer les résultats de la simulation à une référence. Nous avons choisi comme référence un écoulement de Poiseuille comme sur la figure 2.8, pour lequel la forme analytique du profil de vitesse en fonction les paramètres de SRD est connu [55] :

$$V_x(z) = \frac{\rho g}{2\eta}(Lz - z)z = \frac{\gamma g}{2\eta}(Lz - z)z \quad (2.16)$$

Ici,  $V_x(z)$  est la vitesse du solvant selon direction  $x$ , à hauteur  $z$ ,  $g$  est la gravitation,  $Lz$  est la distance entre deux plan.

### 2.3.1 Paramètres de la simulation

Etant donné la multiplicité des algorithmes alternatifs pour coupler le fluide au solide, et les risques d'erreurs lors de leur programmation, nous avons choisi de reproduire les résultats d'une publication existante [55]. Les paramètres sont donc les mêmes, et sont indiqués dans le tableau 2.1. La figure 2.8 est un schéma pour le système.

La dimension de la boîte de simulation est  $50a_0 \times 25a_0 \times 25a_0$ , et dans chaque cellule il y a 32 particules du solvant. Comme nous le verrons dans la suite, cette valeur est

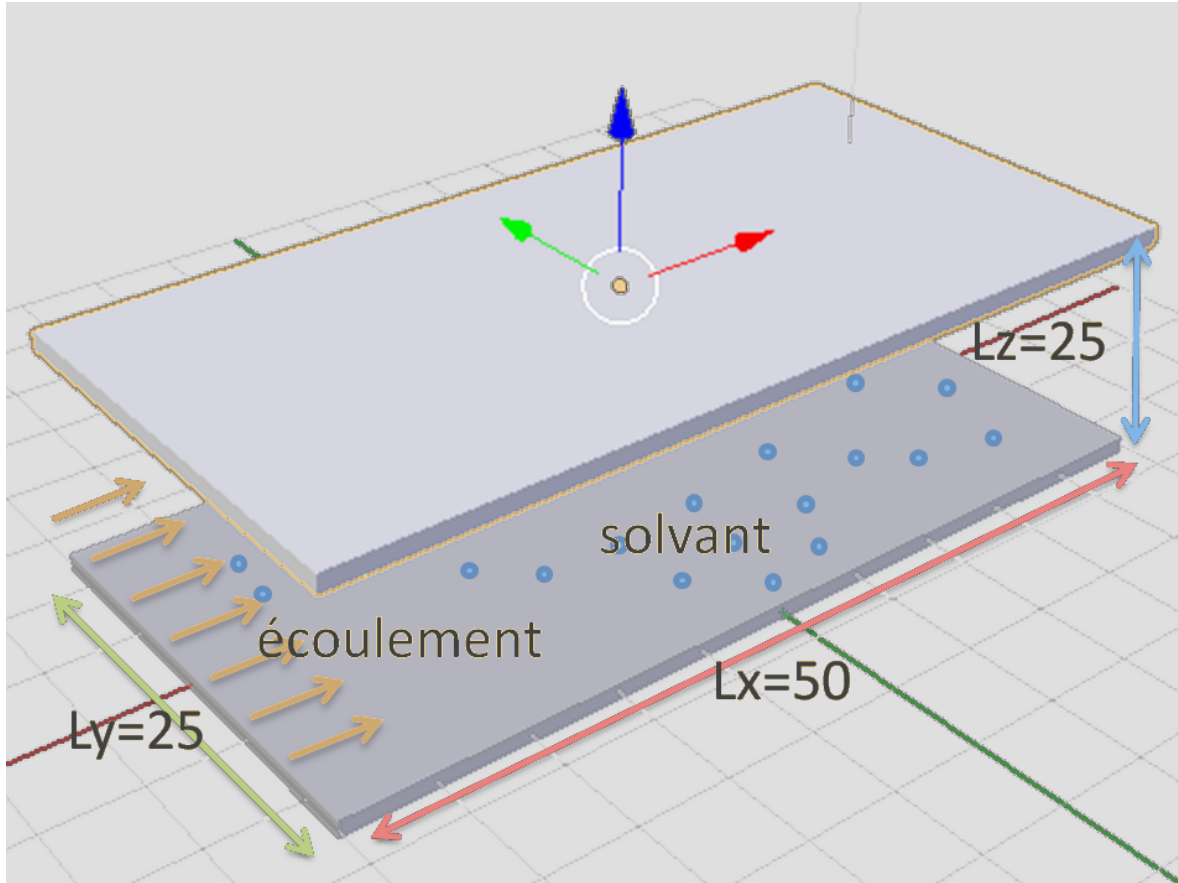


FIGURE 2.8 – Le système pour étudier l'écoulement de Poiseuille : l'écoulement d'un fluide entre deux plans parallèles.

élevée de manière non usuelle. Souvent on se contente de  $\gamma = 5$  ou  $10$ , car les calculs sont plus longs quand  $\gamma$  augmente. La longueur  $Lx$  selon la direction de l'écoulement est plus grande. Le libre parcours moyen est  $\lambda = dt * N_t = 0.2$ . On a calculé la viscosité dynamique  $\eta = 10.91 m_f a_0^{-1} t_0^{-1}$  à partir de  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 32$ ,  $\lambda = 0.2$ . La vitesse d'écoulement est contrôlée par le paramètre de gravitation  $g = 0.005 g_0$  et  $g_0 = a_0 t_0^{-2}$ .

### 2.3.2 Résultats : Profil de vitesse

#### Comparaison entre les méthodes de création de l'écoulement

Ici on compare les deux méthodes pour créer le champ de vitesse : en changeant les vitesses à l'entrée de la boîte de simulation (méthode 1), ou en imposant une force sur les particules (méthode 2). Les paramètres sont les mêmes que dans 2.3.1. Pour les deux méthodes, on a utilisé la même condition aux limites de non glissement : "Bounce-back", avec les particules virtuelles du type "BFR" dans les cellules qui sont proches du plan et on a utilisé le thermostat par cellule. Pour la méthode 2, on applique



TABLE 2.1 – Paramètres pour étudier l'écoulement de Poiseuille.

Angle de rotation	$\alpha$	$90^\circ$
Nombre de particule dans une cellule	$\gamma$	32
Intervalle de temps pour MD	$dt$	0.025
Nombre de pas entre deux collisions	$N_t$	8
Gravitation	$g$	$0.005g_0$
	$L_x$	$50a_0$
	$L_y$	$25a_0$
	$L_z$	$25a_0$

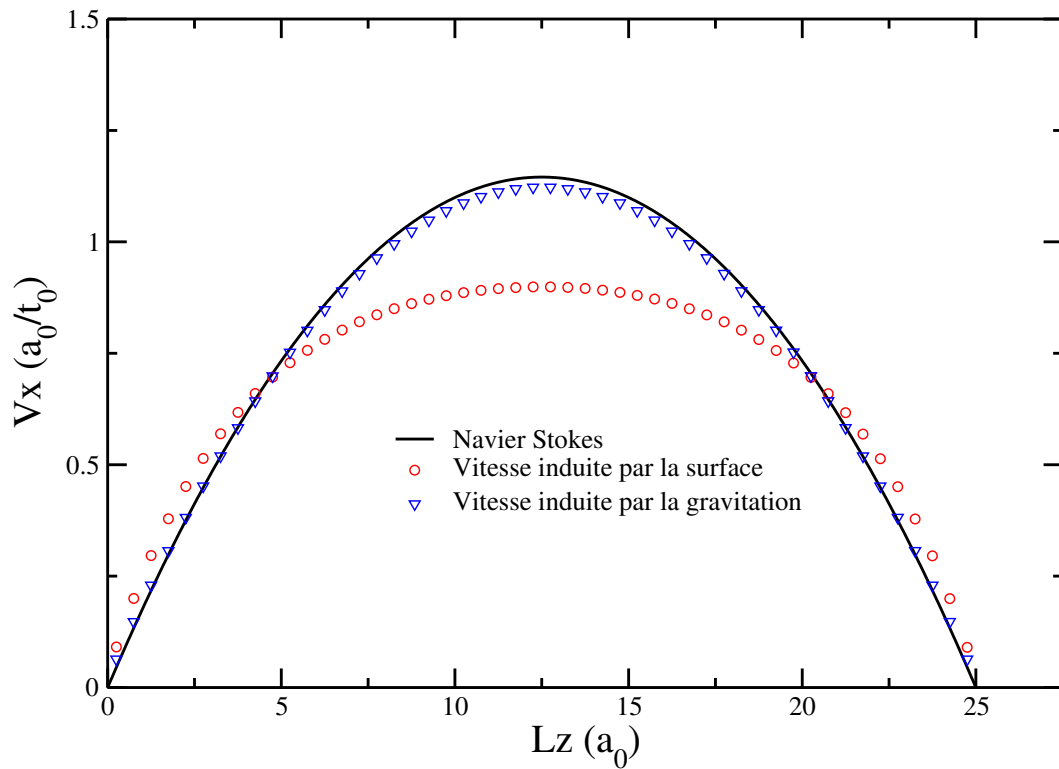


FIGURE 2.9 – Comparaison entre les profils de vitesse de Poiseuille induits par les deux méthodes permettant de générer un écoulement : vitesse induite par la surface ou par une force. On a aussi tracé la prédiction analytique.

une force équivalent à une force gravitationnelle de constante  $g = 0.005g_0$ . Pour le système utilisant la méthode 1 de création de l'écoulement, la longueur de la zone où on redistribue la vitesse du solvant est  $d = 5a_0$ . On choisit  $V_{flow} = 1.146a_0/t_0$  à partir de la formule :

$$V_{flow} = \frac{\gamma g L_z^2}{8\eta} \quad (2.17)$$

On trouve que la méthode 2 (écoulement induit par la gravitation) conduit à un résultat très proche du résultat analytique. La méthode 1 en revanche conduit à un glissement important proche des plans. Pour la partie éloignée du plan, la vitesse du fluide est significativement inférieure au résultat analytique. Donc finalement on a choisi la méthode "vitesse induite par la gravitation" pour les autres simulations de systèmes en écoulement présentées dans ce qui suit.

### Comparaison entre les méthodes "Bounce-back" et "Stochastic Reflection Rules"

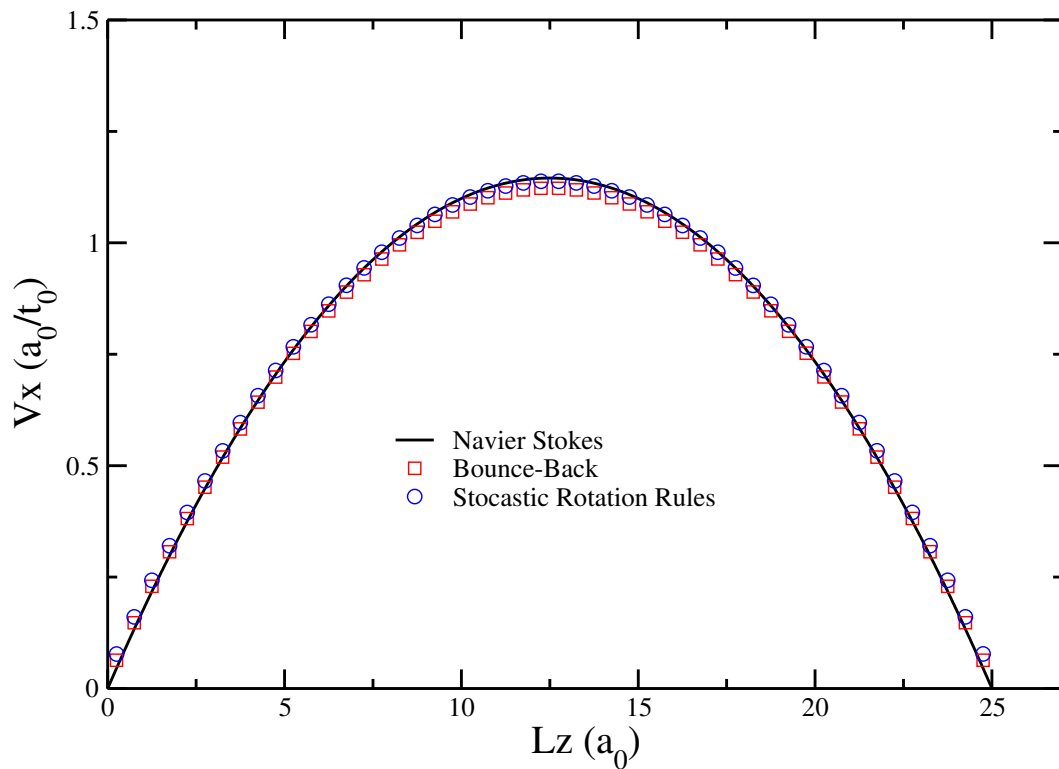


FIGURE 2.10 – Profils de vitesse obtenus en utilisant soit l'algorithme Bounce Back, soit l'algorithme SRR, comparés à la solution analytique.

La figure 2.10 présente une comparaison entre les profils de vitesses obtenus via les méthodes SRR et BB. Les paramètres de calcul sont donnés dans le tableau 2.1.

Pour les deux méthodes, on a utilisé le thermostat par cellule et l'écoulement du fluide est créé par gravitation. Le paramètre de la gravitation est  $g = 0.005g_0$ . Proche des deux plans, on a utilisé la méthode des particules virtuelles du type "BFR".

On observe un très bon accord entre les deux calculs et la prédiction. Cependant, on trouve que la méthode "Bounce-Back" reproduit mieux les conditions de non glissement proche des deux plans. Pour la partie loin des plans, la vitesse du fluide est légèrement inférieure à la vitesse théorique. Pour la méthode SRR, le profil de vitesse colle parfaitement avec la courbe théorique, mais il y a un peu de glissement du fluide proche des plans.

Cependant la méthode SRR prend 1.5 fois plus de temps pour le même nombre de pas, ce qui est lié à la génération des nombres aléatoires pour la redistribution des vitesses. Donc pour les calculs suivants, dans le cas de solides fixes, on a toujours choisi la méthode "Bounce-back" : c'est plus rapide du point de vue du calcul et elle reproduit mieux la condition de non glissement.

### **Comparaison entre les variantes des méthodes de particules virtuelles pour le fluide proche du plan**

Nous avons testé différentes méthodes pour obtenir des conditions de vitesse nulle aux murs, dont les résultats sont regroupées sur la figure 2.11. La courbe légendée BB est la simulation avec la condition aux limites "Bounce-back", avec un thermostat global, sans particules virtuelles ajoutées dans les cellules proches du mur. Les courbes légendées "BB+SBR", "BB+BFR", "BB+VPC", présentent les résultats obtenus par trois méthodes basées sur la condition aux limites "Bounce-back", avec un thermostat global, mais avec particules virtuelles ajoutées dans les cellules proches du mur, et les particules virtuelles sont du type SBR, BFR, VPC respectivement (les définitions des trois types de particules virtuelles sont dans le paragraphe 2.2.3). Les courbes qui sont indiquées "BB+BFR+CWT", "BB+VPC+CWT", sont les résultats obtenus par un thermostat par cellule (Cell-Wise-Thermostat).

Toutes les simulations ont produit un profil de vitesse parabolique (2.11), mais on peut constater des différences significatives. Quand on a seulement BB (bounce back), sans traitement spécial pour les cellules près du mur, on trouve un glissement du fluide à  $z = 0$  et  $z = 25a_0$ , car la viscosité près du mur est plus petite. En même temps, le profil de vitesse est toujours au-dessus de la prédiction théorique (courbe légendée par Navier-Stokes sur la figure 2.11). C'est parce que la température près du mur est plus petite, donc après une normalisation de la vitesse par le thermostat global, la partie du fluide loin du mur est surchauffée par le thermostat.

Qu'on utilise le thermostat global ou par cellule (CWT), les résultats de l'application de BFR et VPC sont assez proches. Cependant, pour VPC, l'utilisation du thermostat par cellule a produit un résultat plus proche du résultat analytique. Le thermostat par cellule semble mieux adapté que le thermostat global et il a aussi l'in-

térêt de garantir l'uniformité de la température.

La méthode "BB+SBR" a conduit à un résultat proche de la méthode "BB+BFR", mais qui est moins efficace du point de vue de calcul que "BB+BFR".

Donc dans la suite de notre travail, nous avons choisi la méthode BFR avec un thermostat local, parce que BFR est plus rapide que VPC et SBR, et qu'ils produisent à peu près le même résultat. Enfin, le thermostat local est important pour avoir une température homogène et un profil plus proche du résultat analytique.

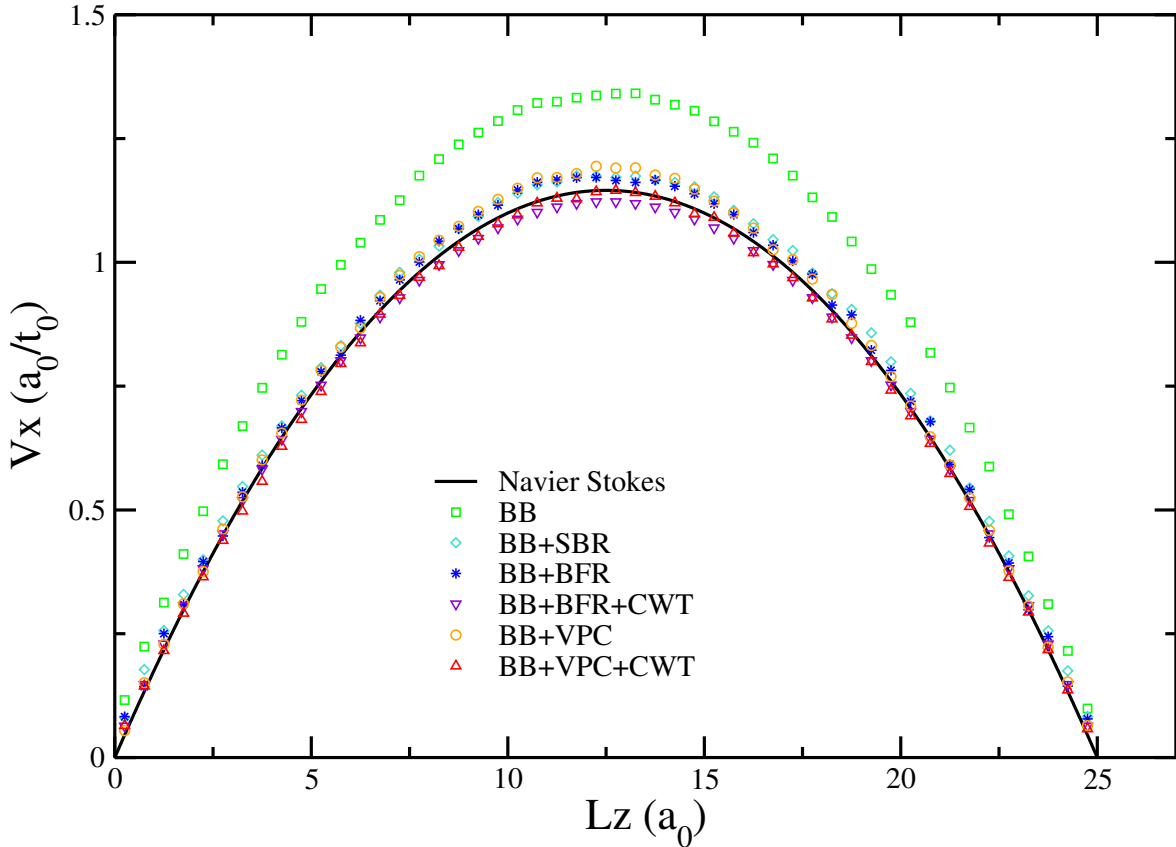


FIGURE 2.11 – Comparaison entre les différentes conditions aux limites définies dans ce chapitre, pour étudier le profil de vitesse pour l'écoulement de Poiseuille. BB (Bounce-Back), CWT (Cell-Wise-Thermostat, thermostat par cellule de collision), iflow (champ de vitesse induite par la surface), BFR (Bulk Filling Rule), SBR (Symmetrized Bulk Filling rule), VPC (Virtual Particle Condition).

## 2.4 Cas d'une géométrie complexe

Au début de ce chapitre, on a mentionné un type de système plus complexe avec des plans et des cylindres entre des plans. Ce système est inspiré de systèmes expérimentaux réels synthétisés au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP),

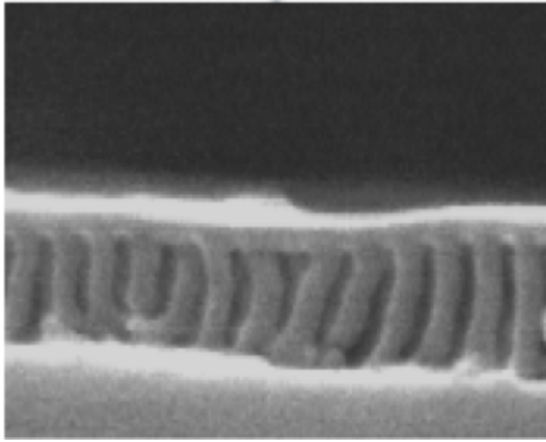


FIGURE 2.12 – Systèmes nanostructurés de Silice (laboratoire C. Sanchez, Collège de France)

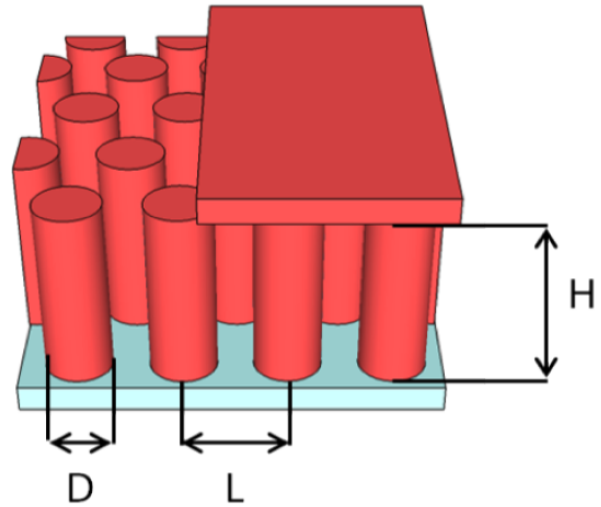


FIGURE 2.13 – Un schéma du système étudié :

Les murs et les cylindres sont solides. Le fluide coule entre les piliers.  $D \approx 20nm$ ,  $L \approx 50nm$ ,  $H \approx 10 \sim 200nm$ .

dans l'équipe de Clément Sanchez, avec une géométrie avec deux plans et des cylindres perpendiculaires en réseau hexagonal (cf. 2.13).

Au contraire du cas de l'écoulement de Poiseuille qui a une solution analytique simple, la vitesse du fluide dans les systèmes avec plans et cylindres n'a pas une solution analytique. On a donc choisi une référence numérique, avec une méthode numérique très utilisée pour résoudre l'équation de Navier-Stokes : la méthode des éléments finis. Nous utilisons le logiciel de simulation numérique COMSOL. Pour comparer les résultats entre COMSOL et la SRD, on calcule le débit de l'écoulement à travers une boîte de la simulation.

### 2.4.1 Paramètres de la simulation

Dans la simulation de SRD, notre système est constitué par deux plans parallèles, entre lesquels il y a des cylindres en réseau hexagonal. Leur positions sont présentées dans la figure 2.14. On a varié la distance entre les deux plans, comme montré dans le tableau 2.2. On trouve dans le tableau la taille de la boîte de simulation  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  et aussi le rayon des cylindres  $R_{cylindre}$  en unité  $a_0$ , mais pour comparer avec COMSOL, on donne aussi la taille de la boîte de simulation et le rayon des cylindres en unité Å.

Pour calculer le nombre de Reynolds à partir des paramètres de la SRD, on doit d'abord estimer la vitesse caractéristique du fluide. A cause de la géométrie compliquée,

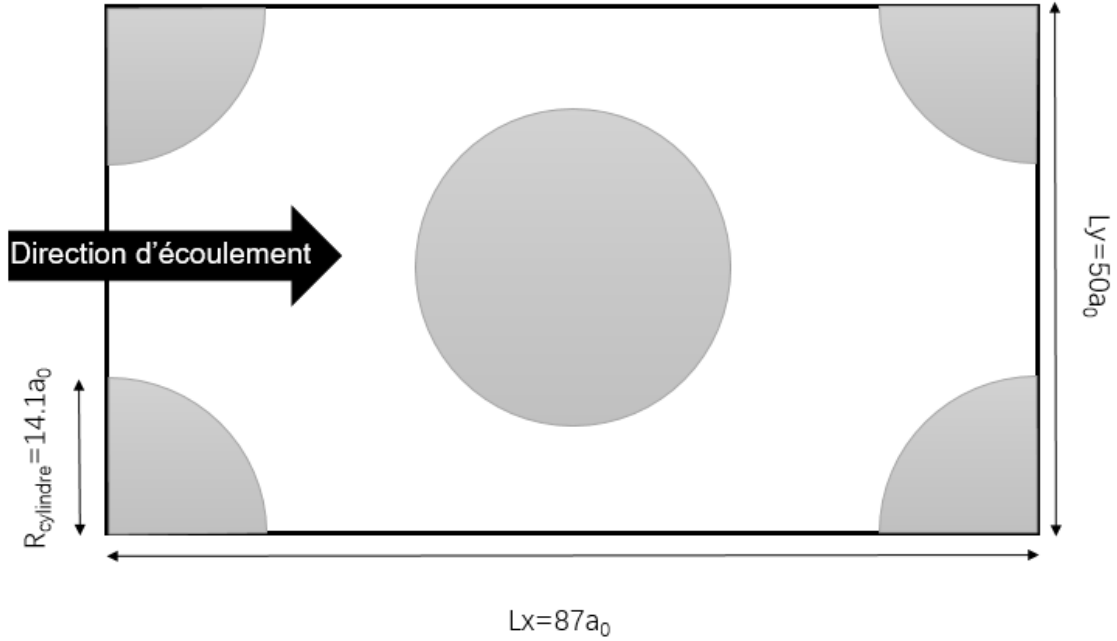


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du système étudié : l'écoulement du fluide est dans le sens x. La distance entre deux plans qui sont perpendiculaires à l'axe y est modifiée (voir 2.2)

on ne peut pas avoir un résultat analytique pour la vitesse du fluide, on prendra la vitesse maximale de l'écoulement comme vitesse caractéristique. En utilisant l'équation 2.1 et 2.17, on a cette vitesse  $v_{max} = \gamma * g * Lz^2 / (8\eta)$  [79]. Avec l'équation 1.11 on a une viscosité cinématique de  $\nu = 0.87a_0^2 t_0^{-1}$  pour tous les systèmes. Il reste à trouver une longueur typique pour le système, on choisit la distance caractéristique la plus petite : soit on utilise la distance entre les deux plans, soit on utilise la distance minimale entre la surface des deux cylindres.

## 2.4.2 Étude de l'écoulement

On a précédemment fait une correction pour les cellules qui sont proches des plans pour éviter le glissement des particules du solvant. Donc pour les cylindres, on a essayé d'ajouter des particules virtuelles pendant l'étape de collision utilisant la méthode BFR. On a comparé les résultats avec et sans particules virtuelles pour les cylindres.

Dans la simulation de COMSOL, on a le gradient de pression  $\frac{dp}{dx} = \frac{-1}{\delta x}$ , ici  $\delta x$  est en mètre. En unités SRD  $\frac{dp}{dx} = -\gamma g$ , on peut calculer  $t_0$  en unités réelles (seconde) pour faire le lien entre les résultats de la SRD et de COMSOL.

Paramètres communs							
$\gamma$	$\alpha$	$g$	$\Delta t$	$i_{col}$	$Lx$	$Ly$	$R_{cylindre}$
10	130°	0.00035 $g_0$	0.01 $t_0$	10	87 $a_0$	50 $a_0$	100Å = 14.1 $a_0$
Paramètres spécifiques							
$Lz$ [ $a_0$ ]	3	8	16	29	73	145	289
$h_{box}$ [Å]	19.3	51.4	102.8	197.2	502.8	1002.8	2002.8
$Re = \frac{V_{max}d}{\nu}$	0.01	0.08	0.28	1	6.7	26	105
$Re = \frac{V_{max}Lz}{\nu}$	0.0016	0.03	0.2	1.4	22	176	1395

TABLE 2.2 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques à chaque système pour les systèmes avec plans et cylindres.

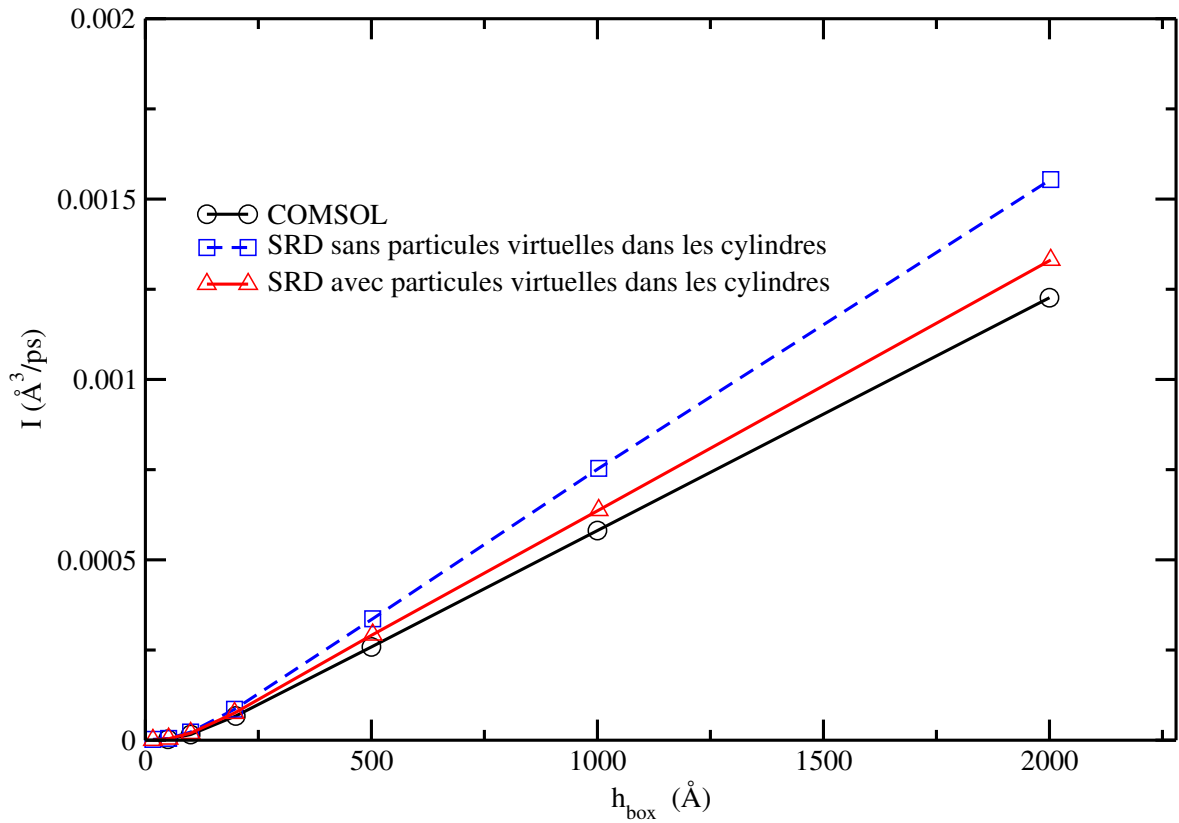


FIGURE 2.15 – Débit du fluide en fonction de la distance entre deux plans  $h_{box}$ .

Dans la figure 2.15, on observe que les résultats de SRD pour le débit sont supérieurs aux débits obtenus par COMSOL. Si on utilise aussi les particules virtuelles dans les cellules SRD qui sont superposées avec les cylindres pendant l'étape de rotation, on va augmenter un peu la viscosité du fluide, ce qui va réduire un peu le décalage entre SRD et COMSOL. Même si l'accord entre prédiction par COMSOL et simulation n'est

pas parfait, on reproduit bien qualitativement la variation du débit avec  $h$ . On peut dire que la méthode de SRD est capable de produire un flux hydrodynamique correct pour les systèmes avec une géométrie complexe dans le régime de Stokes. L'utilisation d'un algorithme avec les particules virtuelles est important pour produire la viscosité correcte du fluide.

### 2.4.3 Champ de vitesse

Pour voir comment la gravitation  $g$  influence le champ de vitesse autour d'un cylindre perpendiculaire au plan  $xy$ , on a utilisé deux valeurs de force extérieure  $g = 0.00035g_0$  et  $g = 0.035g_0$  pour le même système. Nous avons effectué 2 calculs avec les paramètres présentés dans le tableau 2.2, mais seulement pour la distance entre deux plans  $Lz = 29a_0$ .

Les deux figures 2.16 et 2.17 prouvent que la méthode "Bounce-back" peut traduire le volume exclu des cylindres et en même temps produire une condition de non glissement : autour des cylindres la vitesse du fluide est nulle. Pour le cas avec  $g = 0.00035g_0$ , le nombre de Reynolds vaut  $Re = 1$ , et le nombre de Mach vaut  $Ma = 0.033$ . On peut voir dans la figure 2.16, qu'il n'y a pas de turbulence du fluide et ni d'effet de compressibilité du fluide.

Mais pour le système avec  $g = 0.035g_0$ , le nombre de Reynolds ( $Re = 106$ ), et le nombre de Mach ( $Ma = 3.3$ ) sont élevés. On peut voir dans la figure 2.17, que dans ce cas l'écoulement avant et après le cylindre n'est plus symétrique. Mais parce que le champ de vitesse est moyenné, on ne voit pas très clairement la turbulence.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que la méthode du rebond, ou "Bounce-Back" est une méthode fiable et efficace pour créer la condition de non glissement entre un fluide et la surface d'un solide immobile. Pour créer l'écoulement du fluide, il vaut mieux utiliser la méthode induite par la gravitation, mais il faut coupler le système avec un thermostat pour maintenir une température constante. La plupart des résultats de ce chapitre ont surtout permis de vérifier que le code écrit, avec ses nombreuses variations, aboutissait à des résultats cohérents avec ceux de la littérature : cet objectif a donc été atteint. Par ailleurs, dans le cas de systèmes de géométrie plus complexe, nous obtenons des points de comparaisons complémentaires entre la méthode SRD et d'autres méthodes numériques.



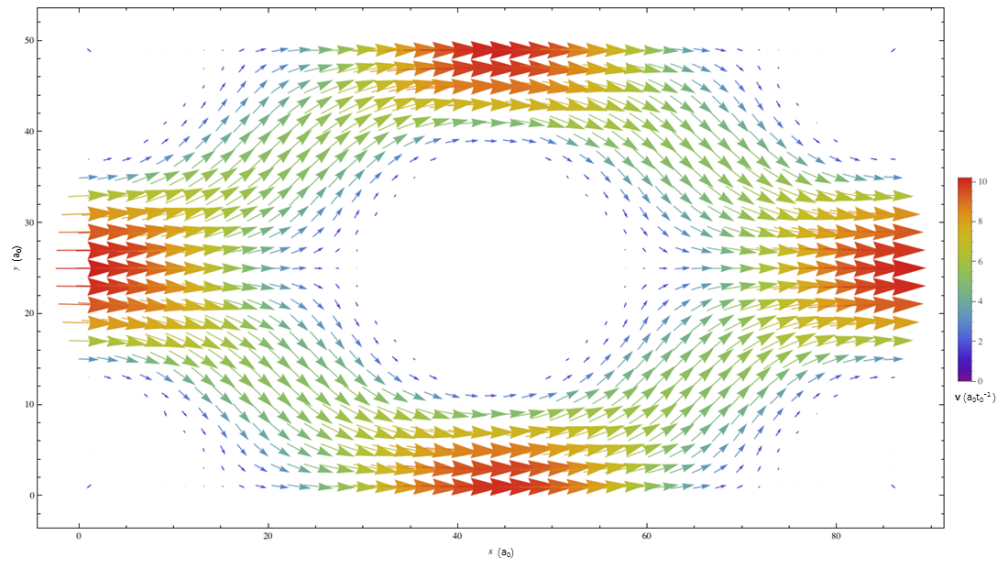


FIGURE 2.16 – Champ de vitesse du fluide SRD autour des cylindres, avec  $g = 0.00035g_0$ .

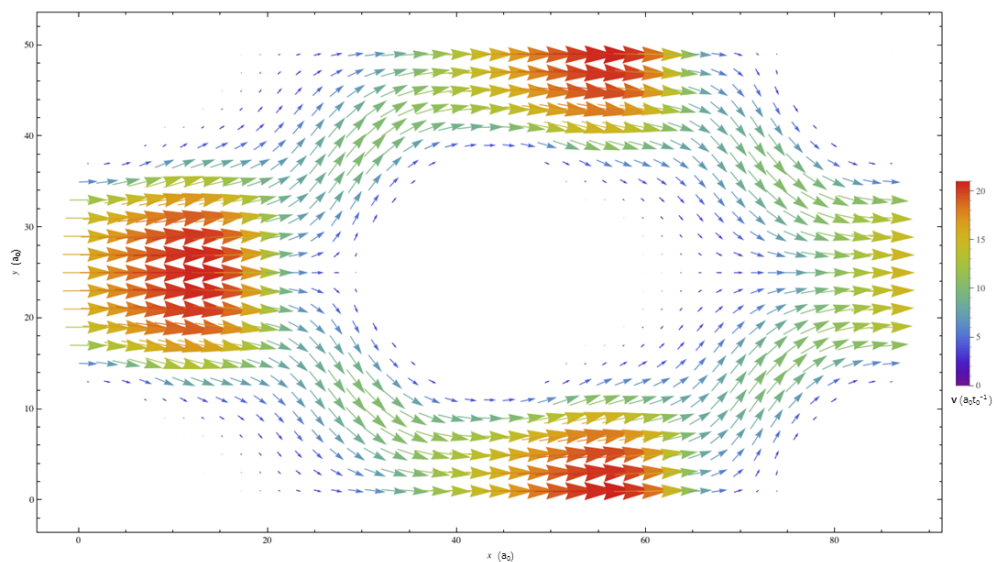


FIGURE 2.17 – Champ de vitesse du fluide SRD autour des cylindres, avec  $g = 0.035g_0$ .

# Chapitre 3

## Dynamique des solutés couplés au solvant dans la phase de collision

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Principe du couplage collisionnel</b>	<b>45</b>
3.1.1	Phase de collision couplée	46
3.1.2	Phase de propagation hybride	46
<b>3.2</b>	<b>Calcul des coefficients de transport</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Détermination du coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés</b>	<b>49</b>
3.3.1	Principe	49
3.3.2	Systèmes étudiés pour le calcul de $D^0$	50
3.3.3	Résultats	50
3.3.4	Conclusion	52
<b>3.4</b>	<b>Implémentation d'un algorithme de type sphères dures pour les solutés</b>	<b>52</b>
3.4.1	Algorithme CC-HSMD	53
3.4.2	Description des systèmes étudiés - Paramètres des simulations	55
3.4.3	Résultats	55
<b>3.5</b>	<b>Comment <math>M_{ed}</math>, <math>\gamma</math> et <math>\sigma_{ed}</math> influencent-ils la diffusion ?</b>	<b>57</b>
3.5.1	Description des simulations effectuées	57
3.5.2	Résultats	59
<b>3.6</b>	<b>Couplage Collisionnel Alternatif</b>	<b>61</b>
3.6.1	Principe de la méthode proposée	61
3.6.2	Influence d'un thermostat sur la diffusion	62
3.6.3	Résultats	63

<b>3.7 Simulation de solutés chargés</b> . . . . .	<b>66</b>
3.7.1 Calcul des interactions électrostatiques . . . . .	66
3.7.2 Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CC-HSMD	67
3.7.3 Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CCA-WCA	70
3.7.4 Influence du volume exclu des solutés sur la diffusion d'un électrolyte 1-1 . . . . .	71
3.7.5 Cas d'un électrolyte 2-1 du type $\text{CaCl}_2$ . . . . .	72
<b>3.8 Conclusion</b> . . . . .	<b>73</b>

Dans le chapitre précédent, on a étudié des systèmes dans lesquels le fluide SRD s'écoulait dans des milieux poreux. En particulier, on s'est intéressé à la façon de décrire les conditions aux limites fluide/solide, mais dans les cas où les solides sont immobiles (le solide constituait le milieu poreux). Pour décrire la dynamique de solutés en suspension dans un fluide SRD, et donc mobiles dans ce fluide, plusieurs aspects supplémentaires doivent être pris en compte. D'abord, la dynamique des solutés qui interagissent entre eux au travers d'un champ de force doit être décrite. Cet aspect est le plus simple à traiter : on effectue une simulation de dynamique moléculaire classique pour générer les trajectoires des solutés soumis à des interactions. De plus, cette dynamique doit être couplée à celle du fluide, afin que les propriétés hydrodynamiques du fluide soient "transmises" aux solutés. Enfin, en ce qui concerne les conditions aux limites fluide/soluté, elles peuvent être plus compliquées à décrire puisque les solutés sont mobiles.

Il existe dans la littérature deux grandes familles de méthodes qui couplent la dynamique des solutés à celle du fluide SRD. L'algorithme SRD étant structuré en deux phases distinctes, propagation et collision, le couplage avec la dynamique des solutés a lieu au moment de l'une d'elles. La première solution, qui est la plus simple et la plus rapide du point de vue du temps de calcul, est de faire participer les solutés à la phase d'échange de quantité de mouvement : le couplage a lieu pendant la phase de collision. Dans ce cas, la quantité de mouvement des particules de fluide SRD proches d'un soluté "interagit" donc avec celle des solutés. Les interactions hydrodynamiques qui émergeront se feront entre les centres ponctuels des solutés. Ce mode de couplage des dynamiques du fluide et du soluté est appelé couplage collisionnel.

## 3.1 Principe du couplage collisionnel

Le couplage collisionnel, que nous noterons SRD-CC par la suite, consiste à intégrer les solutés directement au sein du fluide en les faisant participer à la phase de collision [33, 74, 80]. Les solutés suivent les mêmes équations du mouvement que les particules

SRD (phases de propagation et de collision) mais ils interagissent entre eux. La phase de propagation pour les solutés est donc une équation du mouvement du type de celle de la dynamique moléculaire, avec l’algorithme de Verlet sur les vitesses comme intégrateur [81]. De plus, la masse des solutés est plus importante que celle du fluide. Du fait de sa simplicité, ce couplage a été utilisé dans de nombreuses études autant pour simuler des systèmes colloïdaux [34] que des polymères [35, 36].

### 3.1.1 Phase de collision couplée

La phase de collision correspond à la phase de couplage entre les particules. La règle de collision est la même que celle présentée dans le premier chapitre : toutes les particules, fluide et solutés, présentes dans une même cellule à un instant  $t$ , participent à la rotation des quantités de mouvement. Le calcul de la vitesse du centre de la masse de la cellule est modifié pour prendre en compte la présence des solutés :

$$\mathbf{v}_{\text{c.o.m}}^{\text{cell}} = \left( \sum_{i \in \text{cell}} 1 + \sum_{j \in \text{cell}} \frac{M}{m_f} \right)^{-1} \left( \sum_{i \in \text{cell}} \mathbf{v}_i + \sum_{j \in \text{cell}} \frac{M}{m_f} \mathbf{v}_j \right). \quad (3.1)$$

La masse  $M$  du soluté contrôle l’intensité du couplage. En moyenne, dans une cellule, on trouvera  $\gamma$  particules de fluide de masse  $m_f$  et au mieux un seul soluté puisque les interactions directes entre solutés empêchent la présence de plusieurs solutés dans une même cellule. Le nombre de solutés par cellule dépend cependant du potentiel d’interaction choisi entre les solutés. Nous revenons sur ce point dans la suite. Par exemple, avec  $M = 2m_f$  pour  $\gamma = 8$ , la contribution du soluté à la vitesse de la cellule est de deux dixièmes et le soluté se laisse emporter très facilement par le fluide, réduisant ainsi l’importance des interactions hydrodynamiques entre les solutés. Avec  $M = 10m_f$  pour  $\gamma = 5$  le couplage augmente puisque la vitesse du soluté contribue pour deux tiers à la vitesse du centre de masse de la cellule. Guillaume Batôt pendant sa thèse [43] a reproduit une des courbes de l’article de Ripoll et al. [51] qui étudie les propriétés d’un système de solutés sans interaction, en couplage collisionnel avec le solvant, en fonction de la masse des solutés. Finalement, en accord avec les conclusions de l’article, une masse  $M = 10m_f$  est choisie afin d’avoir un comportement des solutés qui ne soit pas purement brownien, mais traduise l’effet de l’hydrodynamique.

### 3.1.2 Phase de propagation hybride

La phase de propagation devient une phase que nous pouvons qualifier d’*hybride*. Les particules de SRD évoluent de façon balistique en fonction de la vitesse attribuée lors de la dernière phase de collision, sans considération de la présence des solutés, et

les solutés interagissent entre eux en dynamique moléculaire à travers un potentiel de paires, défini en amont de la simulation, sans être influencés par les particules SRD.

Dans notre simulation, nous avons utilisé un potentiel de forme Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [82, 53] :

$$\varphi_{ed} = \begin{cases} 4\epsilon_{ed} \left[ \left( \frac{\sigma_{ed}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ed}}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & (r \leq 2^{1/6}\sigma_{ed}) \\ 0 & (r > 2^{1/6}\sigma_{ed}) \end{cases} \quad (3.2)$$

ici,  $\sigma_{ed}$  est le diamètre d'interaction entre les embedded particules.

Les deux algorithmes évoluent en parallèle mais ne communiquent pas. La position  $\mathbf{R}_j$  et la vitesse  $\mathbf{V}_j$  du soluté  $j$  évoluent suivant les équations de Newton résolues numériquement par l'algorithme de *velocity Verlet* : [81, 83]

$$\mathbf{R}_j(t + \delta t_{DM}) = \mathbf{R}_j(t) + \mathbf{V}_j(t)\delta t_{DM} + \frac{\mathbf{F}_j(t)}{2M}\delta t_{DM}^2, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{V}_j(t + \delta t_{DM}) = \mathbf{V}_j(t) + \frac{\mathbf{F}_j(t) + \mathbf{F}_j(t + \delta t_{DM})}{2M}\delta t_{DM}, \quad (3.4)$$

où  $M$  est la masse d'un soluté,  $\mathbf{F}_j$  la force résultante appliquée sur le soluté  $j$  qui dérive d'un potentiel de paires donné et  $\delta t_{DM}$  le pas d'intégration temporel.

Comme toujours en DM, le choix du pas de temps  $\delta t_{DM}$  repose sur un compromis entre rapidité et précision numérique : une trop grande valeur peut entraîner des mouvements non réalistes si la force varie trop violemment entre  $t$  et  $t + \delta t_{DM}$ . La valeur de  $\delta t_{DM}$  choisie dépendra donc de la nature des interactions, tout en restant inférieure à l'intervalle de temps entre deux phases de collision  $\delta t_c$ . Les solutés ne « voient » donc pas les particules de fluide tout comme les particules de fluides ne « voient » pas non plus les solutés : les interactions entre ces deux espèces seront le résultat de la phase de collision.

## 3.2 Calcul des coefficients de transport

Les phénomènes dynamiques observés expérimentalement permettent de décrire les liquides par des grandeurs caractéristiques, les coefficients de transport. L'application de la théorie de la réponse linéaire aux simulations numériques dynamiques à l'équilibre permet de calculer les coefficients de transport, grâce aux relations de Green-Kubo, une fois qu'on dispose des trajectoires des particules. Les expressions données ci-dessous sont indépendantes du détail de l'algorithme qui permet de générer des trajectoires de

particules [81].

Le coefficient d'autodiffusion d'une particule est lié directement à l'intégrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses, VACF (Velocity Autocorrelation Function), en utilisant la relation de Green-Kubo :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t dt' \langle (\mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t' + t_0)) \rangle_{t_0} \quad (3.5)$$

ici,  $\mathbf{v}$  est la vitesse d'une particule.

On a aussi :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle_{t_0}}{6t} \quad (3.6)$$

Pour les systèmes avec des particules chargées, la conductivité électrique est un coefficient de transport qui caractérise le transport des charges électriques dans une solution. On peut calculer la conductivité à partir la fonction d'autocorrélation des courants électriques dans la boîte de la simulation [84] :

$$\chi = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\beta e^2}{3V} \int_0^t \left\langle \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_i(t_0 + t') \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_i(t_0) \right\rangle_{t_0} dt' \quad (3.7)$$

où  $\mathbf{v}$  est le volume de la boîte de la simulation,  $z_i$  est la valence d'une particule,  $e$  est la charge élémentaire et  $N$  est le nombre total des solutés chargés dans la boîte de la simulation.

On peut calculer la mobilité électrique pour un type de particule chargée dans un champ électrique externe par le formalisme de Green-Kubo [85] :

$$\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e}{3k_B T} \int_0^t \left\langle \mathbf{v}_i(t' + t_0) \sum_{j=1}^N z_j \mathbf{v}_j(t_0 + t') \right\rangle_{t_0} dt' \quad (3.8)$$

où  $z_i$  est la valence d'une particule,  $e$  est la charge élémentaire. Dans cette équation la somme est effectuée sur toutes les particules chargées du système (nanoparticules, contre-ions, ions du sel), et  $v_c$  est la vitesse d'une particule pour laquelle on veut calculer la mobilité.

## 3.3 Détermination du coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés

### 3.3.1 Principe

Pour que les résultats des calculs de grandeurs de transport soient facilement comparables entre eux, nous avons besoin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie d'un soluté en couplage collisionnel avec le solvant. Nous pourrions alors pour des systèmes différents comparer les rapports entre la grandeur dynamique et sa valeur à dilution infinie. Par exemple, pour le coefficient d'autodiffusion  $D$ , on comparera en fait les rapports  $D/D^0$ , où l'on note  $D^0$  le coefficient de diffusion à dilution infinie. Tous les coefficients de transport des solutés à dilution infinie s'expriment en fonction de  $D^0$ , il suffit donc de calculer la valeur numérique de cette grandeur. Cependant, le calcul de  $D^0$  nécessite de prendre en compte deux choses.

D'abord, comme les interactions hydrodynamiques sont des interactions à longue portée et que les boîtes de simulation ont des tailles finies, le coefficient de diffusion calculé dépend de la taille de boîte de la simulation  $L_{box}$  pour les systèmes périodiques [86]. On peut choisir un grand  $L_{box}$  pour négliger cet effet, mais ceci va augmenter beaucoup le temps de calcul à cause du grand nombre de particule du solvant. Dans certains cas on utilisera quand même des tailles de boîte petites (par exemple  $L_{box} = 18a_0$ ) pour accélérer les calculs.

De plus, pour calculer  $D^0$ , il faut être sûr d'être dans des conditions semblables à la dilution infinie. En principe, la dilution infinie correspond au cas d'une seule particule de soluté dans un grand volume de solvant pur. Une simulation dans ces conditions serait bien trop coûteuse en temps de calcul. On aura donc plusieurs particules de soluté dans la boîte de simulation, et on choisit des conditions proches de la dilution infinie. D'une part, à dilution infinie, il ne faut pas avoir d'interaction directe entre les solutés. D'autre part il ne faut pas avoir d'interaction indirecte entre ces solutés, ce qui induirait une modification de leur diffusion et une modification de la viscosité effective de la solution  $\eta$ , alors différente de celle du solvant pur.

La dépendance des coefficients de diffusion avec la taille de la boîte de simulation est prédite théoriquement par l'équation [86, 87] :

$$D(L_{box}) = D(\infty) - 2.837 \frac{k_B T}{6\pi\eta L_{box}} \quad (3.9)$$

Nous pourrions vérifier que nous sommes bien dans des conditions de dilution infinie si nous obtenons un comportement proche de cette prédiction en utilisant  $\eta = \eta_{solvant}$ . L'extrapolation de la valeur de  $D$  à  $L_{box}$  infinie fournira alors la valeur de  $D^0$  pour

Paramètres communs à tous les systèmes						
$\gamma$		$\alpha$	$M_{ed}$			
5		130°	10 $m_f$			
systèmes concentrés						
$L_{box}$	$[a_0]$	10	20	30	40	50
$N_{ed}$		100	800	2700	6400	12800
$N_{ed}/L_{box}^3$		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
systèmes dilués						
$L_{box}$	$[a_0]$	10	20	30	40	50
$N_{ed}$		10	10	100	100	100
$N_{ed}/L_{box}^3$		0.01	0.0013	0.0037	0.0016	0.0008

TABLE 3.1 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques à chaque système, pour calculer  $D^0$ , avec  $M_{ed}$  la masse des solutés,  $N_{ed}$  le nombre de solutés dans la boîte de simulation, et  $L_{box}$  la taille de la boîte de simulation.

les solutés en couplage collisionnel avec le solvant (pour un jeu de paramètres de la simulation SRD donné).

Les systèmes étudiés sont les suivants : dans chaque boîte de simulation, il y a plusieurs solutés en couplage CC, mais il n'y a pas d'interaction directe entre ces solutés. Il faudra vérifier qu'il n'y pas non plus plus d'interaction indirecte.

### 3.3.2 Systèmes étudiés pour le calcul de $D^0$

Comme indiqué dans le tableau 3.1, il y a deux types de systèmes : des solutions concentrées et des solutions diluées. Pour chaque type de système, on varie  $L_{box}$  pour étudier l'influence de la taille de boîte.

Chaque simulation a été réalisée avec  $\delta t = 0.01t_0$ ,  $\tau_c = 0.1t_0$ . Les coefficients de diffusion calculés sont des moyennes obtenues sur 7 trajectoires indépendantes de  $2.5 \times 10^7$  pas chacune. Pour chaque trajectoire de chaque soluté, on calcule l'écart quadratique moyen du déplacement du soluté en fonction du temps (voir paragraphe 3.2) puis on moyenne les résultats sur l'ensemble des particules et l'ensemble des trajectoires.

### 3.3.3 Résultats

Les résultats des simulations sont reportés sur la figure 3.1, sur laquelle on porte les coefficients de diffusion calculés en fonction de  $1/L_{box}$ , ainsi que la régression linéaire



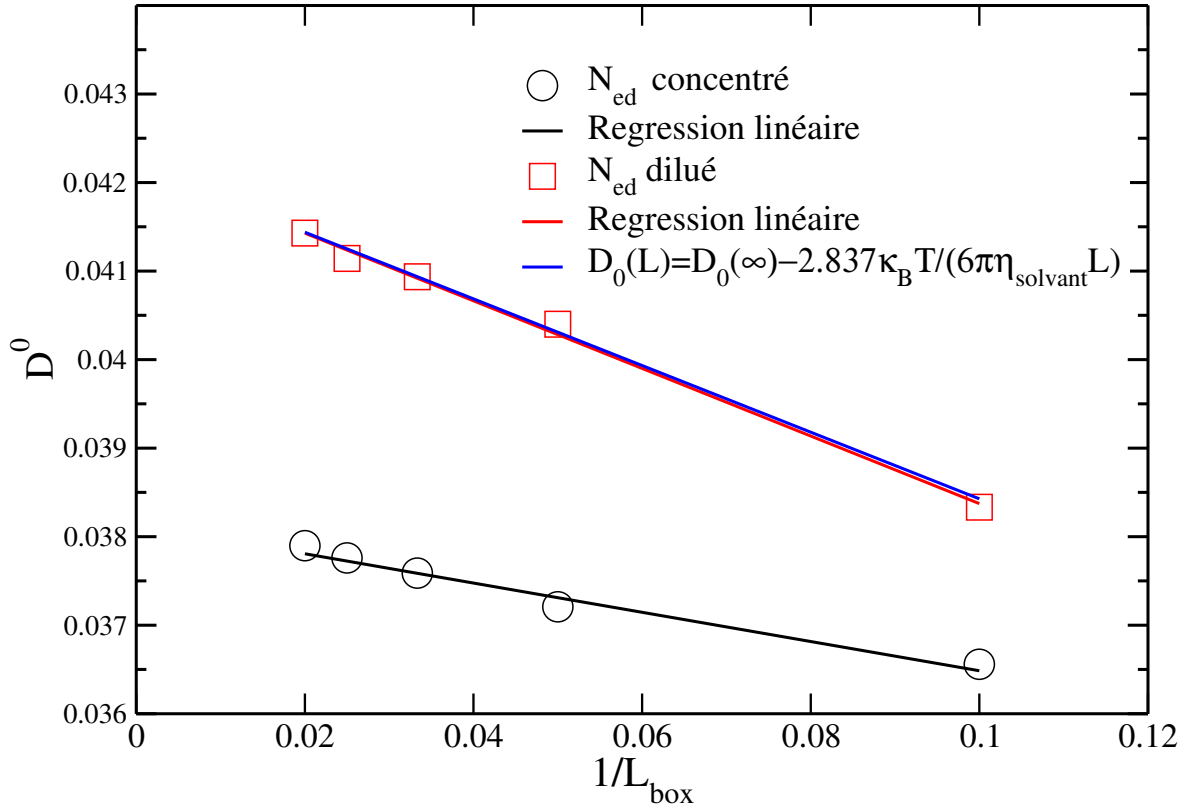


FIGURE 3.1 – Evolution du coefficient de diffusion des solutés en fonction de l'inverse de la taille de boîte de simulation, pour des conditions proches de la dilution infinie.

portant sur les valeurs obtenues.

Dans le cas des systèmes dilués (résultats représentés par des carrés sur la figure 3.1), pour  $M_{ed} = 10m_f$ ,  $\gamma = 5$ ,  $\alpha = 130^\circ$ , la régression linéaire donne :

$$D^0(L_{box}) = 0.0421 - 0.038177/L_{box}$$

La valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie du soluté extrapolée à taille de boîte infinie, qui est la valeur du coefficient de diffusion à « vraie » dilution infinie est donc  $D(\infty) = 0.0421a_0^2t_0^{-1}$ . En effet, comme on l'a dit précédemment, la variation théorique du coefficient de diffusion avec la taille de la boîte  $L$  s'écrit [86] :

$$D^0(L_{box}) = D^0(\infty) - 2.837 \frac{k_B T}{6\pi\eta L_{box}} \quad (3.10)$$

avec  $\eta$  la viscosité du solvant pur. Cette droite est représentée sur la figure 3.1 avec  $D(\infty) = 0.0421a_0^2t_0^{-1}$  et  $\eta_{solvant} = 4a_0^3t_0^{-1}$  qui est la viscosité du solvant pur. On constate que l'accord entre cette courbe théorique et les résultats des simulations est excellent, ce qui prouve que les systèmes simulés ici correspondent bien à des conditions de dilution

infinie : il n'y a ni interaction directe entre les solutés, ni interaction indirecte, et la viscosité du système est bien celle du solvant pur.

Il n'en est pas de même pour les systèmes concentrés (résultats représentés par des cercles sur la figure 3.1) : une régression linéaire sur les résultats des simulations donne maintenant

$$D^0(L_{box}) = 0.0381 - 0.016522/L_{box}$$

Dans ce cas, non seulement l'ordonnée à l'origine de cette courbe est différente du cas précédent, mais la pente l'est aussi. Cela signifie que les systèmes simulés ici ne sont pas vraiment « à dilution infinie », même s'il n'y a pas d'interaction directe entre les solutés. Il y a en fait trop de particules de solutés : les interactions indirectes transmises par le solvant modifient la diffusion des solutés et de plus, la viscosité du système n'est plus celle du solvant pur. On trouve une viscosité plus grande que celle de l'eau pure  $\eta = 9.17a_0^3t_0^{-1}$ , qui implique donc une valeur de  $D^0(\infty)$  plus petite. On peut signaler que l'utilisation de la variation du coefficient de diffusion avec la taille de boîte peut être exploitée pour en déduire la viscosité d'un système donné, comme cela a été proposé récemment par Botan et al [88].

### 3.3.4 Conclusion

Nous disposons d'une valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie de solutés couplés au solvant par un couplage collisionnel et d'une méthode pour calculer ce  $D^0$ . La simulation de conditions représentatives de la dilution infinie pour ce type de méthode nécessite non seulement de considérer des systèmes sans interaction entre les solutés mais aussi suffisamment dilués pour que la viscosité effective du milieu reste celle du solvant pur. On obtient pour  $\gamma = 5$  et  $M_{ed} = 10m_f$  :  $D^0(\infty) = 0.0421a_0^2t_0^{-1}$ .

De plus, quand  $L_{box} > 25a_0$ , on constate sur la figure 3.1 que l'influence de l'effet de taille finie de la boîte de simulation devient négligeable. On pourra donc considérer que  $D(L_{box} > 25a_0) \simeq D(L_{box} = \infty)$ . En revanche, pour des tailles de boîte de simulation plus petites, on tiendra compte de la correction, ou bien on comparera entre eux des résultats obtenus avec les mêmes tailles de boîte.

## 3.4 Implémentation d'un algorithme de type sphères dures pour les solutés

Usuellement, on utilise un potentiel d'interaction de type WCA pour décrire les interactions de volume exclu entre les solutés, y compris quand leur dynamique est

couplées à celle du solvant dans l'étape de collision [89, 51]. Ceci permet de modéliser simplement le fait que les solutés ont un volume et qu'il existe une distance minimale d'approche entre les solutés. Cependant, avec ce type de force explicite entre solutés, on doit éviter d'utiliser un grand pas de temps  $\delta t$  pour l'intégration des équations de Newton (algorithme de Verlet). Ceci peut constituer un problème quand on a besoin de générer des longues trajectoires avec des durées de calcul raisonnables. Par exemple, pour les systèmes chargés, si on veut étudier la conductivité électrique de la solution ou la mobilité électrique des particules, on va avoir un temps de calcul très grand pour obtenir une bonne statistique. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à utiliser une méthode qui modélise les interactions à courte portée des solutés mais sans force explicite. Nous nous sommes intéressés aux algorithmes de type "Hard-Sphere Molecular Dynamics" (HSMD) pour décrire la dynamique des solutés entre deux pas de collision de SRD. Pour les interactions entre solutés et solvant, on utilise toujours le couplage collisionnel. On appellera cette méthode dans la suite la méthode CC-HSMD. Le principe de la méthode est de traiter la dynamique des solutés comme celles de boules de billard, avec conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie au cours de la collision entre les sphères dures. Dans la suite de ce chapitre, sauf le dernier paragraphe 3.7, les solutés étudiés sont neutres, et les seules interactions qui s'exercent entre eux sont donc des interactions répulsives à courte portée pour modéliser leur taille.

### 3.4.1 Algorithme CC-HSMD

Le principe est le suivant. Comme présenté dans la figure 3.2, on considère deux particules de soluté dont les trajectoires conduisent à une rencontre pendant un pas de calcul. A l'instant  $t_1$  (début d'un pas de calcul), les deux solutés ont un mouvement balistique avec les quantités de mouvement  $\mathbf{p}_1^{old}$  et  $\mathbf{p}_2^{old}$ . Et après un temps  $t'$ , les deux particules entrent en collision (il s'agit ici d'une collision physique, à ne pas confondre avec le "pas de collision" de l'algorithme SRD). Il y a eu un échange de quantité de mouvement entre les deux particules  $\delta\mathbf{p}$ , donc après la collision, les deux particules ont les nouvelles quantités de mouvement [90] :

$$\mathbf{p}_1^{new} = \mathbf{p}_1^{old} + \delta\mathbf{p} \quad (3.11)$$

$$\mathbf{p}_2^{new} = \mathbf{p}_2^{old} - \delta\mathbf{p} \quad (3.12)$$

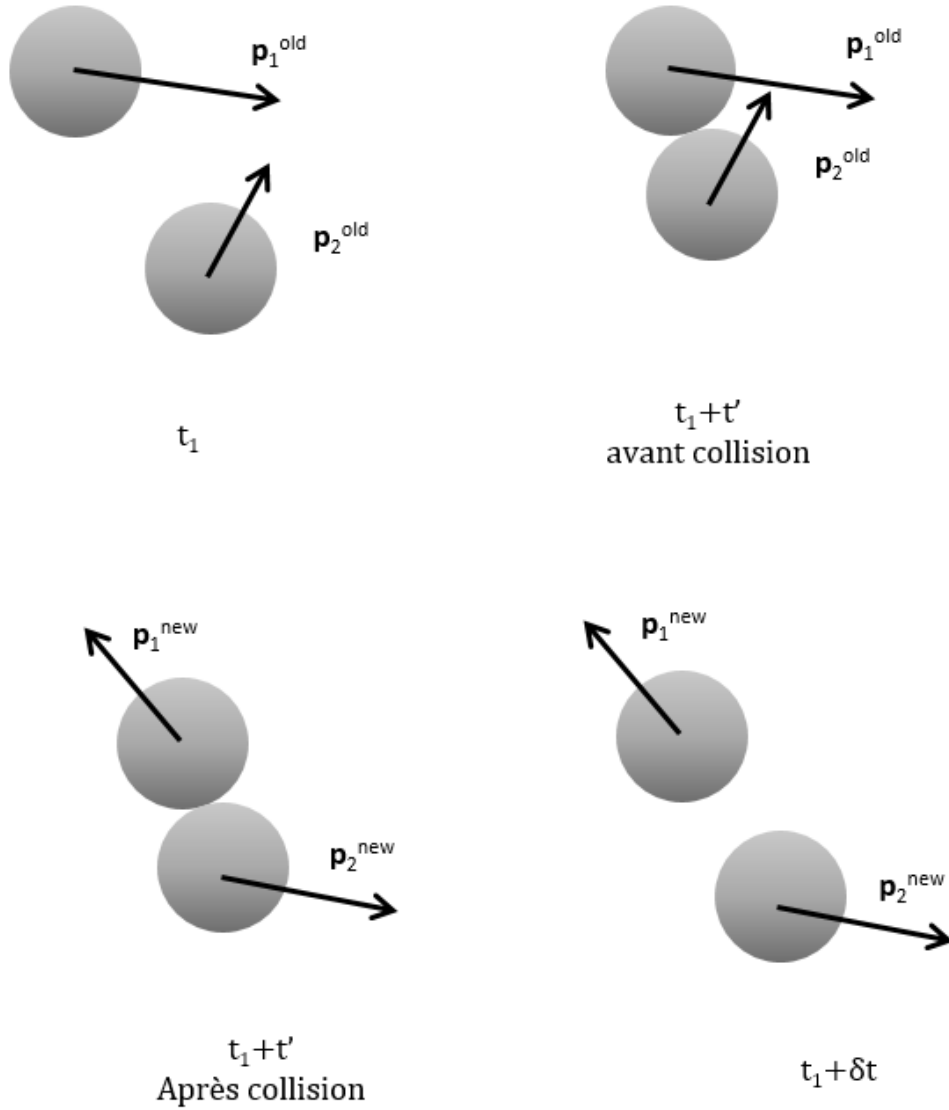


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de l'algorithme HSMD entre sphères dures.

De plus, on a aussi conservation de l'énergie avant et après la collision :

$$\frac{1}{m_1}|\mathbf{p}_1^{\text{new}}|^2 + \frac{1}{m_2}|\mathbf{p}_2^{\text{new}}|^2 = \frac{1}{m_1}|\mathbf{p}_1^{\text{old}}|^2 + \frac{1}{m_2}|\mathbf{p}_2^{\text{old}}|^2 \quad (3.13)$$

On en déduit :

$$\delta\mathbf{p} = \frac{2m_1m_2}{m_1+m_2} \frac{\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}}{\sigma^2} \quad (3.14)$$

où  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses des deux particules. et  $\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ ,  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ . Avant la collision, les deux particules ont les vitesses  $\mathbf{v}_1$ ,  $\mathbf{v}_2$  et les positions  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  respectivement. Après l'échange de quantité de mouvement, on va finir ce pas avec un

mouvement balistique avec les nouvelles vitesses pendant un temps  $\delta t - t'$ .

Cette méthode est décrite dans plusieurs articles de la littérature [90, 91, 92], mais est peu utilisée car elle est difficile à mettre en œuvre : l'ordre dans lequel on traite les collisions physiques entre couples de sphères dures est important. Ce problème apparaît particulièrement pour les systèmes concentrés [90]. Nous avons implémenté cette méthode dans notre programme mais nous n'avons pas encore complètement résolu ce problème de l'ordre des collisions. Pour les systèmes avec très grande fraction volumique du soluté, il existe en effet des "multi-bounce back" pendant le calcul, c'est-à-dire des cas pour lesquels le déplacement d'un soluté donné à la suite de la collision le fait rencontrer un autre etc... Tous nos calculs sont donc effectués avec une fraction volumique inférieure à 15%.

### 3.4.2 Description des systèmes étudiés - Paramètres des simulations

Pour valider cet algorithme, on compare pour un système donné l'algorithme CC-HSMD avec celui utilisé couramment dans lequel les solutés interagissent via un potentiel WCA. Nous appelons CC-WCA dans la suite cet algorithme de référence avec le potentiel WCA.

On a choisi deux types de systèmes qui diffèrent par le rapport entre la taille du soluté et la taille d'une cellule, donc qui diffèrent par la finesse de la "grille" des cellules SRD. Soit le diamètre est grand devant  $a_0$  ( $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ ), donc grand par rapport au côté d'une cellule, soit le diamètre est petit devant  $a_0$  ( $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ ). Dans le premier cas, on est sûr que qu'il ne peut pas y avoir plus d'un soluté par cellule SRD.

Les paramètres de la simulation sont regroupés dans le tableau 3.2.

### 3.4.3 Résultats

Les coefficients de diffusion des solutés calculés avec l'algorithme CC-HSMD sont comparés aux résultats obtenus par la méthode CC-WCA sur la figure 3.3. Pour les solutés de diamètre  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ , on donne la valeur du rapport  $D/D^0$  où le coefficient de diffusion à dilution infinie est  $D^0 = 0.0421a_0^2t^{-1}$ , c'est-à-dire celui extrapolé à taille de boîte infinie (voir paragraphe 3.3). En effet, pour ce système, la taille de boîte est systématiquement grande. En revanche, quand  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ , la taille de boîte est un peu petite et on tient donc compte de l'effet de taille finie attendu en calculant le rapport  $D/D^0$  avec la valeur de  $D^0$  obtenue pour la même taille de boîte,  $L_{box} = 18a_0$  (on a dans ce cas  $D^0 = 0.04a_0^2t^{-1}$ ).

Paramètres communs					
$\gamma$		$\alpha$	$M_{ed}$		
5		130°	10 $m_f$		
solutés de diamètre $\sigma_{ed} = 4.75a_0$					
$L_{box}$	[ $a_0$ ]	80	64	55	50
$N_{ed}$		300	300	300	300
$\phi$		0.033	0.064	0.101	0.135
solutés de diamètre $\sigma_{ed} = 0.66a_0$					
$L_{box}$	[ $a_0$ ]	18	18	18	18
$N_{ed}$		1128	1881	3761	5642
$\phi$		0.03	0.05	0.1	0.15

TABLE 3.2 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques à chaque système pour lesquels on compare les algorithmes CC-HSMD et CC-WCA

On observe un excellent accord entre les deux méthodes, CC-WCA et CC-HSMD, quel que soit le diamètre des solutés, pour les fractions volumiques étudiées ici c'est-à-dire inférieures à 15%. Ce résultat est très satisfaisant, car dans les systèmes les plus concentrés on aurait pu craindre des erreurs dues aux collisions multiples.

Cependant, on observe que le coefficient de diffusion pour les solutés de petit diamètre par rapport à la taille de la cellule (pour  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ , ce qui signifie en fait que la taille des cellules SRD est plus grande que la taille des particules) est systématiquement plus petit que celui obtenu avec  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$  (la taille des cellules SRD est beaucoup plus petite que la taille des particules), pour la même fraction volumique (pour des sphères dures, les coefficients de transport dépendent de cette seule fraction volumique). Ceci indique que la diffusion des particules avec  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$  est beaucoup plus ralentie, ce qui indique une limite de la méthode SRD. Notre interprétation de ce résultat est que dans le cas d'un petit diamètre de soluté par rapport à la taille d'une cellule de collision, il y a des chances d'avoir plusieurs solutés dans la même cellule. Comme la masse des solutés est relativement grande par rapport à celle des particules de solvant ( $M_{ed} = 10m_f$ ), un artefact peut apparaître dans ce cas. Si dans une cellule on a plusieurs solutés en couplage collisionnel avec le solvant, comme il y a rotation des vitesses de toutes les particules (solvant et soluté) en même temps lors de l'étape de collision SRD, la diffusion d'un soluté risque d'être ralentie à cause de la présence d'un autre dans la même cellule.

L'objectif des paragraphes qui suivent est de comprendre la raison pour laquelle

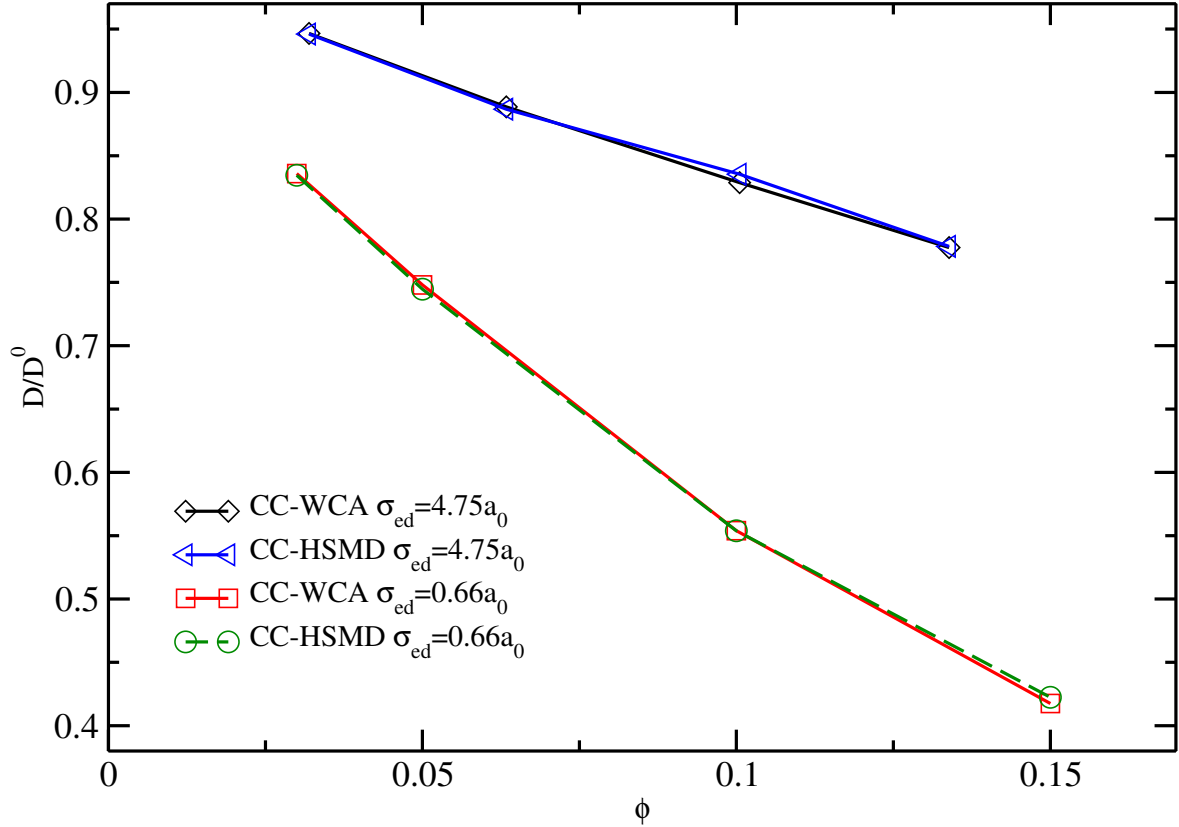


FIGURE 3.3 – Coefficients d'autodiffusion des solutés divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , en fonction de la fraction volumique en solutés. Ici pour les systèmes avec  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ , le coefficient de diffusion à dilution infinie est  $D^0 = 0.0421a_0^2t^{-1}$ . Pour les systèmes avec  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ , on a  $D^0 = 0.04a_0^2t^{-1}$  car on tient compte de la correction de taille finie de la boîte pour  $L_{box} = 18a_0$ .

les valeurs des coefficients de diffusion sont très différentes quand le diamètre passe de  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$  à  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ . Nous avons mené une étude plus systématique de l'influence des divers paramètres de la simulation sur la diffusion des solutés en couplage collisionnel avec le solvant.

### 3.5 Comment $M_{ed}$ , $\gamma$ et $\sigma_{ed}$ influencent-ils la diffusion ?

#### 3.5.1 Description des simulations effectuées

Nous avons vu précédemment que pour les solutés CC avec le petit diamètre ( $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ ), la diffusion des particules est ralentie par rapport au cas où le diamètre est plus grand, que ce soit par la méthode CC-HSMD ou CC-WCA. On peut penser que le ralentissement de la diffusion est dû à la rotation de plusieurs solutés relativement lourds dans une même cellule de collision. La question est donc : si on diminue la masse

Paramètres communs									
$L_{box}$	$\alpha$	$\Delta t$	$i_{col}$						
$32a_0$	$130^\circ$	$0.01t_0$	10						
solutés avec $M_{ed} = 10m_f$ $\gamma = 5$									
$\sigma_{ed}$ [ $a_0$ ]	0.66	1	1.3	1.5	1.73	2	2.5	4	
$N_{ed}$ pour $\phi = 0.05$	10889	3130	1424	927	604	391		200	48
$N_{ed}$ pour $\phi = 0.2$	43558	12522	5699	3710	2418	1565	801	195	
solutés avec $M_{ed} = 5m_f$ $\gamma = 10$									
$\sigma_{ed}$ [ $a_0$ ]	0.66	1.73	4						
$N_{ed}$	10889	605	48						

TABLE 3.3 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques à chaque système pour une étude de l’influence de certains paramètres de la simulation sur la diffusion des solutés.

des solutés CC,  $M_{ed}$ , et si on augmente le nombre moyen de particules de solvant  $\gamma$ , est-ce qu’on peut résoudre ce problème ? En effet, en jouant à la fois sur la masse des solutés CC et sur la densité du solvant SRD, on diminue la contribution des solutés aux échanges de quantité de mouvement au sein d’une cellule de collision. Nous comparons donc ci-dessous plusieurs familles de systèmes, avec soit ( $M_{ed} = 10m_f$ ,  $\gamma = 5$ ), soit ( $M_{ed} = 5m_f$ ,  $\gamma = 10$ ). Les résultats qui suivent ont été obtenus avec l’algorithme CC-WCA.

Pour les systèmes  $M_{ed} = 10m_f$ ,  $\gamma = 5$  le diamètre d’interaction entre les solutés varie entre  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$  et  $\sigma_{ed} = 4a_0$  (voir le tableau 3.3). On a aussi étudié deux fractions volumiques  $\phi = 0.05$  et  $\phi = 0.2$ , parce que l’augmentation de fraction volumique augmente a priori la chance d’avoir plusieurs solutés dans la même cellule. Pour les systèmes  $M_{ed} = 5m_0$   $\gamma = 10$ , il y a trois valeurs différentes de  $\sigma_{ed}$  et une seule fraction volumique ( $\phi = 0.05$ ), car ce n’est pas un choix de paramètres généralement pris pour la simulation de SRD, mais une condition “extrême” pour tester comment la baisse du rapport entre la masse des solutés et la densité de fluide peut influencer la diffusion.

Parmi les différents diamètres étudiés, la valeur  $\sigma_{ed} = 1.73a_0$  correspond à la longueur diagonale d’une cellule de collision : c’est a priori un seuil au-dessus duquel il ne peut pas avoir plus d’un soluté dans une cellule. Pour tous les systèmes, la taille de boîte est toujours  $32a_0$ , donc on n’a pas besoin de faire de correction de taille de boîte pour déduire la valeur du rapport  $D/D^0$ .



## 3.5.2 Résultats

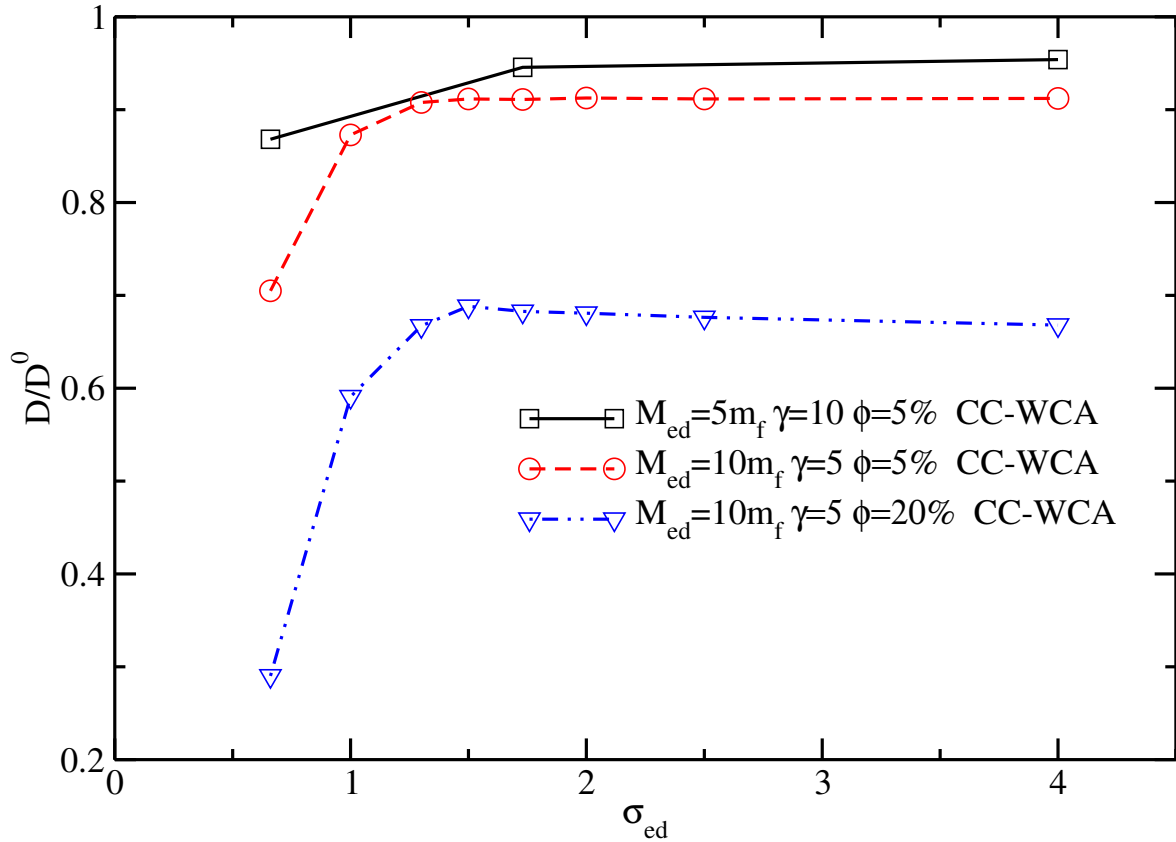


FIGURE 3.4 – Coefficients d’auto-diffusion des solutés divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , en fonction du diamètre des solutés  $\sigma_{ed}$ . Ici pour les systèmes avec  $\gamma = 5$ , on a  $D^0 = 0.0421a_0^2/t_0$  mais pour les systèmes avec  $\gamma = 10$ , on a  $D^0 = 0.2595a_0^2/t_0$

Pour comparer la diffusion des solutés dans les différents systèmes, on doit comparer le rapport du coefficient d’auto-diffusion des solutés avec la valeur à dilution infinie  $D^0$ . Il a fallu recalculer  $D^0$  pour le système avec  $M_{ed} = 5m_f$  et  $\gamma = 10$ , parce que la viscosité varie avec  $\gamma$  :  $\eta = 8.7a_0^3t_0^{-1}$  pour  $\gamma = 10$ , et  $\eta = 4a_0^3t_0^{-1}$  pour  $\gamma = 5$ . Pour calculer la valeur de  $D^0$  on a effectué trois simulations avec différentes quantités de soluté ( $N_{ed} = 5, 10, 20$ ), et  $M_{ed} = 5m_f$ ,  $L_{box} = 32a_0$ , sans interaction directe entre les solutés. Chaque simulation a été réalisée avec  $\delta t = 0.01t_0$ ,  $\delta\tau_c = 0.1t_0$ . Les coefficients de diffusion calculés sont des moyennes obtenues sur 7 trajectoires indépendantes de  $2.5 \times 10^7$  pas chacune. On a obtenu  $D^0 = 0.2595a_0^2/t_0$  par régression linéaire en extrapolant à  $N_{ed} = 0$  les valeurs des coefficients de diffusion des solutés.

La figure 3.4 représente les valeurs des coefficients d’auto-diffusion des solutés  $D/D^0$  en fonction du diamètre des solutés  $\sigma_{ed}$  par rapport à la taille d’une cellule de collision pour les trois familles de systèmes étudiées.

D’abord on trouve que pour tous les systèmes, dès que  $\sigma_{ed} > 1.5a_0$ , la courbe pré-

sente un plateau, ce qui prouve que pour un diamètre d'interaction suffisamment grand, c'est à dire quand il n'y a qu'un seul soluté dans une cellule, le résultat devient indépendant du diamètre du soluté. Au contraire, quand le diamètre d'interaction est inférieur à  $1.5a_0$ , le coefficient de diffusion varie beaucoup avec le diamètre : il est d'autant plus faible que le diamètre est petit. On a constaté par ailleurs une légère augmentation du rapport  $D/D^0$  quand on diminue  $\sigma_{ed}$  de 4 à 1.5. Cette augmentation est intéressante, car elle pourrait provenir d'une augmentation des interactions hydrodynamiques, dont on sait qu'elle ont pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion [89].

Quel que soit le diamètre, le rapport de  $D/D^0$  pour le système avec  $M_{ed} = 5m_f$  et  $\gamma = 10$  est légèrement supérieur à celui obtenu avec  $M_{ed} = 10m_f$  et  $\gamma = 5$ . La diffusion des solutés est donc un peu moins ralentie pour une même fraction volumique quand on diminue la masse du soluté et qu'on augmente la densité du solvant. Cependant, pour la même fraction volumique  $\phi = 0.05$ , si l'on baisse le rapport entre la masse des solutés et la masse moyenne des particules de solvant dans une cellule ( $M_{ed}/\gamma$ ), l'influence du diamètre sur le coefficient de diffusion est moins important pour les petits diamètres. En effet, même si on a la même probabilité d'avoir plusieurs solutés dans la même cellule quel que soit ce rapport, quand les solutés sont plus légers la diffusion est moins influencée par la présence de plusieurs solutés dans une même cellule. Afin de ne pas perdre le lecteur, nous tenons à rappeler que le diamètre SRD est uniquement un paramètre de simulation, décrivant le degré de finesse de la division de la boîte de simulation en cellule, mais n'a aucun lien avec le diamètre physique des particules réelles d'un système que l'on voudrait représenter par des sphères dures.

Pour  $M_{ed} = 10m_f$  et  $\gamma = 5$ , quand on augmente la fraction volumique de  $\phi = 0.05$  à  $\phi = 0.2$  (voir les courbes rouge et bleue), on augmente la probabilité d'avoir plusieurs solutés dans la même cellule pour un même diamètre, ce qui donne un ralentissement du rapport  $D/D^0$  beaucoup plus important.

En conclusion,

- La diffusion est ralentie pour les systèmes avec un petit rapport  $\sigma_{ed}/a_0$  entre le diamètre d'interaction des solutés CC et la taille de la cellule, ce qui prouve que le ralentissement de la diffusion observé dans le paragraphe précédent était bien causé par la présence de plusieurs solutés dans une cellule lors de la phase de collision.
- La baisse du rapport  $M_{ed}/\gamma$  a rapproché la différence de valeur de  $D/D^0$  entre les systèmes avec  $\sigma_{ed} = 0.66$  et les autres, ce qui montre qu'avec la méthode CC, s'il y a trop de solutés dans la même cellule, on surestime la masse locale dans une cellule, ce qui ralentit la diffusion. Cependant, on ne peut pas diminuer trop le rapport  $M_{ed}/\gamma$  car pour décrire raisonnablement un soluté CC il faut

que sa masse ne soit pas trop petite [51], et augmenter la densité du solvant  $\gamma$  augmente le temps de calcul. Dans le paragraphe qui suit, nous proposons de modifier légèrement l'algorithme de couplage collisionnel, afin de s'affranchir de ces limitations.

## 3.6 Couplage Collisionnel Alternatif

Nous cherchons à développer des simulations dans lesquelles les solutés CC seront petits par rapport à la taille des cellules. L'objectif principal de la thèse est en effet de réaliser des simulations de systèmes contenant des nanoparticules chargées ayant un volume exclu au solvant en présence de petits ions décrits en couplage CC. Pour que les petits ions soient bien petits par rapport à la nanoparticules et pour que les boîtes de simulation gardent des tailles raisonnables, il faut garder une petite taille pour les ions par rapport à la taille de la cellule.

### 3.6.1 Principe de la méthode proposée

L'idée est de faire l'étape de collision séparément pour chaque particule de soluté avec les particules de solvant si on a plusieurs solutés dans une cellule. On appelle cette méthode le couplage collisionnel alternatif (CCA). Comme on doit assurer la conservation globale de la quantité de mouvement, et pas uniquement au sein d'une cellule, on utilise un thermostat pour maintenir la conservation d'énergie.

Par exemple, examinons le cas où il y a  $n$  particules de solvant dans une cellule et 2 solutés. On note  $M$  la masse totale de solvant :

$$M = \sum_{k=1}^n m_k \quad (3.15)$$

et  $M_1$  et  $M_2$  les masses des deux solutés situés dans cette cellule. Si on ne tient compte que du soluté 1 et des particules de solvant, on a la vitesse moyenne

$$\bar{\mathbf{v}}_1 = \frac{1}{M_1 + M} \left( \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}_k + M_1 \mathbf{v}_1 \right) \quad (3.16)$$

De même, si on ne tient compte que du soluté 2 et des particules de solvant, on a la vitesse moyenne

$$\bar{\mathbf{v}}_2 = \frac{1}{M_2 + M} \left( \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}_k + M_2 \mathbf{v}_2 \right) \quad (3.17)$$

Pour assurer la conservation de la quantité de mouvement avant et après l'étape de

collision, on fait intervenir un terme de corrélation  $A \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}_k$ , où  $A$  est un préfacteur qu'on détermine d'après l'étape suivante :

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{M_1 \mathbf{v}_1}{M_1 + M} + \frac{M_2 \mathbf{v}_2}{M_2 + M} + A \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}_k \quad (3.18)$$

Finalement, on fait des rotations des vecteurs vitesses des particules pour les trois types de particules avec des vitesses moyennes différentes, mais avec la même matrice de rotation  $\omega$  :

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \omega \cdot (\mathbf{v}_1 - \bar{\mathbf{v}}_1) \quad (3.19)$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \omega \cdot (\mathbf{v}_2 - \bar{\mathbf{v}}_2) \quad (3.20)$$

$$\mathbf{v}'_k = \mathbf{v}_k + \omega \cdot (\mathbf{v}_k - \bar{\mathbf{v}}) \quad (3.21)$$

On a conservation de la quantité de mouvement au sein de la cellule si

$$M_1 \mathbf{v}'_1 + M_2 \mathbf{v}'_2 + \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}'_k = M_1 \mathbf{v}_1 + M_2 \mathbf{v}_2 + \sum_{k=1}^n m_k \mathbf{v}_k \quad (3.22)$$

donc

$$A = \frac{1}{M} \left( 1 - \frac{M_1}{M_1 + M} - \frac{M_2}{M_2 + M} \right) \quad (3.23)$$

Cependant cette méthode n'assure pas la conservation de l'énergie. On utilisera donc en plus un thermostat du type "velocity rescaling" pour maintenir l'énergie du système constante. Il faut d'abord étudier l'influence éventuelle d'un thermostat sur la diffusion des solutés : c'est l'objet du paragraphe suivant.

### 3.6.2 Influence d'un thermostat sur la diffusion

Dans ce paragraphe, on va étudier l'influence de thermostat par cellule sur la diffusion. Les calculs sont effectués soit par la méthode CC-WCA, soit par la méthode CC-HSMD. On n'utilise pas encore notre nouvel algorithme couplage collisionnel alternatif (CCA).

Pour comparer les résultats de coefficient de diffusion avec et sans thermostat, on a réutilisé les mêmes paramètres que ceux du tableau 3.2, pour les solutés de diamètre  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ .

Avec ces paramètres, on a lancé 4 familles de calculs : CC-WCA avec et sans ther-

mostat, CC-HSMD avec et sans thermostat. On utilise la valeur  $D^0 = 0.0402703a_0^2/t_0$  pour  $L_{box} = 18a_0$  pour faire le rapport  $D/D^0$  pour tous les systèmes.

On peut voir dans la figure 3.5, que quelle que soit la méthode choisie, CC-WCA ou CC-HSMD, le thermostat ralentit la diffusion des particules (courbe noire et courbe bleue comparées à rouge et verte).

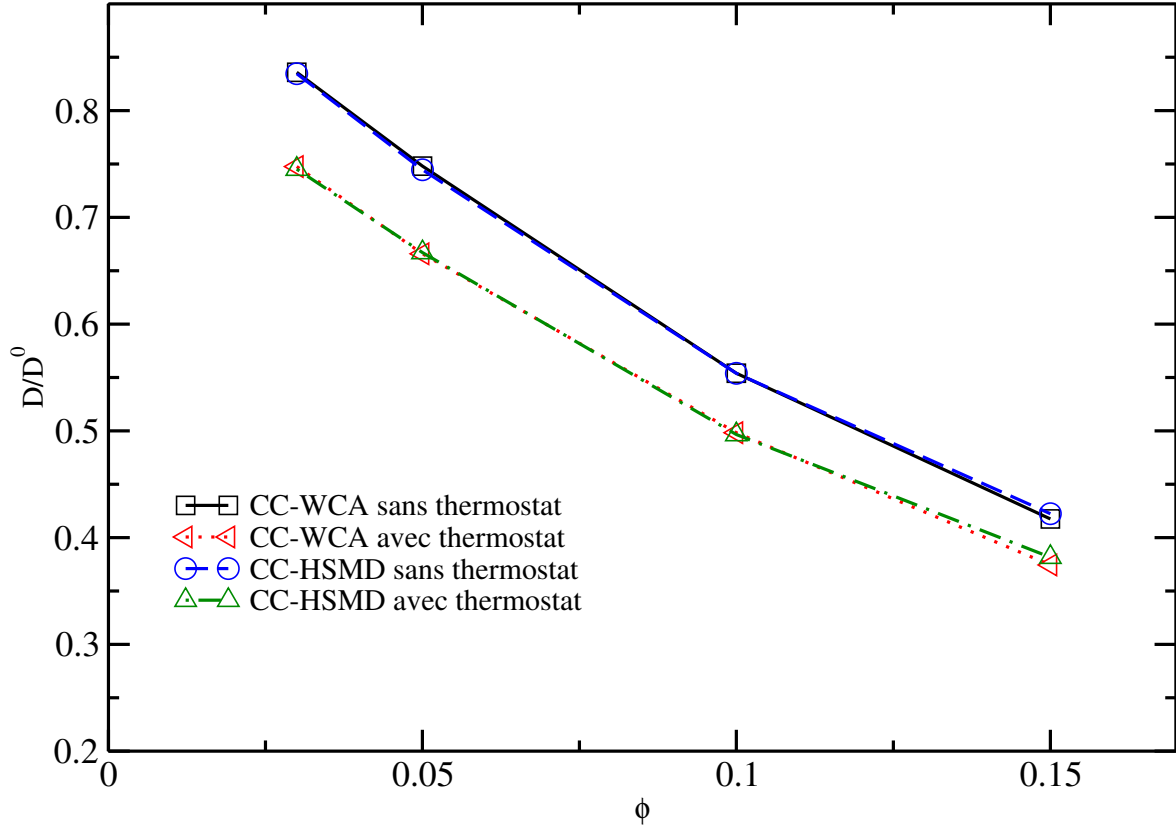


FIGURE 3.5 – Le rapport  $D/D^0$  en fonction de la fraction volumique pour les méthodes CC-WCA et CC-HSMD. On compare les résultats avec et sans thermostat.

On a donc aussi recalculé  $D^0$  en présence du thermostat, qui donne une valeur  $D_{thermostat}^0 = 0.03602a_0^2/t_0$ . On a refait le rapport avec  $D/D_{thermostat}^0$  (voir la figure 3.5). On trouve que les résultats sans thermostat et avec thermostat collent très bien entre eux que ce soit pour CC-WCA ou CC-HSMD. En conclusion, on peut donc vraisemblablement combiner la méthode de Couplage Collisionnel Alternatif avec un thermostat, mais il faut utiliser  $D_{thermostat}^0$  pour faire le rapport entre le coefficient de diffusion et le coefficient de diffusion à dilution infini.

### 3.6.3 Résultats

Nous appelons dans la suite cet algorithme modifié, utilisé avec un thermostat, l'algorithme CCA. Les systèmes étudiés avec ce nouvel algorithme sont les mêmes que

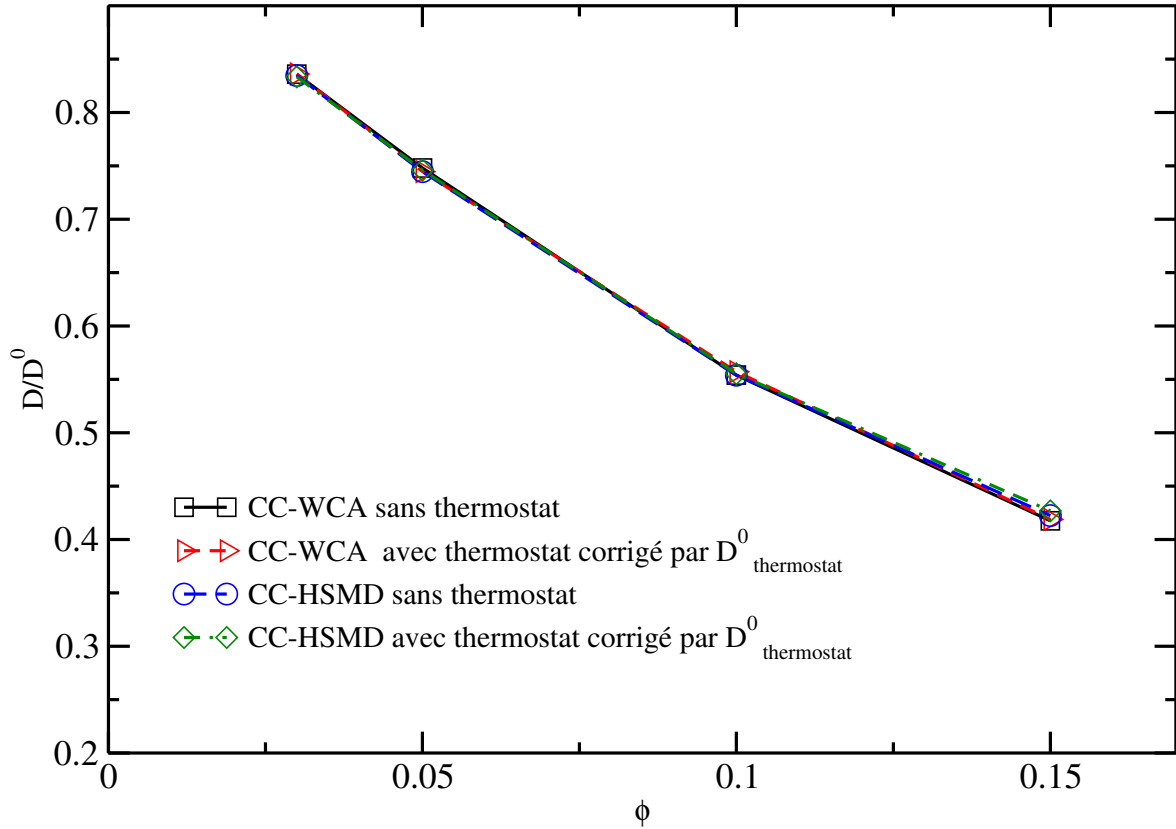


FIGURE 3.6 – Le rapport  $D/D^0$  en fonction de la fraction volumique pour la méthode CC-WCA et CC-HSMD. On compare les résultats sans thermostat et les résultats avec thermostat mais on a utilisé  $D^0_{thermostat}$  pour faire le rapport  $D/D^0$ .

dans le paragraphe 3.2 (voir tableau 3.2 pour les détails des paramètres). Ici le potentiel WCA a été utilisé pour décrire les volumes exclus entre les ions. Les coefficients d'autodiffusion obtenus sont représentés sur la figure 3.7 et comparés à ceux déjà présentés précédemment, obtenus avec l'algorithme CC-WCA pour deux diamètres d'interaction différents. Nous avons en effet vu précédemment (figure 3.3) qu'avec les algorithmes CC-WCA et CC-HSMD, qui fournissent tous deux les mêmes résultats pour les systèmes étudiés dans ce travail, le coefficient de diffusion des solutés dépend du diamètre d'interaction choisi. En particulier, nous avons vu qu'un artefact dû à la présence de plusieurs solutés dans une même cellule de collision conduit à une diminution non réaliste du coefficient d'autodiffusion des solutés. En effet, quand le diamètre d'interaction  $\sigma_{ed}$  est grand devant la taille d'une cellule (devant  $a_0$ ), on a vu que le coefficient de diffusion des solutés ne dépend plus de ce paramètre. Les valeurs de  $D/D^0$  obtenues avec CC-WCA et  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$  constituent donc une "référence" pour les valeurs de coefficients d'autodiffusion à obtenir.

Rappelons que pour  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$  on a  $D^0 = 0.0421a_0^2/t_0$  (et la taille de boîte est grande :  $L_{box} > 50a_0$ ). Pour les systèmes avec  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ , on a  $L_{box} = 18a_0$  et  $D^0 =$

$0.0402703a_0^2/t_0$  (corrigé par  $L_{box} = 18a_0$ ). Pour la courbe CCA-WCA, le coefficient de diffusion à dilution infinie est calculé à partir de la simulation avec  $L_{box} = 18a_0$ , et  $N_{ed} = 5$  avec un thermostat par cellule, qui a un résultat  $D^0 = 0.03602a_0^2/t_0$ .

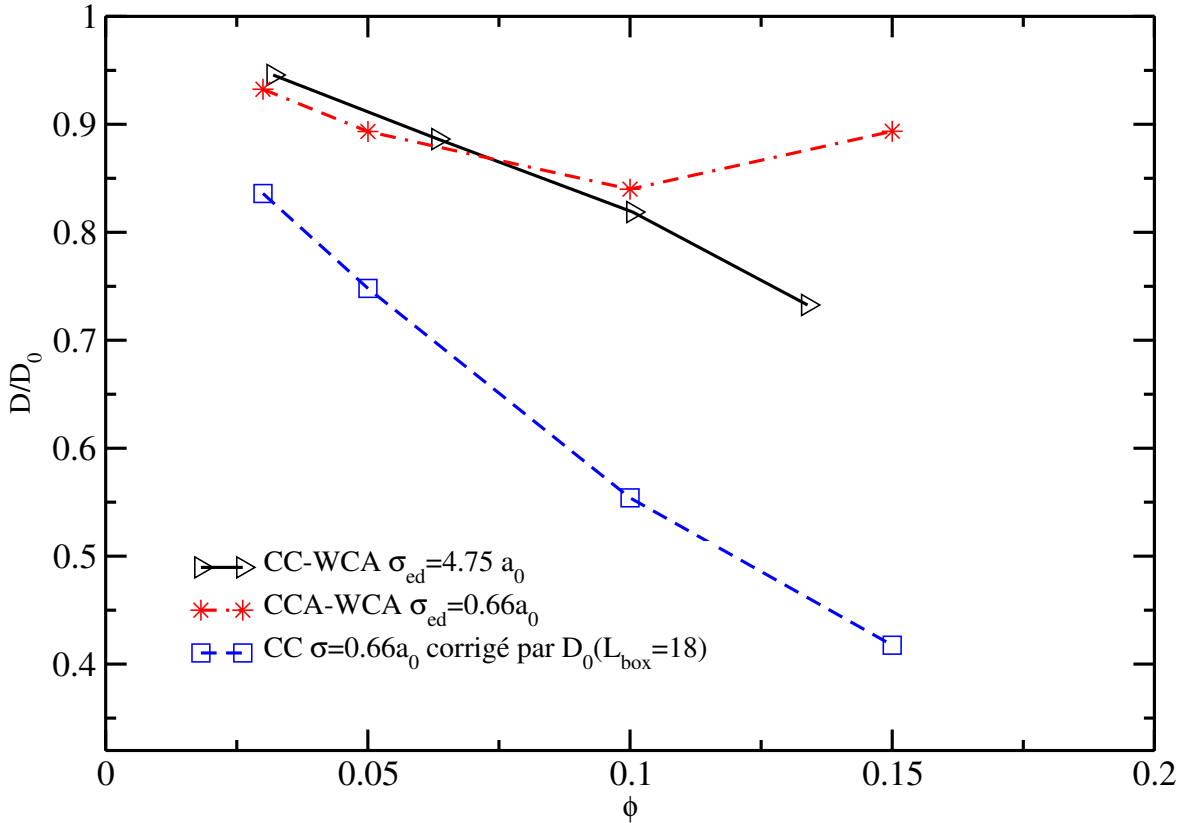


FIGURE 3.7 – Coefficients d'autodiffusion des solutés divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$  en fonction de la fraction volumique. On compare les résultats obtenus avec la méthode CCA-WCA avec ceux obtenus avec la méthode CC-WCA pour  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ . On représente aussi les résultats obtenus avec CC-WCA pour  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ .

Ici, nous constatons sur la figure 3.7 que les résultats obtenus par la méthode CCA-WCA avec  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$  sont différents de ceux obtenus avec l'algorithme CC-WCA et le même diamètre. En fait, ils coïncident avec ceux obtenus par CC-WCA avec un grand diamètre d'interaction ( $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ , soit une grille de cellules "fine") pour les fractions volumiques inférieures à 0.1. L'algorithme de couplage collisionnel modifié (CCA) permet donc de s'affranchir des artefacts dus à la présence de plusieurs solutés dans une cellule de collision, mais seulement aux faibles fractions volumiques. Plus précisément, quand la fraction volumique du soluté est grande ( $\phi > 0.1$ ), la température du solvant devient égale à  $1.3T_0$  avec la méthode CCA. Dans cette gamme de concentrations élevées, le thermostat ne suffit pas pour maintenir une température correcte, probablement car il y a trop de cellules de collisions contenant plus d'un soluté, voire plus de deux solutés dans une même cellule.

## 3.7 Simulation de solutés chargés

Notre objectif final est d'utiliser le couplage collisionnel des solutés avec le solvant SRD pour modéliser les contre-ions et les ions d'un sel ajouté dans une suspension de nanoparticules chargées (les nanoparticules chargées seront couplées différemment au solvant, ce qui est explicité dans le chapitre suivant). La description de solutés chargés avec les algorithmes de couplage collisionnel proposés précédemment pour accélérer les calculs (sphères dures au lieu d'un potentiel de type WCA et couplage collisionnel alternatif) est a priori plus compliquée à mettre en œuvre quand les solutés sont chargés, puisque les solutés de charges opposées sont attirés par les interactions électrostatiques et sont donc susceptibles de se trouver plus souvent à courte distance les uns des autres (donc plus souvent dans une même cellule par exemple). Dans ce qui suit, nous étudions deux types de systèmes : le premier est représentatif d'un électrolyte 1-1 de type KCl, et le second est représentatif d'un électrolyte 2-1 de type  $\text{CaCl}_2$ . Dans le second cas, les attractions entre les ions de charges opposées sont plus intenses, ce qui augmente les difficultés. Comme la masse des solutés en couplage collisionnel n'a quasiment pas d'influence sur leur diffusion (dès qu'elle est supérieure à  $10m_f$  [51]), les solutés chargés ont tous la même masse.

Nous prévoyons des difficultés à obtenir des résultats précis avec les variantes du couplage collisionnel introduites dans les paragraphes précédents (CC-HSMD et CCA) : l'objectif de ce chapitre est donc principalement d'évaluer dans quelles conditions, pour quels systèmes, et dans quelle gamme de concentration ces variantes, plus efficaces du point de vue numérique, pourront être utilisées.

### 3.7.1 Calcul des interactions électrostatiques

Le potentiel d'interaction électrostatique s'exerçant entre deux espèces chargées de charges  $Z_i e$  et  $Z_j e$  en solution dans l'eau à 298 K s'exprime :

$$\phi_{elec}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} = k_B T Z_i Z_j \frac{l_B}{r_{ij}}, \quad (3.24)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'eau, et  $l_B$  est la longueur de Bjerrum ( $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ ). Pour des suspensions de solutés chargés, il y a donc deux échelles de longueur :  $l_B$  et  $\sigma_{ed}$ . Les interactions électrostatiques sont calculées en utilisant la technique de sommation d'Ewald [93]. Le paramètre  $\frac{l_B}{\sigma_{ed}}$  est égal à 1.785 dans ce qui suit, sauf mention du contraire.



### 3.7.2 Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CC-HSMD

#### Systèmes étudiés

Comme présenté dans le tableau 3.4, on compare des systèmes avec un nombre d'ions dans la boîte de simulation fixé à  $N_{ed} = 300$ , avec deux types de charges : +1 et -1. Le diamètre des ions est  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ . On compare, comme cela a déjà été fait précédemment pour des solutés neutres, les résultats obtenus soit avec une force centrale entre les particules (du type WCA), soit avec le modèle de sphères dures (méthode CC-HSMD). Dans les deux cas, les interactions électrostatiques sont calculées exactement de la même façon. Des simulations avec la méthode CC-HSMD et une distance de moindre approche entre les ions  $\sigma_{ed} = 1.5a_0$  sont aussi effectuées à titre de comparaison, car nous avons montré précédemment que ce diamètre d'interaction est un seuil à partir duquel on ne peut plus avoir qu'un seul soluté dans une même cellule de collision (voir la figure 3.4). On aura en effet intérêt à utiliser une petite valeur de  $\sigma_{ed}$  pour étudier des systèmes qui contiendront ces petits ions en présence des nanoparticules chargées (afin de limiter la taille de la boîte).

#### Résultats

Sur la figure 3.8, on donne les fonctions de distribution radiales obtenues pour un système d'ions de charges opposées type KCl à une fraction volumique  $\phi = 0.0642$ , avec les deux méthodes CC-WCA et CC-HSMD. On observe que la distance minimale d'approche (à partir de laquelle la fonction de distribution radiale est non nulle) est légèrement plus petite avec la méthode CC-WCA, mais que le pic de la fonction de distribution entre ions de charges opposées est à une distance légèrement plus courte avec le modèle de sphères dures (CC-HSMD) qu'avec le potentiel WCA. Ceci est attendu et les  $g(r)$  restent très proches pour ces deux descriptions de la répulsion à courte portée.

Sur la figure 3.9, on a porté trois courbes donnant le coefficient d'auto-diffusion des solutés chargés divisé par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , en fonction de la fraction volumique  $\phi$ . On peut moyenniser les résultats obtenus pour les ions positifs et négatifs puisque l'électrolyte est symétrique. La courbe noire a été obtenue avec la méthode CC-WCA, avec le diamètre  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$ . Les deux autres courbes sont les résultats obtenus avec une dynamique de sphères dures pour représenter les interactions à courte portée (CC-HSMD), avec  $\sigma_{ed} = 4.7a_0$  pour la courbe bleue et  $\sigma_{ed} = 1.5a_0$  pour la courbe rouge. Les valeurs des coefficients d'autodiffusion à dilution infinie sont les mêmes que dans les paragraphes précédents : on les a calculé pour des systèmes représentatifs de la dilution infinie, c'est à dire contenant des solutés sans interaction (donc en particulier

Paramètres communs					
$\gamma$	$\alpha$	$M_{ed}$	$\sigma_{ed}$ réel		
5	130°	10 $m_f$	4Å		
méthode CC-WCA, $\sigma_{ed} = 4.75a_0$					
$L_{box}$ [a <sub>0</sub> ]	80	64	55	50	45
$N_{ed}$	300	300	300	300	300
$\phi$	0.033	0.064	0.101	0.135	0.185
méthode CC-HSMD, $\sigma_{ed} = 4.75a_0$					
$L_{box}$ [a <sub>0</sub> ]	80	64	55	50	45
$N_{ed}$	300	300	300	300	300
$\phi$	0.033	0.064	0.101	0.135	0.185
méthode CC-HSMD, $\sigma_{ed} = 1.5a_0$					
$L_{box}$ [a <sub>0</sub> ]	32	32	32	32	32
$N_{ed+}$	612	1188	1874	2504	3432
$\phi$	0.033	0.064	0.101	0.135	0.185
méthode CCA-WCA $\sigma_{ed} = 0.66a_0$					
$L_{box}$ [a <sub>0</sub> ]	18	18	18		
$N_{ed}$	1128	1881	3761		
$\phi$	0.03	0.05	0.1		

TABLE 3.4 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques à chaque système. Ici,  $N_{ed+} = N_{ed-}$  est le nombre des particules avec charge positif et négatif.

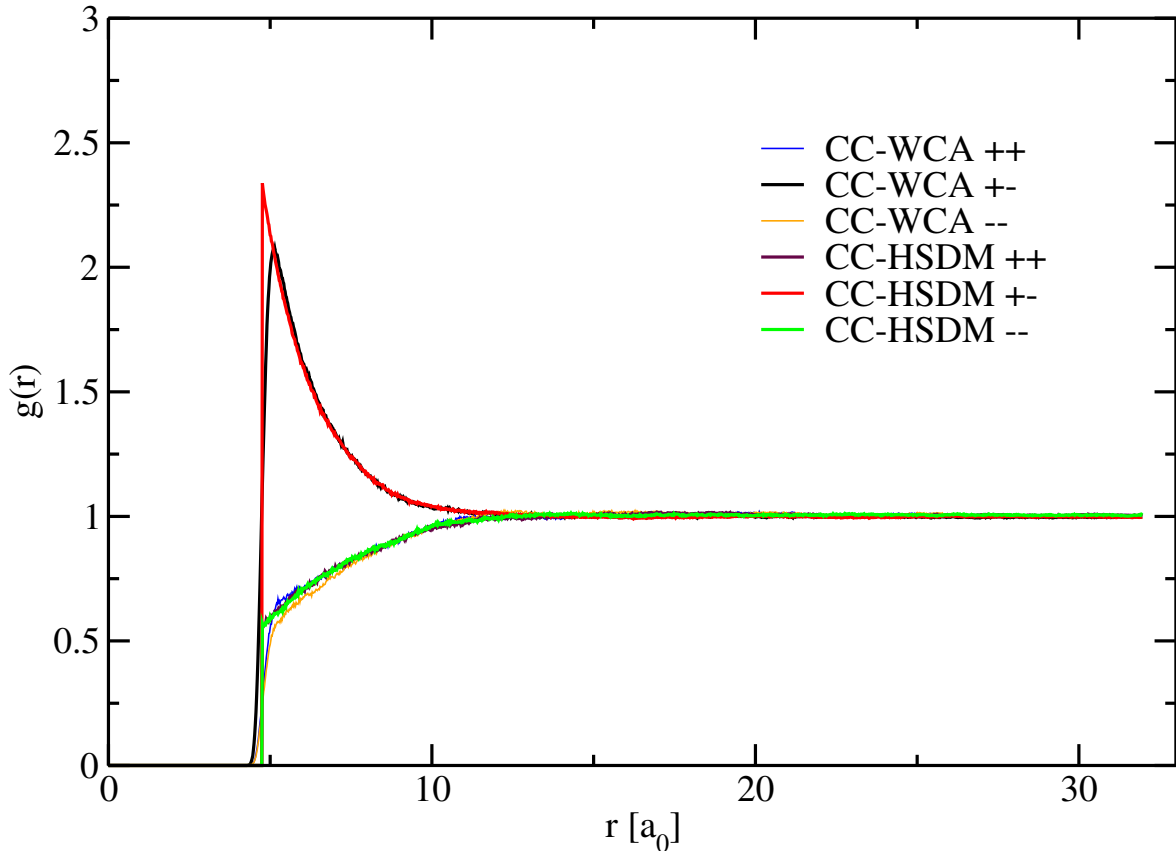


FIGURE 3.8 – Fonctions de distributions radiales, obtenues pour un électrolyte 1-1 à la fraction volumique  $\phi = 0.0642$ , et avec les deux méthodes CC-WCA et CC-HSMD.

neutres) dans un solvant ayant la viscosité d'un solvant pur.

D'abord, on observe de nouveau un très bon accord entre les résultats obtenus par les méthodes CC-WCA et CC-HSMD, pour une distance minimale d'approche entre les ions grandes par rapport à la taille d'une cellule SRD (courbes noire et bleue). L'accord est légèrement moins bon que pour les solutés neutres mais reste très satisfaisant. Cela montre que la présence des interactions électrostatiques permet encore d'utiliser la méthode CC-HSMD. De plus, les résultats obtenus avec la méthode CC-HSMD et un diamètre d'interaction à courte portée de l'ordre de la longueur diagonale d'une cellule cubique de SRD, qui permet encore de s'assurer qu'il n'y a qu'un soluté par cellule, est encore en bon accord avec les résultats obtenus par CC-WCA. Cet accord est bon pour une large gamme de fractions volumiques (on peut signaler que pour un électrolyte de type KCl, une fraction volumique de 20% correspond à une grande concentration  $c = 4.58\text{mol/L}$ , à la limite de la solubilité de certains des sels de ce type).

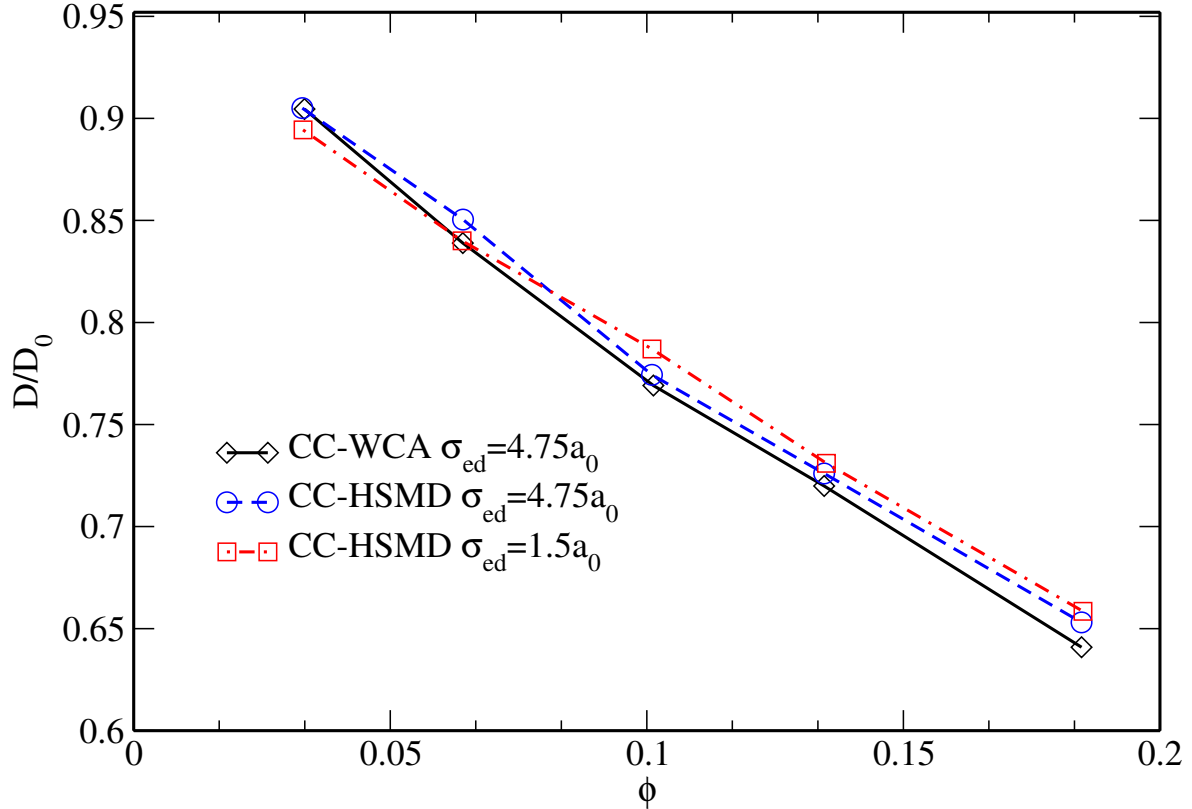


FIGURE 3.9 – Coefficients d'autodiffusion des solutés chargés dans un électrolyte 1-1, divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , obtenus par les différentes méthodes en couplage collisionnel.

### 3.7.3 Cas d'un électrolyte 1-1 : utilisation de la méthode CCA-WCA

On a vu que pour les solutés neutres, la modification de l'algorithme de collision qui représente les échanges de quantités de mouvement entre les particules du système permet d'obtenir des valeurs des coefficients d'autodiffusion correctes même avec un diamètre d'interaction petit devant la taille d'une cellule, quand la solution est diluée. Quelle est la validité de ce résultat en présence d'interactions électrostatiques ?

Les paramètres des systèmes étudiés sont donnés dans le tableau 3.4. La distance minimale d'approche entre les solutés chargés est  $\sigma_{ed} = 0.66a_0$ . Pour cette première étude, la taille de la boîte est relativement petite,  $L_{box} = 18a_0$ , pour accélérer nos calculs. Chaque simulation a été réalisée avec  $\delta t = 0.01t_0$ ,  $\delta \tau_c = 0.1t_0$ .

Une comparaison avec les résultats obtenus avec la méthode CC-WCA pour  $\sigma_{ed} = 4.75a_0$  est présenté dans la figure 3.10. Pour une fraction volumique très basse  $\phi < 0.05$ , on obtient des coefficients de diffusion très proches par les deux méthodes, ce qui montre que même en présence d'interactions électrostatiques, la méthode CCA permet

de bien corriger l'artefact dû à la présence de plusieurs solutés dans une même cellule de collision. Pour une fraction volumique de 10%, l'accord est mauvais. Comme nous l'avons déjà observé pour les solutés neutres, le thermostat ne suffit plus pour maintenir une température telle que  $k_B T = 1$ , donc la diffusion est accélérée artificiellement. Comme la méthode de couplage CCA n'est pas satisfaisante pour les systèmes de grande fraction volumique, dans la suite du manuscrit on aura toujours une taille de cellule de collision  $a_0$  plus petite que la distance de moindre approche entre les solutés, afin de s'assurer qu'un seul soluté est présent par cellule.

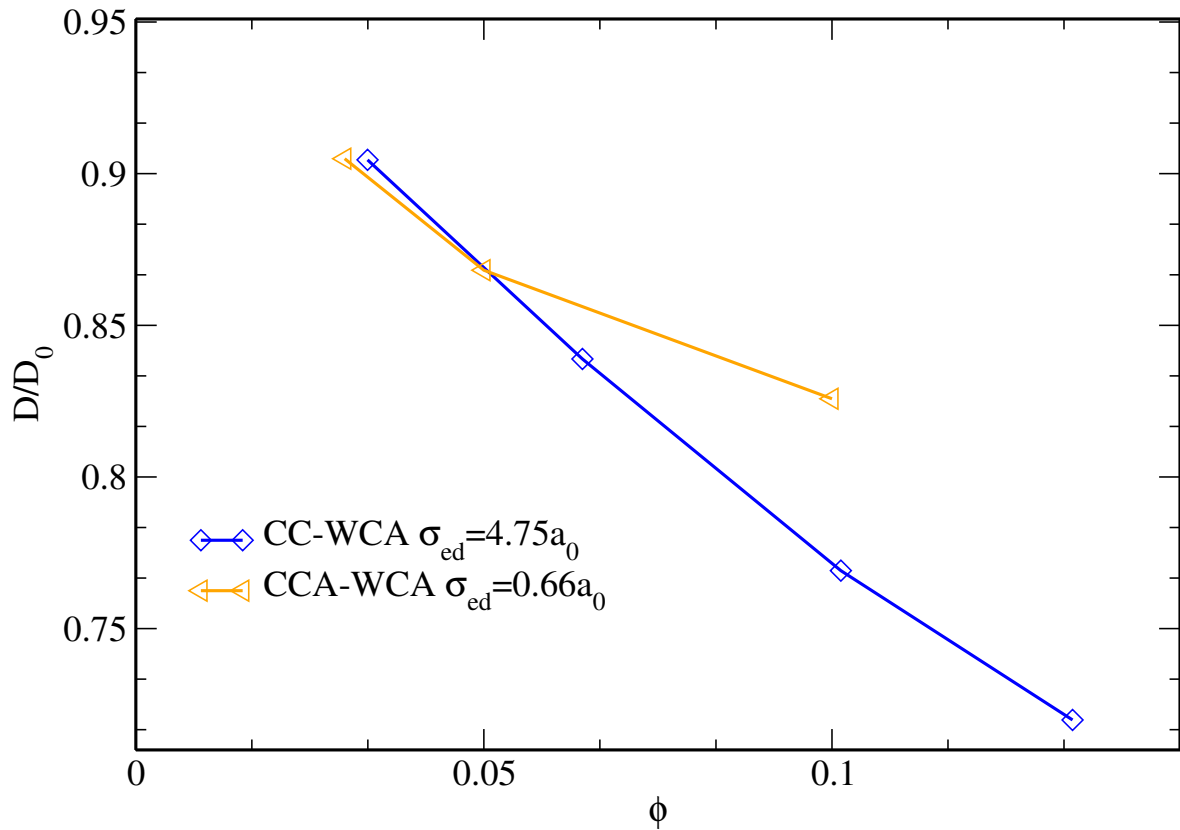


FIGURE 3.10 – Coefficients d'autodiffusion des solutés chargés dans un électrolyte de type KCl, divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , obtenus avec les deux méthodes CC-WCA et CCA-WCA.

### 3.7.4 Influence du volume exclu des solutés sur la diffusion d'un électrolyte 1-1

On s'intéresse ici à l'influence du volume exclu entre les solutés chargés d'un électrolyte 1-1 sur leur diffusion. Pour cela on utilise la méthode CC-HSMD qui a été validée précédemment. L'interaction à longue distance entre les ions n'est pas modifiée par la modification de la distance minimale d'approche des ions mais l'interaction au contact

$\gamma$	$\alpha$	$M_{ed}$	$\sigma_{ed}$	$L_{box}$	
5	130°	$10m_f$	$1.5a_0$	$32a_0$	
$N_{ed}$	306	594	937	1252	1716
$\phi$	0.033	0.064	0.101	0.135	0.185

TABLE 3.5 – Paramètres des simulations pour la comparaison entre les systèmes avec deux diamètres  $\sigma_{ed} = 2.5 \text{ \AA}$  et  $\sigma_{ed} = 4 \text{ \AA}$ .

sera beaucoup modifiée. On s’attend, car c’est un effet bien connu dans la théorie des électrolytes (voir par exemple [7, 15]), à une influence du volume exclu d’autant plus grande que la concentration augmente.

On compare dans la suite les coefficients de diffusion obtenus pour des solutés de diamètre  $\sigma_{ed} = 4 \text{ \AA}$  et  $\sigma_{ed} = 2.5 \text{ \AA}$ . Les paramètres des simulations sont présentés dans le tableau 3.5. La distance minimale d’approche entre les solutés chargés est  $\sigma_{ed} = 1.5a_0$ , avec une valeur de  $a_0$  en  $\text{ \AA}$  qui varie quand la taille “physique” des ions varie. La taille de la boîte est grande,  $L_{box} = 32a_0$ , avec  $D^0 = 0.0421a_0^2t_0^{-1}$ .

Les fonctions de distribution radiales obtenues sont présentées sur la figure 3.11 à une fraction volumique de  $\phi = 0.185$ . On observe un pic du  $g(r)$  entre ions de charges opposées plus intense quand le diamètre des ions est plus petit, ce qui est dû à une interaction électrostatique à courte distance plus intense. Comme la concentration du système est élevée, dans les deux cas les  $g(r)$  entre ions de même charge indiquent une légère organisation à relativement courte portée.

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus pour les deux systèmes sont donnés dans la figure 3.12. Comme on pouvait s’y attendre, la diffusion est légèrement plus lente quand la distance minimale d’approche diminue (courbe rouge). Il est intéressant de constater que les résultats obtenus pour les deux volumes exclus évoluent de la même façon avec la fraction volumique (les droites sont parallèles). Ces résultats préliminaires demandent à être complétés par d’autres études. Il faudrait notamment étudier comment varie la conductivité électrique. De plus, des résultats sur la conductivité électrique pourraient être comparés à ceux prédits par la théorie analytique du transport développée dans l’équipe [15] (ici on ne présente pas ces résultats car ils nécessitent des simulations numériques plus longues).

### 3.7.5 Cas d’un électrolyte 2-1 du type $\text{CaCl}_2$

La méthode de couplage CC avec les interactions de sphères dures (algorithme HSMD) peut aussi être appliquée à un électrolyte dissymétrique du type  $\text{CaCl}_2$ . Dans ce cas, l’attraction entre les ions de charges opposées est intense, et conduit dans certains

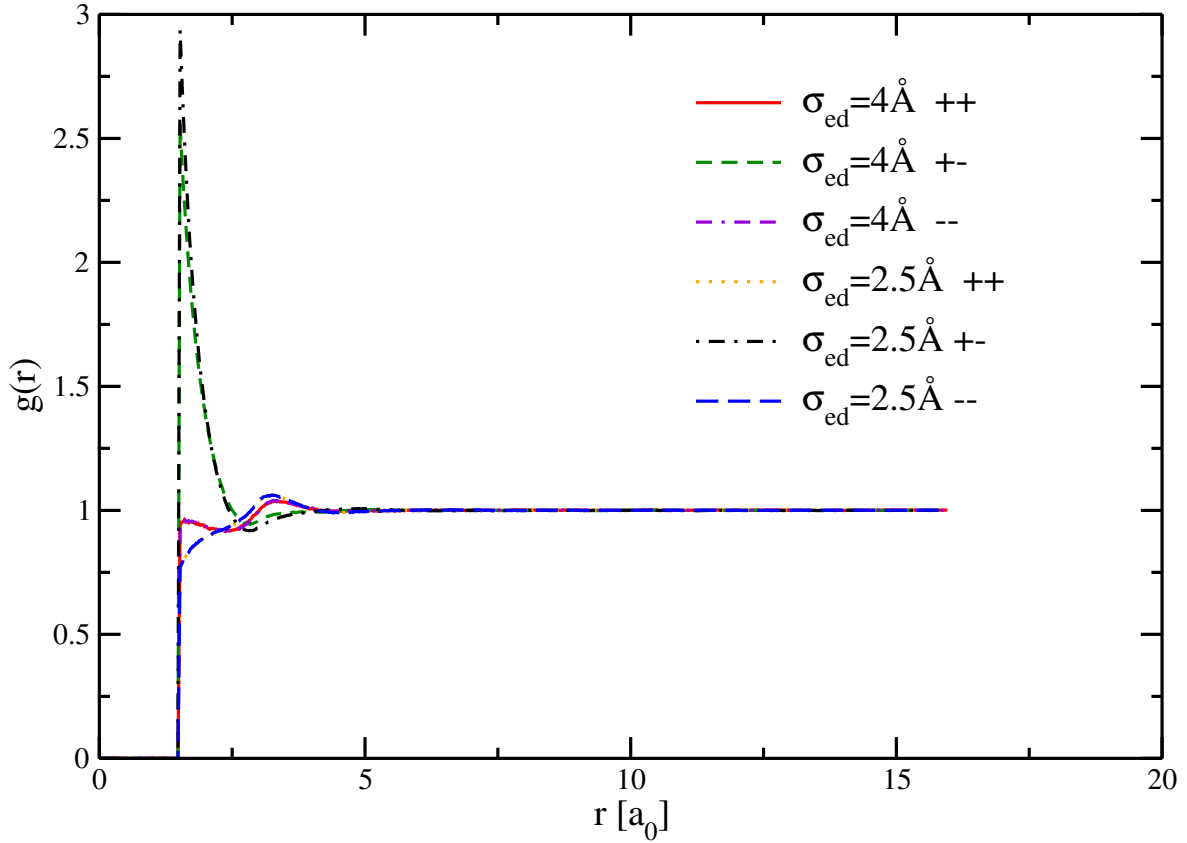


FIGURE 3.11 – Fonction de distribution radiale obtenue par simulation d’un système avec  $\sigma_{ed} = 4\text{Å}$  et  $\sigma_{ed} = 2.5\text{Å}$  pour un électrolyte 1-1 à une fraction volumique  $\phi = 0.185$  ce qui correspond à une concentration de  $4.58\text{mol/L}$  pour systèmes avec  $\sigma_{ed} = 4\text{Å}$  et une concentration de  $4.58\text{mol/L}$   $\sigma_{ed} = 18.77\text{Å}$ .

électrolytes à une association. Nous présentons ci-dessous des résultats préliminaires qui demandent à être complétés par d’autres études. L’intérêt de cette étude est de montrer la faisabilité a priori de l’application de la méthode CC-HSMD à ce type de sels. Là encore, il faudrait compléter l’étude par une comparaison à des résultats analytiques, et par le calcul de la conductivité électrique. Les paramètres des simulations effectuées sont données dans le tableau 3.6. Nous présentons les valeurs des coefficients d’autodiffusion dans la figure 3.13. On observe, comme attendu, que la diffusion des ions divalents est bien plus lente que celle des ions monovalents, ce qui est dû à des interactions électrostatiques ressenties par les ions divalents plus intenses.

### 3.8 Conclusion

On a présenté dans ce chapitre la méthode de couplage entre la dynamique des solutés et celle du solvant qui a lieu dans l’étape de collision. Nous avons proposé des

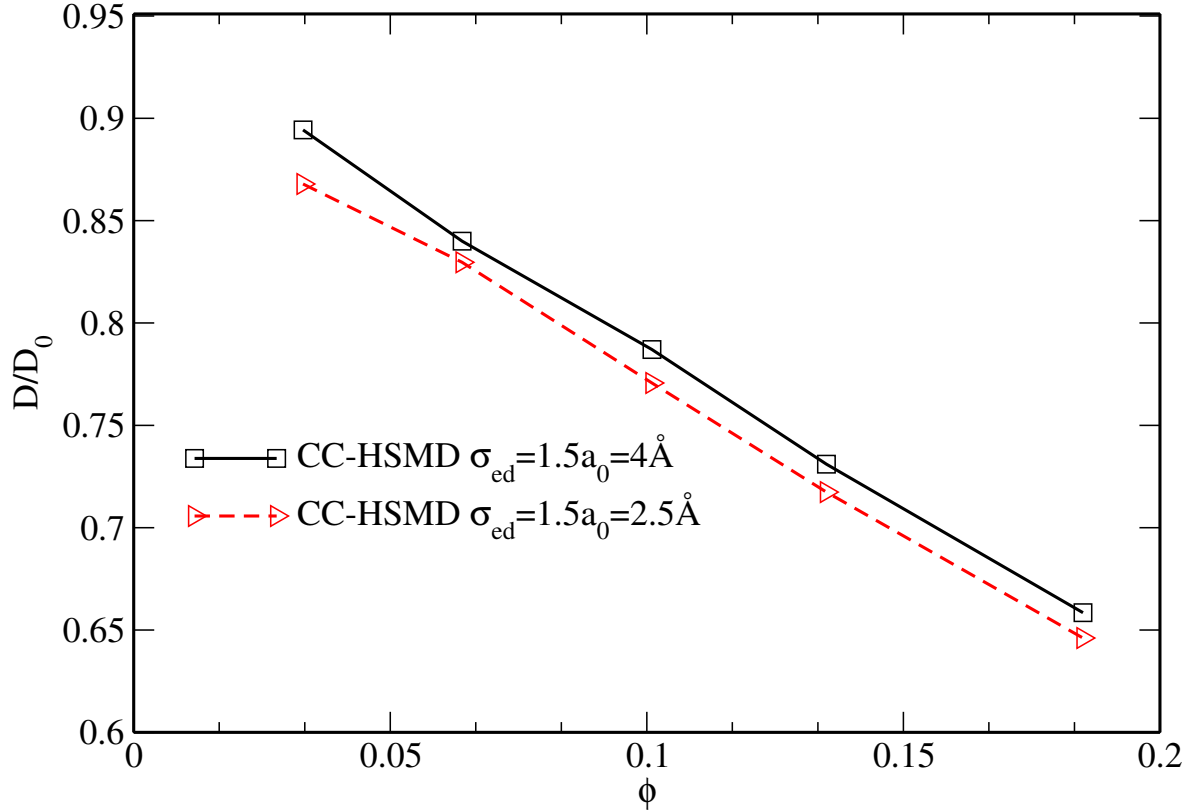


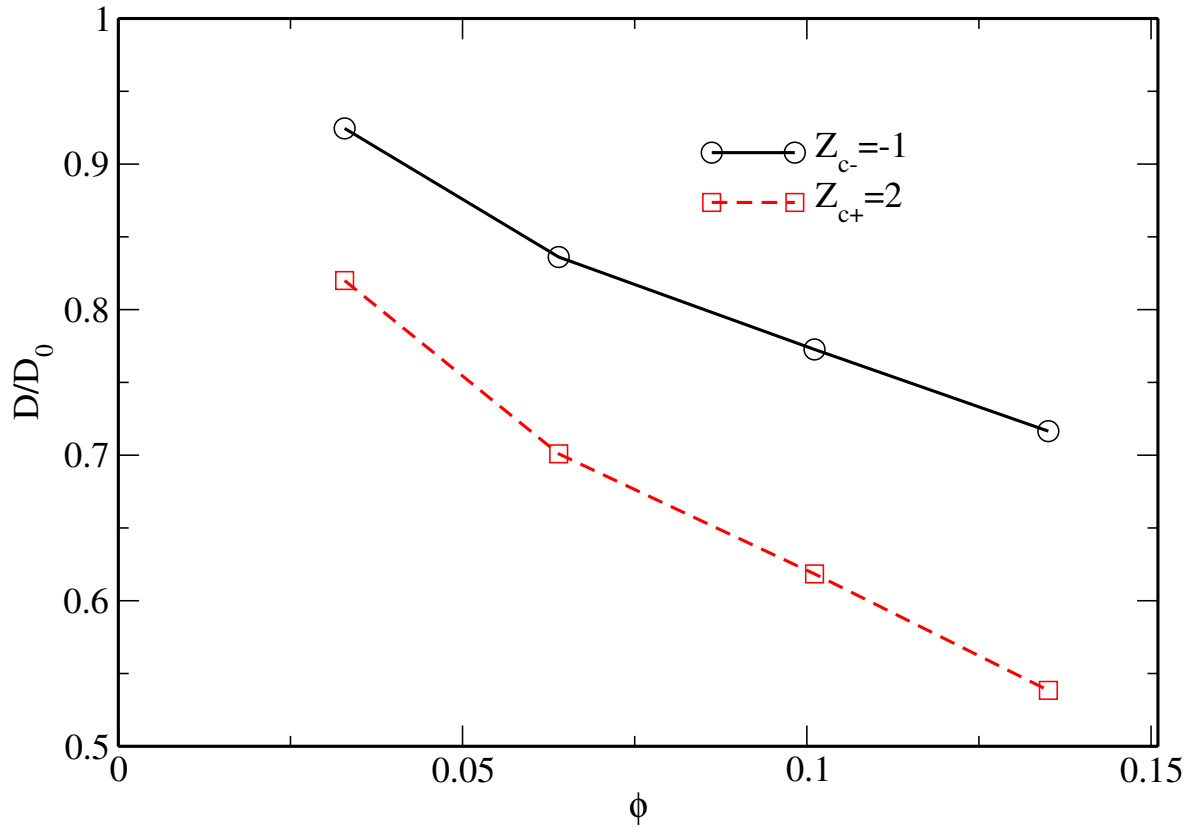
FIGURE 3.12 – Coefficients d’autodiffusion des solutés chargés, divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , en utilisant la méthode HSMD entre les pour deux distances minimales d’approche différentes des solutés, pour un électrolyte 1-1.

améliorations des performances numériques de cette méthode en modifiant la description des interactions répulsives à courte portée entre les solutés. Nous avons montré que la méthode de dynamique de sphères dures conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus avec une interaction de type WCA, pour des solutés neutres comme pour des solutés chargés.

Dans l’objectif de décrire au sein d’une même simulation la dynamique de nanoparticules chargées et de petits ions, il faudrait pouvoir utiliser un maillage de la grille de collision SRD “gros” par rapport à la taille des petits ions. Nous avons constaté que dans ce cas, une limite du couplage collisionnel apparaît car plus le maillage est gros, plus la probabilité d’avoir plusieurs solutés dans une même cellule de collision augmente. Ceci est évidemment pire quand la fraction volumique augmente. Or, nous avons montré que quand plusieurs solutés participent à l’échange de quantité de mouvement dans une même cellule, on modifie leur dynamique d’une manière artificielle. Pour corriger ceci, nous avons proposé une modification de l’algorithme de collision, que nous avons appelé couplage CCA. Nous avons montré quelles sont ses limites d’utilisation, pour des solutés neutres et chargés.



$\gamma$	$\alpha$	$M_{ed}$	$\sigma_{ed+}$	$\sigma_{ed-}$	$L_{box}$
5	$130^\circ$	$10m_f$	$1.5a_0 = 3\text{\AA}$	$2.5a_0 = 5\text{\AA}$	$32a_0$
$N_{ed+}$	92	179	283	378	518
$N_{ed-}$	184	358	566	756	1036
$\phi$	0.033	0.064	0.101	0.135	0.185

TABLE 3.6 – Paramètres des simulations pour les systèmes 2-1 du type  $\text{CaCl}_2$ FIGURE 3.13 – Coefficients d'autodiffusion des solutés chargés, divisés par la valeur à dilution infinie  $D^0$ , en utilisant la méthode HSMD entre les ions pour des systèmes du type  $\text{CaCl}_2$ .

Enfin, dans la gamme de paramètres qui permet de s'assurer de la fiabilité de l'algorithme HSMD, nous avons montré que nous pouvons aussi appliquer cette technique à la simulation d'électrolytes dissymétriques (de type 2-1) et pas seulement des électrolytes de type 1-1.

# Chapitre 4

## Dynamique de solutés possédant un volume exclu au solvant

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Description des algorithmes utilisés</b>	<b>77</b>
4.1.1	Couplage à force centrale (CFC)	77
4.1.2	Algorithme “Stochastic Reflection Rules (SRR)”	78
<b>4.2</b>	<b>Coefficient de diffusion à dilution infinie d’un soluté en couplage CFC ou SRR avec le solvant</b>	<b>80</b>
4.2.1	Méthode utilisée	80
4.2.2	Résultats	81
4.2.3	Influence de la taille des cellules de collision sur la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie	82
<b>4.3</b>	<b>Comparaison entre les résultats obtenus par les méthodes CFC et SRR à concentration finie</b>	<b>86</b>
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>89</b>

---

Dans le chapitre précédent, on a utilisé le couplage collisionnel (SRD-CC) entre solutés et solvant, qui consiste à intégrer les solutés directement au sein du fluide en les faisant participer à la phase de collision. Mais il y a un défaut clair avec cette méthode : les solutés ne possèdent pas de volume exclu au solvant, et le rayon hydrodynamique  $R_{hydro}$  du soluté n’est pas clairement défini. C’est la raison pour laquelle on cherche à utiliser d’autres méthodes pour coupler la dynamique des nanoparticules chargées au solvant, qui définissent un volume exclu pour les solutés. Nous avons utilisé deux méthodes différentes. Dans la première, les particules de solvant interagissent avec les solutés au travers d’une force répulsive “centrale”. Cet algorithme est appelé dans la suite “Couplage à Force Centrale”, noté CFC. Il équivaut à une condition aux limites de

glissement entre soluté et solvant. La seconde méthode permet d'imposer une condition aux limites de non glissement du solvant à la surface du soluté, et est proche de celle qui a déjà été mise en œuvre dans le chapitre 2 pour un fluide s'écoulant dans un milieu poreux. Il s'agit de l'algorithme "Stochastic Reflection Rules", noté SRR dans ce qui suit.

## 4.1 Description des algorithmes utilisés

### 4.1.1 Couplage à force centrale (CFC)

La méthode de couplage que nous qualifions « à force centrale », ou SRD-CFC, a été proposée par Malevanets et Kapral en 2000 [33, 94]. Dans cette variante, les solutés interagissent avec les particules SRD durant la phase de propagation par une force répulsive à courte portée. Une description détaillée de cet algorithme est présente dans l'article de Padding et Louis [53].

Durant la phase de propagation, les particules de solvant SRD qui sont proches d'un soluté n'ont plus un mouvement balistique mais un déplacement sous l'action d'une force qui dérive d'un potentiel de répulsion à courte portée de type WCA [94] :

$$\varphi_{cf} = \begin{cases} 4\epsilon_{cf} \left[ \left( \frac{\sigma_{cf}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{cf}}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{si } r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma_{cf}, \\ 0 & \text{si } r_{ij} > 2^{1/6}\sigma_{cf}. \end{cases} \quad (4.1)$$

où  $r_{ij}$  est la distance séparant une particule SRD  $i$  d'un soluté  $j$  et  $\sigma_{cf}$  le diamètre des solutés vis-à-vis du fluide. Ce potentiel représente une interaction de répulsion assez raide. Le fluide est donc repoussé à l'extérieur des solutés pour lesquels on peut définir un rayon hydrodynamique effectif. Comme précédemment, les solutés interagissent au travers d'un potentiel d'interaction à définir. Dans notre cas, il s'agit d'une répulsion à courte portée de type WCA, mettant en jeu un diamètre d'interaction entre les nanoparticules noté  $\sigma_{cc}$ .

Le paramètre  $\sigma_{cf}$  n'est en fait pas égal à la moitié du diamètre des nanoparticules  $\sigma_{cc}$  et doit être choisi avec soin. Comme on introduit des interactions entre les solutés et les particules de solvant, cela revient à avoir un solvant granulaire, ce qui peut induire un effet de déplétion entre les nanoparticules, c'est à dire une attraction effective entre les solutés qui n'est pas forcément représentative de l'interaction que l'on cherche à modéliser. Il est donc nécessaire de s'en affranchir. En SRD, puisque les particules de solvant n'ont pas de volume vis-à-vis d'elles-mêmes, l'interaction de déplétion n'a lieu que lorsque les particules de solutés sont en contact et principalement lorsque leurs

rayons d'interaction se recouvrent pour le cas de sphères « molles ». En fait, pour contourner ce problème, il suffit de choisir

$$\sigma_{cc} \geq 2\sigma_{cf} \quad (4.2)$$

En définissant une distance de moindre approche nanoparticule-solvant plus petite que le diamètre d'interaction entre nanoparticules, nous laissons un interstice accessible aux particules de solvant qui peuvent "circuler" entre les deux nanoparticules, même lorsque celles-ci sont en contact. Le potentiel d'interaction choisi entre nanoparticules est légèrement plus mou qu'un potentiel de sphères dures (eq. 4.1), il laisse accessible les distances inférieures à  $\sigma_{cc}$ . L'attraction de déplétion est dans ce cas très forte dès qu'il y a léger chevauchement entre les solutés. Une solution pour dépasser cette difficulté consiste à choisir une valeur pertinente de  $\sigma_{cc}$  en regard de la fonction de distribution radiale entre colloïdes, de façon à ce que la distance minimale d'approche  $d_{min}$  soit strictement supérieure à  $2\sigma_{cf}$ .

Cette méthode de couplage entre les dynamiques des solutés et du solvant ne permet pas de rendre compte des effets de non glissement du solvant à la surface des solutés, puisque seule la composante radiale de la vitesse du couple de particules considérées est modifiée par cette interaction à force centrale. L'effet de non glissement concerne la composante tangentielle de ces vitesses. Il est donc nécessaire de rajouter des règles spécifiques pour prendre en compte ces effets. L'algorithme que nous avons utilisé à cette fin est présenté dans le paragraphe suivant.

### 4.1.2 Algorithme "Stochastic Reflection Rules (SRR)"

Dans le paragraphe précédent, on a présenté la méthode de Couplage à force centrale (CFC). Cette méthode présente deux désavantages : tout d'abord, d'un point de vue physique, la grande majorité des colloïdes usuels ont pour solvant l'eau, qui interagit de façon attractive avec la surface des particules colloïdales. Il en résulte des conditions hydrodynamiques aux limites fluide-solide dites non-glissantes, ou collantes (voir le paragraphe 2.1.1). Or la méthode CFC n'introduit aucune friction dans la direction tangentielle à la surface, car la force centrale est uniquement dirigée dans la direction normale. Cette méthode correspond donc à une condition glissante, ce qui correspond en réalité à une situation assez rare. Un second défaut de cette méthode est de nature numérique : l'intégration de l'équation du mouvement des particules en présence d'une force centrale répulsive très forte n'est valide que pour des pas de temps suffisamment petits.

Inoue et al. ont proposé une méthode alternative, dite "Stochastic Reflection Rules"

(SRR) [66]. L'algorithme est proche de celui que nous avons décrit dans le chapitre 2, mais adapté au cas de solides sphérique en mouvement. Le couplage entre la particule du solvant et le soluté se fait par un échange de quantité de mouvement linéaire et angulaire pendant l'étape de propagation. L'algorithme, décrit ci-après, permet de reproduire des conditions collantes à la surface du solide. Cette méthode a été utilisée pour la simulation de plusieurs types de systèmes colloïdaux [38, 67, 95]. Un autre avantage de cette méthode est qu'elle plus proche d'un modèle de sphère dure pour le soluté que la méthode CFC du point de vue du solvant.

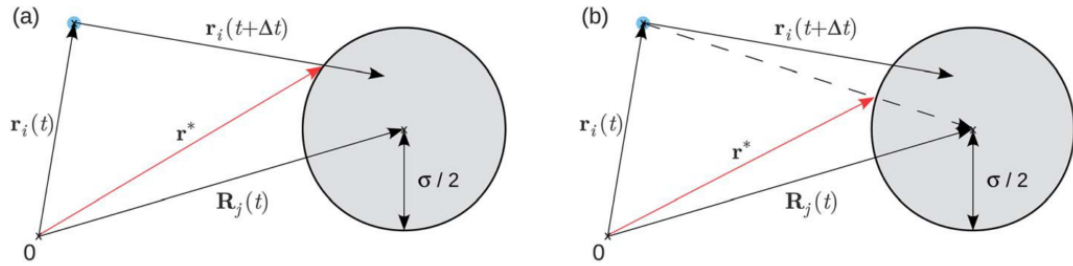


FIGURE 4.1 – Une représentation schématique du processus de collision : exacte (a) et approximative (b) entre une particule du solvant avec indice  $i$  et un colloïde  $j$  avec un rayon  $\sigma$ . Le vector  $R_j$  est la position du colloïde et  $r_i$  est la position de la particule du solvant.  $r^*$  est la pointe d'impact.

On fait le couplage entre solvant et soluté pendant l'étape de propagation dans la simulation de SRD. Après chaque pas de propagation, on vérifie si une particule  $i$  du solvant se trouve à l'intérieur d'une particule colloïdale  $j$ . Si c'est le cas, comme présenté dans la figure 4.1, la façon plus naturelle de procéder est de trouver le point d'impact (a) (le vecteur rouge dans la figure), et d'ajuster la vitesse au point d'impact. Mais c'est un calcul assez coûteux du point de vue numérique. Le schéma (b) dans 4.1 présente une méthode alternative approximative pour trouver le point d'impact, qui est plus efficace numériquement. Si on trouve qu'une particule du solvant a pénétré dans le soluté à la position  $r_i(t+\Delta t)$ , on déplace cette particule avec une vitesse inverse pour un demi intervalle de temps  $\Delta t/2$ . Après on cherche le point d'impact qui est plus proche de la surface du soluté (le vecteur rouge dans la figure). On va ensuite redistribuer la vitesse normale et tangentielle de la particule du solvant  $v_n^*$  et  $v_t^*$  (relative par rapport à la vitesse du colloïde). La distribution de la probabilité de  $v_n^*$  et  $v_t^*$  sont les suivantes :

$$P(v_n^*) = m\beta v_n \exp(-m\beta v_n^{*2}/2) \quad (4.3)$$

$$P(v_t^*) = \sqrt{m\beta/(2\pi)} \exp(-m\beta v_t^{*2}/2) \quad (4.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t) + \boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}} \times [\mathbf{r}^* - \mathbf{R}_j(t)] + v_n^* \hat{\mathbf{e}}_n + v_t^* \hat{\mathbf{e}}_t \quad (4.5)$$

où  $\hat{\mathbf{e}}_n$  et  $\hat{\mathbf{e}}_t$  sont les vecteurs unitaires dans la direction normale et tangentielle par rapport à la surface du colloïde.

La vitesse finale du colloïde devient :

$$\mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t + \Delta t) = \mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t) + \frac{m}{M} [\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_i(t + \Delta t)] \quad (4.6)$$

et la vitesse angulaire du colloïde est modifiée aussi :

$$\boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}}(t + \Delta t) = \boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}}(t) + \frac{m}{I} [\mathbf{r}^* - \mathbf{R}_j(t)] \times [\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_i(t + \Delta t)] \quad (4.7)$$

avec le moment d'inertie :  $I = M\delta^2/10$ .

Une fois les nouvelles vitesses calculées, on déplace les particules pour le demi intervalle de temps  $\Delta t/2$  restant, par dynamique moléculaire.

Avec cette méthode, on a bien fait un échange de quantité de mouvement linéaire et angulaire entre les particules du solvant et le soluté. Avec les distributions des vitesses tangentielles, en moyenne, à la surface du solvant, la vitesse relative entre le solvant et la surface du soluté est nulle, ce qui correspond à une condition de non glissement.

## 4.2 Coefficient de diffusion à dilution infinie d'un soluté en couplage CFC ou SRR avec le solvant

Comme on a déjà fait dans le paragraphe 3.3 pour la méthode CC, on a besoin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie d'un soluté pour les méthodes CFC et SRR. On ne peut pas utiliser la méthode dans laquelle les particules de soluté sont sans interaction entre elles car les méthodes CFC et SRR définissent un volume des solutés exclu au solvant. S'il n'y a pas d'interaction entre les solutés, on va avoir un phénomène de déplétion quand deux particules de solutés se superposent, car les particules solvant autour des deux particules de soluté créent une force de déplétion [96].

### 4.2.1 Méthode utilisée

On sait qu'à basse fraction volumique en soluté, le coefficient de diffusion d'un soluté neutre est linéaire par rapport à la fraction volumique. On réalise des calculs avec différentes fractions volumiques en soluté et après une régression linéaire sur les

valeurs de coefficient de diffusion obtenus, on peut avoir le coefficient de diffusion à dilution infinie.

Pour vérifier que l'on a bien une relation linéaire entre le coefficient de diffusion et la fraction volumique, on a réalisé un calcul avec la méthode de couplage CFC, un "rayon" du soluté  $\sigma_{cf} = 2a_0$ , avec  $\gamma = 5$ , l'angle de rotation  $\lambda = 130^\circ$ , l'intervalle de temps  $\Delta t = 0.01t_0$ , et le nombre de pas entre deux étapes de collision  $i_{col} = 10$ . On a utilisé une taille de boîte  $L_{box} = 16\sigma_{cf}$  pour éviter l'influence de la taille de la boîte sur la diffusion des solutés. On a trois fractions volumiques en soluté différentes,  $\phi = 0.01, 0.02, 0.04$ , ce qui correspond à des nombres de soluté dans la boîte de simulation de  $N_{col} = 10, 20, 40$  respectivement. On doit faire attention au phénomène de déplétion, car la densité du solvant est beaucoup plus grande que celle de soluté. Même une petite superposition entre les volumes des particules de soluté va créer une grande attraction entre les deux solutés.

Pour résoudre ce problème, on utilise deux méthodes différentes, comme décrit dans l'article de Padding et Louis [53] : D'abord, on utilise un diamètre d'interaction entre solutés qui est légèrement plus grand que le double du rayon du soluté "vu" par les molécules de solvant,  $\sigma_{cf} : \sigma_{cc} = 2.16\sigma_{cf}$ . Dans ce cas, les particules de solvant peuvent entrer dans la zone de superposition entre les volumes des deux solutés. En même temps, on ajoute un potentiel répulsif pour compenser l'éventuelle force de déplétion :  $\Phi_{comp} = -\Phi_{depl}$  entre les colloïdes. On a pris le potentiel de déplétion pour un mélange de sphères dures dans [53] :

$$\Phi_{depl}^{HS}(r) = -n_f k_B T \frac{4}{3} \pi \sigma_{cf}^3 \left(1 - \frac{3d}{4}\sigma_{cf} + \frac{d^3}{16\sigma_{cf}^3}\right) \quad \text{pour } r < 2\sigma_{cf} \quad (4.8)$$

où  $n_f$  est la densité du solvant qui doit être égale à  $\gamma$ . Donc ici on a  $\sigma_{cc} = 2.16\sigma_{cf} = 2.32a_0$ .

## 4.2.2 Résultats

Les valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la fraction volumique obtenus en couplage CFC sont présentés dans la figure 4.2. On observe bien une relation linéaire entre le coefficient de diffusion  $D$  des solutés et la fraction volumique. Une régression linéaire sur ces trois valeurs de coefficients de diffusion fournit :  $D = 0.012898 - 0.011694\Phi$ , d'où l'on déduit qu'en couplage CFC, le coefficient de diffusion à dilution infinie du soluté à 298 K est

$$D^0 = 0.012892 a_0^2 t^{-1} \quad (4.9)$$

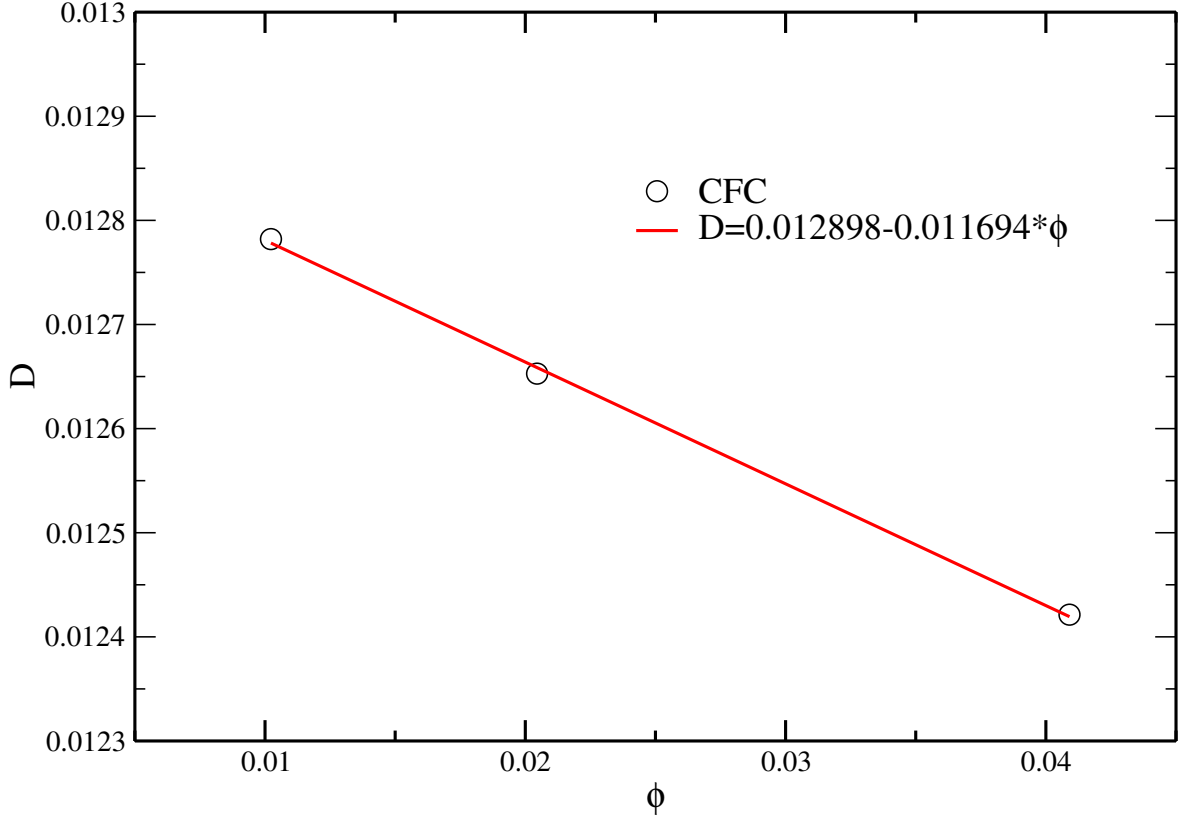


FIGURE 4.2 – Coefficients de diffusion du soluté en fonction de la fraction volumique pour la méthode de couplage soluté/solvant de type CFC, avec le rayon du soluté exclu au solvant égal à  $\sigma_{cf} = 2a_0$ . Le résultat de la régression linéaire sur les valeurs obtenues par simulation est donné en rouge.

### 4.2.3 Influence de la taille des cellules de collision sur la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie

De manière générale, le coefficient de diffusion d'un soluté dans un solvant est relié à la friction  $\xi$  qui s'exerce sur le soluté de la part du solvant par la relation

$$D_{\text{col}} = \frac{k_B T}{\xi}, \quad (4.10)$$

Il y a en fait deux types de contributions du solvant à la friction. La première est locale et provient des collisions entre les particules du fluide et le soluté (contribution dite contribution de Enskog). La seconde vient du champ hydrodynamique qui s'applique sur la surface du soluté (contribution de Stokes). Dans leurs travaux, Hynes [97] et Lee [98], donnent l'expression de la friction globale  $\xi$  en fonction de ces deux termes :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_{\text{Enskog}}} + \frac{1}{\xi_{\text{Stokes}}}. \quad (4.11)$$



où  $\xi_{\text{Enskog}}$  peut être exprimé, à partir de la théorie cinétique de Enskog-Boltzmann [97, 53], par

$$\xi_{\text{Enskog}} = \frac{8}{3} n_f \sigma_{cf}^2 \sqrt{\frac{2\pi k_B T M m_f}{M + m_f}}. \quad (4.12)$$

La contribution  $\xi_{\text{Stokes}}$  définie ici correspond à la friction s'exerçant sur une particule sphérique de rayon  $\sigma_{cf}$ , c'est-à-dire  $4\pi\eta\sigma_{cf}$  avec  $\eta$  la viscosité. Le facteur  $4\pi$  est caractéristique d'une condition de glissement des particules de solvant à la surface du soluté. Dans le cas sans glissement ce terme vaut  $6\pi$ . C'est dans ce terme qu'intervient un facteur de correction lié à la taille de la boîte, dont nous avons déjà parlé dans le chapitre 2, de telle sorte que [99, 86],

$$\begin{cases} \xi_{\text{Stokes}} = 4\pi\eta\sigma_{cf} f^{-1} \left( \frac{\sigma_{cf}}{L} \right), \\ f \left( \frac{\sigma_{cf}}{L} \right) = 1 - 2.837 \frac{\sigma_{cf}}{L} + \mathcal{O} \left( \left( \frac{\sigma_{cf}}{L} \right)^2 \right), \end{cases} \quad (4.13)$$

À partir de ces expressions on peut remonter à l'expression du rayon hydrodynamique effectif :

$$R_{\text{hydro}} = \frac{\xi}{4\pi\eta} = \frac{\xi_{\text{Enskog}} \xi_{\text{Stokes}}}{4\pi\eta(\xi_{\text{Enskog}} + \xi_{\text{Stokes}})}. \quad (4.14)$$

On peut donc déduire de ces équations une relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et  $\sigma_{cf}$  du type :

$$D(\sigma_{cf}) = \frac{A\sigma_{cf} + B}{AB\sigma_{cf}^2} \quad (4.15)$$

ici, A et B sont deux constantes qui dépendent des paramètres de la simulation SRD.

Nous avons réalisé des simulations pour calculer le coefficient de diffusion à dilution infinie de solutés neutres avec les deux méthodes de couplage CFC et SRR, pour différentes valeurs du paramètre  $\sigma_{cf}$  : ce qui différencie ces simulations c'est donc la taille des cellules de collision SRD (côté  $a_0$ ) par rapport à ce diamètre. Les paramètres de la simulation sont récapitulés dans la figure 4.1. On a 4 valeurs différentes croissantes de  $\sigma_{cf} = 2, 2.31, 3.14, 4.62a_0$  avec une taille de la boîte  $L_{\text{box}} = 16\sigma_{cf}$  dans tous les cas, donc qui contient un nombre de plus en plus grand de cellules de collision. Dans tous les cas, le diamètre d'interaction entre solutés est égal à  $\sigma_{cc} = 2.16\sigma_{cf}$ . La densité du solvant est  $\gamma = 5$ , l'angle de rotation est  $130^\circ$ . Les calculs sont effectués avec l'intervalle de temps  $\Delta t = 0.01t_0$  et le nombre de pas entre deux étapes de collision  $i_{\text{col}} = 10$ .

Pour chaque valeur de  $\sigma_{cf}$ , on réalise des simulations à trois fractions volumiques différentes, et on a donc trois nombres différents de solutés dans la boîte de simulation

Paramètres communs					
$\gamma$		$\alpha$	$\epsilon_{cc}$	$\Delta t$	$i_{col}$
5		130°	1	0.01 $t_0$	10
Différentes valeurs de $\sigma_{cf}$					
$\sigma_{cf}$	[ $a_0$ ]	2	2.31	3.13	4.62
$\sigma_{cc}$	[ $a_0$ ]	4.32	4.9896	6.7608	9.9792
$Lz$	[ $a_0$ ]	32	37	50	74
Différentes fractions volumiques					
$N_{col}$		10	20	40	
$\phi$		0.01	0.02	0.04	

TABLE 4.1 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques pour les calculs du coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés pour les couplages CFC et SRR. Pour chaque méthode, il y a 4 familles de calculs avec différentes valeurs de  $\sigma_{cf}$ , et pour chaque  $\sigma_{cf}$ , on a trois différentes fractions volumiques pour obtenir le coefficient de diffusion à dilution infini.

$N_{col} = 10, 20, 40$  (fractions volumiques  $\Phi = 0.01, 0.02, 0.04$ ). Pour déduire le coefficient de diffusion à dilution infinie, on applique la même méthode que celle présentée dans le paragraphe précédent : on fait une regression linéaire sur les trois valeurs de coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique et on déduit la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie  $D^0$ , c'est à dire à  $\Phi = 0$ . Dans les figures qui suivent, on représente les valeurs de  $D^0$  obtenues pour chaque valeur de  $\sigma_{cf}$ . La figure 4.3 fournit les résultats obtenus avec le couplage CFC. La figure 4.4 fournit les résultats obtenus avec la méthode SRR. Dans les deux figures, les croix sont les valeurs obtenues par simulation, la ligne continue est le résultat de l'équation 4.15, en utilisant pour les valeurs de A et B les paramètres de la simulation. On observe que, avec le couplage CFC comme avec la méthode SRR, la prédiction théorique avec les valeurs théoriques de A et B ne décrit pas correctement la variation de  $D^0$  avec la taille du soluté. Nous avons fait un ajustement numérique des paramètres A et B afin de rendre compte au mieux des résultats obtenus par simulation : les courbes d'ajustement sont représentées en lignes pointillées sur les figures. Avec le couplage CFC, les valeurs des paramètres A et B obtenus par ajustement numérique sont  $A = 132.82$ ,  $B = 45.2361$ , sachant que les valeurs directement calculées à partir des prédictions analytiques de la littérature (voir équations ci-dessus) sont  $A_{theo} = 33.311$ ,  $B_{theo} = 60.496$ . Pour le couplage avec SRR, qui rend compte d'une condition aux limites de non glissement du solvant sur le soluté, on obtient par l'ajustement numérique  $A = 85.8985$  et  $B = 74.7495$ . Mais les valeurs

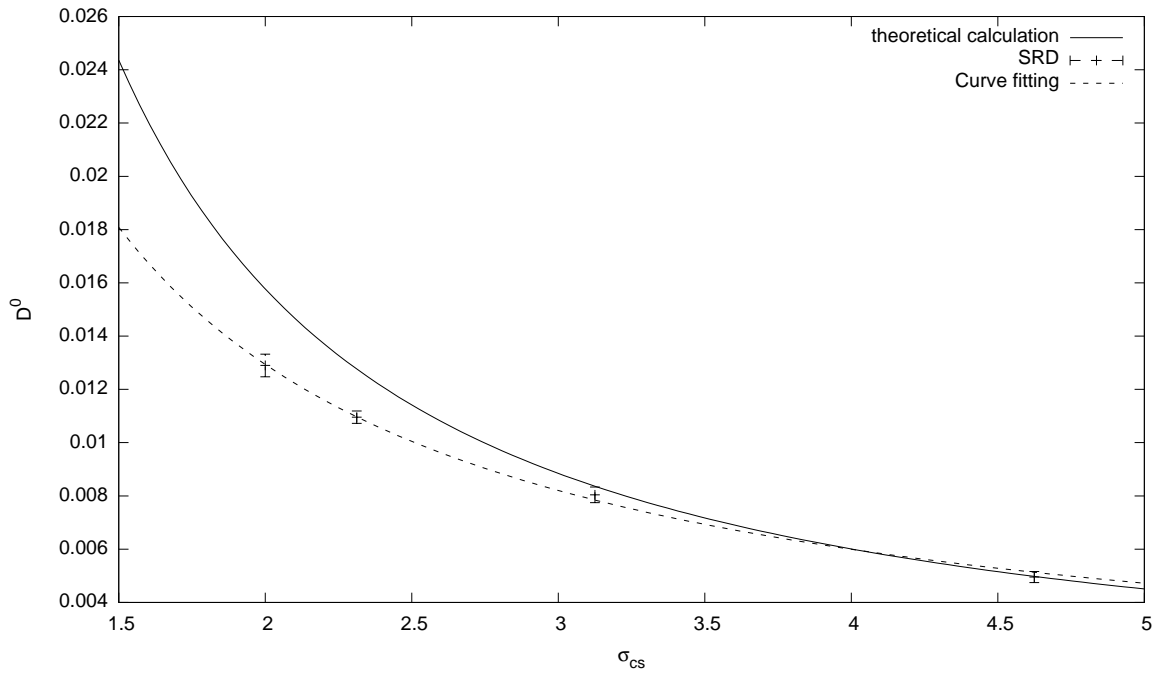


FIGURE 4.3 – Coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés obtenus en utilisant un couplage à force centrale entre les solutés et le solvant SRD (couplage CFC), en fonction de la taille des solutés, c’est à dire pour des ”maillages” de la boîte de simulation en cellules de collision plus ou moins fins par rapport à la taille des solutés (la valeur de  $\sigma_{cf}$  est exprimée en unité  $a_0$ ).

calculées à partir des prédictions analytiques sont  $A_{theo} = 42.828$ ,  $B_{theo} = 90.744$ . On a dans les deux cas un excellent accord entre la courbe ajustée et les résultats de simulations, ce qui montre que, bien que les valeurs prédites théoriquement pour la friction de Enskog et celle de Stokes en fonction des paramètres de la simulation SRD ne sont pas corrects, l’évolution analytique de ces fonctions avec  $\sigma_{cf}$  est correcte.

Nous disposons donc désormais d’une sorte de fonction d’étalonnage qui fournit le rayon hydrodynamique effectif d’un soluté  $R_{hydro}$ , en fonction de la valeur du rayon d’interaction soluté/solvant  $\sigma_{cf}$  exprimé en unité  $a_0$ . Ceci pour les deux méthodes de couplage des dynamiques du soluté et du solvant, soit avec un couplage CFC avec le solvant (condition de glissement du solvant), soit avec un couplage SRR avec le solvant (condition de non glissement du solvant). Il faut cependant garder à l’esprit que ces ajustements numériques ont été effectués dans des conditions particulières :  $\gamma = 5$ ,  $\alpha = 130\circ$ ,  $\delta t_c = 0.1t_0$  et  $L_{box} = 16\sigma_{cf}$ .

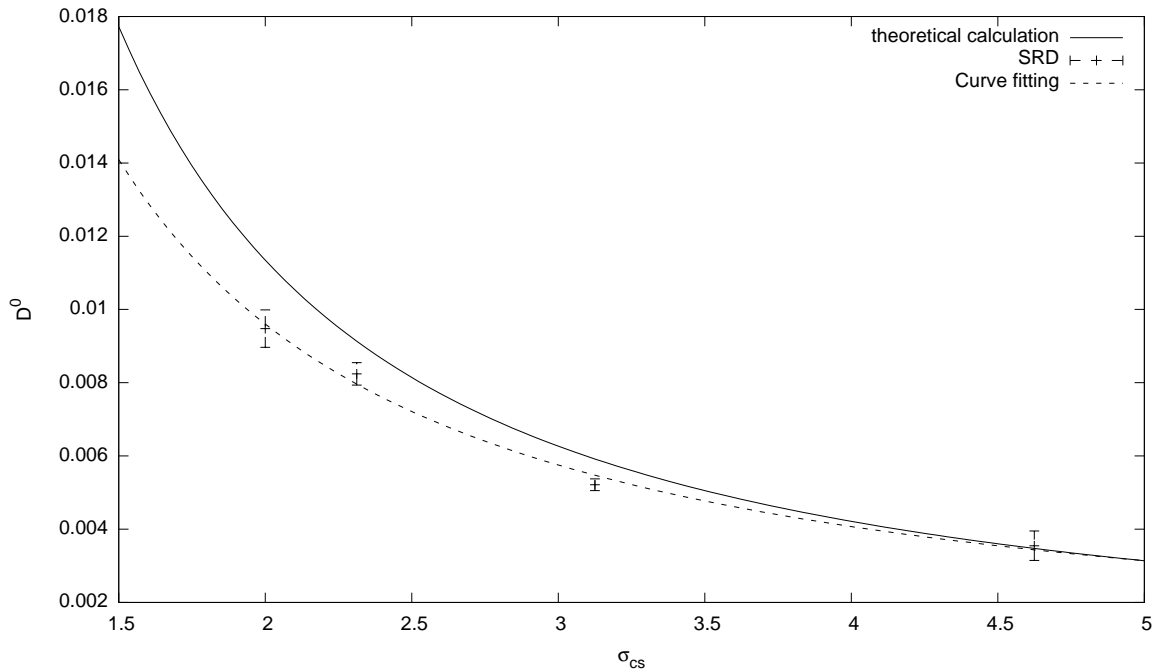


FIGURE 4.4 – Coefficient de diffusion à dilution infinie des solutés obtenus en utilisant l’algorithme SRR pour coupler les dynamiques du soluté et du solvant, en fonction de la taille des solutés, c’est à dire pour des ”maillages” de la boîte de simulation en cellules de collision plus ou moins fins par rapport à la taille des solutés (la valeur de  $\sigma_{cf}$  est exprimée en unité  $a_0$ ).

### 4.3 Comparaison entre les résultats obtenus par les méthodes CFC et SRR à concentration finie

Notre objectif final est de modéliser les systèmes avec des particules colloïdales chargées. La méthode SRR pour faire le couplage entre le solvant et le soluté colloïdal présente deux avantages : c’est une méthode simulant un non glissement et il n’y a pas de force explicite entre solvant et soluté. Mais avant d’utiliser cette méthode, on doit d’abord comparer avec la méthode CFC qui a été utilisée dans l’étude réalisée dans notre groupe précédemment par Guillaume Batôt et al. [43], pour valider la méthode SRD en la comparant à la dynamique brownienne.

S’il est évident que les conditions aux limites fluide-soluté influencent la valeur absolue des coefficients de transport, pour les coefficients de diffusion, le rapport entre le coefficient de diffusion à concentration finie et le coefficient de diffusion à dilution infinie dépend peu de ces conditions aux limites, selon les résultats de dynamique brownienne de l’équipe [89]. La comparaison entre CFC et SRR s’imposait donc. Nous avons fait des simulations comme présenté dans le tableaux 4.2. On compare CFC

Paramètres communs						
$\gamma$	$\alpha$	$\epsilon_{cc}$	$\Delta t$	$i_{col}$	$N_{col}$	
5	130°	1	0.01 $t_0$	10	300	
Paramètres spécifiques						
$\phi$	$\sigma_{cf}$	$[a_0]$	$\sigma_{cc}$	$[a_0]$	$L_{box}$	$[a_0]$
0.033	2		4.75		80	
0.064	2		4.75		64	
0.101	2		4.75		55	
0.135	2		4.75		50	
0.033	4		9.5		160	
0.064	4		9.5		128	
0.101	4		9.5		110	
0.135	4		9.5		100	

TABLE 4.2 – Ensemble des paramètres communs et spécifiques pour les systèmes avec  $\sigma_{cf} = 2$  et  $4a_0$ , pour différentes fractions volumiques, pour la méthode CFC et SRR

et SRR pour différentes fractions volumiques  $\Phi = 0.033, 0.064, 0.101, 0.135$  et deux rayons d'interaction entre solvant et soluté  $\sigma_{cf} = 2a_0$  et  $4a_0$ . On a aussi choisi  $\sigma_{cc} = 2.375\sigma_{cf}$  pour éviter la déplétion. Le nombre moyen de particules de solvant est  $\gamma = 5$ , l'angle de rotation est  $\alpha = 130^\circ$ , l'intervalle de temps entre deux pas est  $\Delta t = 0.01t_0$  et le nombre de pas entre deux étapes de rotation est  $i_{col} = 10$ . Pour changer la fraction volumique, on a fixé le nombre de colloïdes  $N_{col} = 300$ , mais on change la taille de la boîte. Le potentiel WCA entre les colloïdes a pour paramètre  $\epsilon_{cc} = 1$ . Pour la méthode CFC, le potentiel WCA entre le solvant et le soluté a pour paramètre  $\epsilon_{cf} = 1$ .

On compare d'abord les fonctions de distribution radiale. Les méthodes CFC et SRR ne diffèrent que par l'interaction entre solvant et soluté, donc la fonction de distribution radiale entre les colloïdes doit être la même avec les deux méthodes. On choisit de montrer les résultats pour la fraction volumique  $\Phi = 0.135$  et  $\sigma_{cf} = 2$  et  $4a_0$  (c'est à dire pour une résolution de la grille de cellules SRD plus ou moins fine). Pour comparer les  $g(r)$  pour différentes valeurs de  $\sigma_{cf}$ , on les trace en fonction de  $r/\sigma_{cc}$ .

Dans la figure 4.5, on peut voir que pour la même valeur de  $\sigma_{cf}$ , le  $g(r)$  est le même pour la méthode CFC et SRR. Mais il y a une légère différence entre le  $g(r)$  pour  $\sigma_{cf} = 2a_0$  et  $4a_0$  pour le pic.

Pour calculer le coefficient de diffusion à dilution infinie, pour différentes méthodes

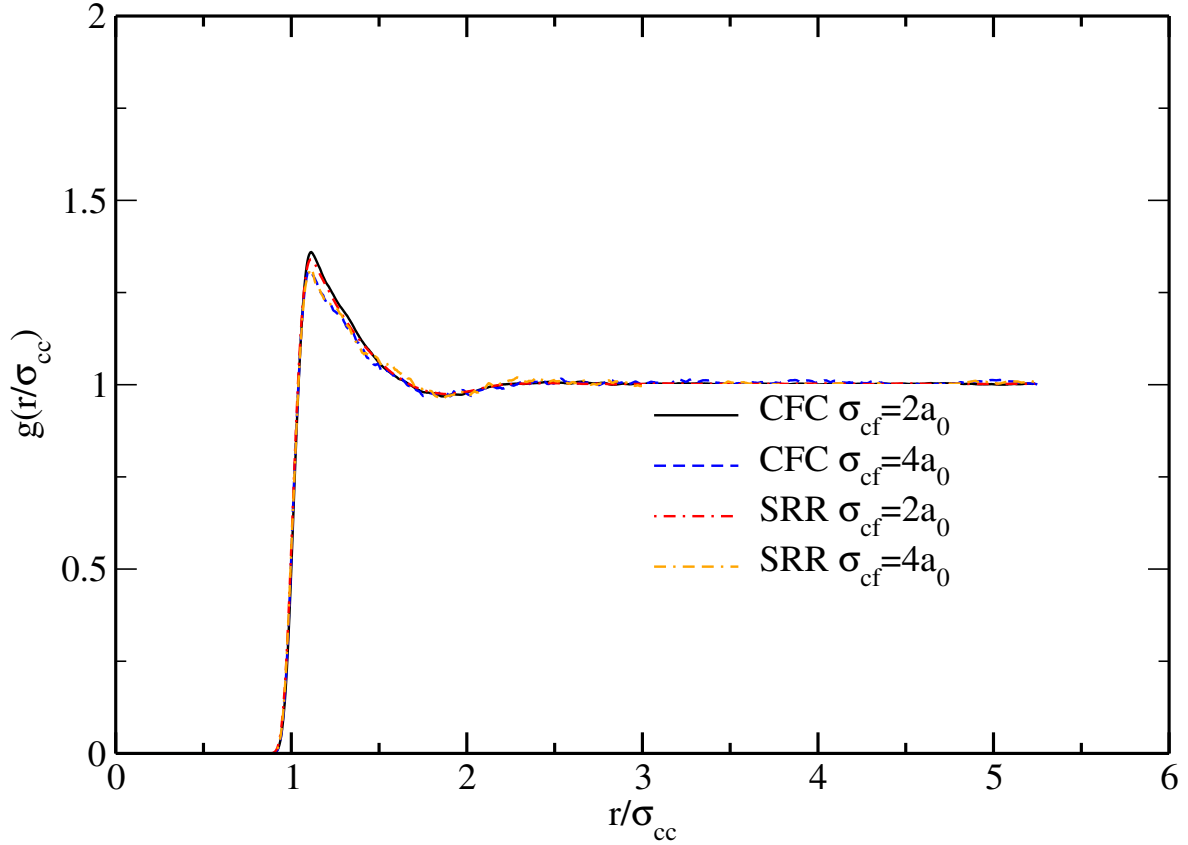


FIGURE 4.5 – Fonction de distribution radiale entre les colloïdes, pour la fraction volumique  $\Phi = 0.135$ . Pour comparer les  $g(r)$  pour différents rayons, on utilise  $r/\sigma_{cc}$  en abscisse.

et différents  $\sigma_{cf}$ , on lance un groupe de calculs avec 10, 15 ou 20 particules colloïdales dans la boîte de simulation. Pour  $\sigma_{cf} = 2a_0$ , on a  $L_{box} = 80a_0$  et pour  $\sigma_{cf} = 4a_0$ , on a  $L_{box} = 160a_0$ . Les fractions volumiques sont  $\Phi = 0.001, 0.0015, 0.002$  qui sont dans la gamme de très petites fractions volumiques. On fait une régression linéaire pour obtenir le coefficient de diffusion à dilution infinie. Finalement on a obtenu :

$$D^0(\sigma_{cf} = 2a_0)_{CFC} = 0.012935366 \quad a_0^2 t_0^{-1}$$

$$D^0(\sigma_{cf} = 2a_0)_{SRR} = 0.0101 \quad a_0^2 t_0^{-1}$$

$$D^0(\sigma_{cf} = 4a_0)_{CFC} = 0.0064 \quad a_0^2 t_0^{-1}$$

$$D^0(\sigma_{cf} = 4a_0)_{SRR} = 0.00408381 \quad a_0^2 t_0^{-1}$$

Pour tous les calculs présentés dans le tableau 4.2, la plus petite taille de la boîte de simulation est  $L_{box} = 50$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la taille de boîte n'influence quasiment plus la diffusion quand  $L_{box} > 32a_0$ . Donc pour tous les calculs dans le tableau 4.2, on utilise les  $D^0$  précédents pour faire le rapport entre  $D$  et  $D_0$

Dans la figure 4.6, pour chaque  $\sigma_{cf}$  fixé, la méthode CFC et SRR donnent des

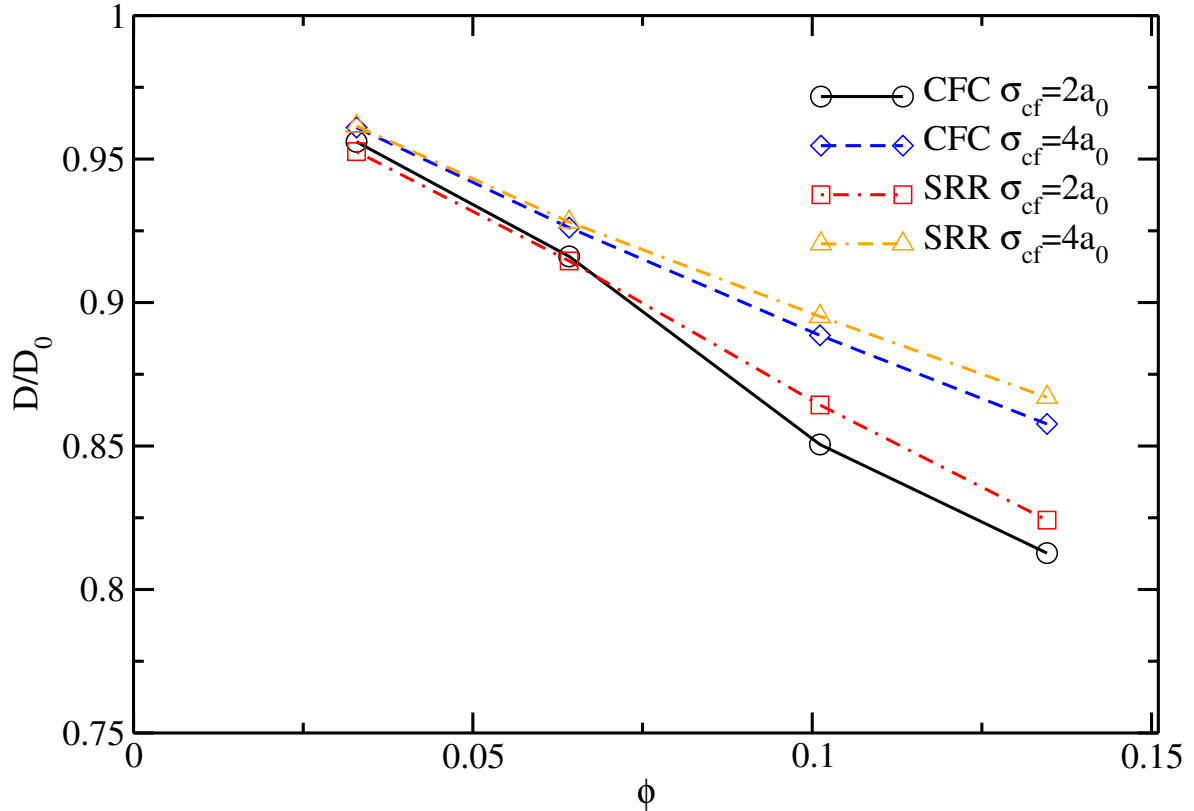


FIGURE 4.6 – Coefficient de diffusion divisé par le coefficient de diffusion à dilution infinie  $D/D^0$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi$ . On compare les résultats pour  $\sigma_{cf} = 2a_0$  et  $\sigma_{cf} = 4a_0$ . En utilisant la méthode CFC et SRR.

résultats de  $D/D^0$  proche, mais le résultat de SRR est toujours au-dessus du résultat CFC. La différence entre les résultats avec  $\sigma_{cf} = 2a_0$  et  $\sigma_{cf} = 4a_0$  est plutôt grande.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté deux méthodes pour faire la dynamique de solutés possédant un volume exclu au solvant : CFC et SRR. On a comparé les résultats obtenus par les deux méthodes. On trouve que la méthode SRR et la méthode CFC produisent presque les mêmes résultats pour la fonction de distribution radiale et pour la diffusion. Mais la méthode SRR a l'avantage d'avoir une condition de non glissement et c'est aussi un couplage sans force explicite. Dans la suite de nos travaux, nous avons choisi la méthode SRR pour faire le couplage entre solvant et soluté, quand le soluté modélise le gros ion d'un électrolyte asymétrique ou une nanoparticule chargée.

Ceci montre que le choix des paramètres et en particulier de  $\sigma_{cf}$  a une influence importante sur le résultat.

# Chapitre 5

## Dynamique des solutés dans des solutions de nanoparticules chargées

### 5.1 Introduction

#### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Méthodes de simulation</b>	<b>92</b>
5.2.1	Schéma "Stochastic Reflection Rules" pour les contre-ions	92
5.2.2	Résumé des différents schémas de couplage utilisés	93
<b>5.3</b>	<b>Systèmes étudiés et paramètres de la simulation</b>	<b>94</b>
5.3.1	Fonctions de distribution radiales	95
5.3.2	Validation de la procédure SRR pour les contre-ions	99
<b>5.4</b>	<b>Application : Influence de la fraction volumique sur les propriétés dynamiques</b>	<b>104</b>
<b>5.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>108</b>

---

Notre objectif dans le présent chapitre est de proposer une méthode efficace basée sur des simulations SRD pour calculer les propriétés dynamiques de nanoparticules chargées en solution en présence de petits contre-ions. Nous proposons d'utiliser le schéma de couplage CC entre le solvant et les petits contre-ions (voir chapitre 3), et soit les couplages CFC, soit SRR entre les nanoparticules et le bain de solvant (voir chapitre 4).

Dans un électrolyte dissymétrique en taille et en charge, ou dans une suspension de nanoparticules en présence de ses contre-ions, le nombre de contre-ions est, par nature du système, bien plus grand que celui des nanoparticules ou des macroions.



De plus, les interactions entre les contre-ions et les nanoparticules sont très attractifs, et peuvent même, dans certains cas, conduire à une condensation électrostatique des contre-ions sur les gros objets. La combinaison d'un potentiel électrostatique très attractif et d'une répulsion forte à courte portée conduit à l'existence d'un minimum du potentiel à une distance proche de la surface de la nanoparticule. L'intégration des équations du mouvement dans les pas de dynamique moléculaire (DM) des solutés peut alors nécessiter l'utilisation d'un pas d'intégration petit. Le calcul explicite des interactions nanoparticules/contre-ions représente donc une étape gourmande en temps de calcul.

Pour diminuer le temps de calcul des interactions à courte portée entre les contre-ions et des nanoparticules, et pour augmenter la stabilité de l'algorithme lorsque le pas de temps de DM augmente, nous proposons donc dans ce chapitre de modifier encore l'algorithme utilisé pour simuler la dynamique des contre-ions. Plus précisément, nous proposons d'utiliser des conditions de type SRR (Stochastic Reflection Rules) pour les contre-ions au voisinage de nanoparticules, en utilisant la même procédure que pour le solvant. Cela nous permet de contourner le problème de l'exploration de la surface d'énergie potentielle pour une grande interaction électrostatique entre solutés. En effet, dans cet algorithme, les interactions répulsives à courte portée sont remplacées par une exclusion résultant des interactions effectives de cœur dur. La discrétisation de la trajectoire en utilisant des pas de temps finis n'est plus une source d'instabilité. Cependant, il est important de vérifier si ce schéma approximatif qui affecte la dynamique des contre-ions à la surface de la nanoparticule conduit à des coefficients de transport qui sont quantitativement similaires au régime de référence, où des interactions explicites entre les contre-ions et des nanoparticules seraient utilisées.

Dans ce qui suit, nous étudions trois systèmes différents qui diffèrent par l'intensité de l'attraction électrostatique entre les nanoparticules et les contre-ions, avec trois variantes différentes de l'algorithme SRD. Dans tous les cas, les petits ions sont couplés au bain de solvant à travers un algorithme CC. Les nanoparticules sont couplées au solvant soit par la méthode CFC (qui génère un glissement du solvant), soit par la méthode SRR (qui génère un non glissement du solvant). Les contre-ions interagissent avec les nanoparticules soit au travers de forces explicites, soit par une méthode de type SRR. Comme nous allons le montrer dans ce qui suit, les propriétés dynamiques calculées avec le couplage SRR pour les petits ions dans le voisinage des nanoparticules sont très proches de celles obtenues avec les forces répulsives explicites, même pour de fortes attractions électrostatiques. En outre, ce procédé nécessite un temps de calcul environ dix fois plus court que la méthode usuelle avec forces explicites. Nous examinons donc aussi dans le chapitre l'évolution des coefficients de transport en fonction de la fraction volumique en utilisant cette nouvelle méthodologie.

*Signalons que les résultats présentés dans ce chapitre font l'objet d'une publication actuellement soumise à Phys. Rev. E. , qui est donnée en annexe de ce document.*

## 5.2 Méthodes de simulation

On a déjà présenté la méthode "Stochastic Reflection Rules" pour faire le couplage entre solvant et soluté 4.1.2. Ici on présente l'extension de cette méthode SRR pour les contreions.

### 5.2.1 Schéma "Stochastic Reflection Rules" pour les contreions

Dans le cas des systèmes colloïdaux chargés, la question de la discrétisation des équations du mouvement pour les contre-ions à proximité de la surface de la particule colloïdale est aussi problématique que dans le cas de particules de solvant. Les contreions sont attirés par la particule colloïdale, ils sont concentrés près de la surface. Utiliser un potentiel d'interaction répulsif pour imiter le volume exclu du colloïde rend ainsi la description de la dynamique d'ions électrostatiquement condensés difficile.

Afin de résoudre ce problème, nous proposons d'appliquer les règles susmentionnées de réflexions stochastiques aux contre-ions dans le voisinage des nanoparticules. Le même algorithme est appliqué aux contre-ions et aux particules de solvant quand ils rencontrent une nanoparticule. Les vitesses de translation et angulaires sont modifiées d'après les eqns. 4.5 - 4.7. La taille finie des contre-ions dans la vraie suspension est prise en compte par le remplacement du rayon de la nanoparticule dans les equations 4.5 - 4.7 par la somme du rayon de la nanoparticule et du contre-ion.

Dans ce cadre, les seules forces à être calculées de manière explicite dans le système sont en fait des forces de Coulomb. En particulier, les forces répulsives à courte portée entre les contre-ions, qui représenteraient leur taille finie ne sont pas prises en compte. Cela ne conduit pas à des situations non physiques parce que les interactions coulombiennes entre les contre-ions sont répulsives. Il sera plus difficile de traiter le cas du sel ajouté, avec une attraction entre ions de charges opposées. Cette méthode est plus légère du point de vue temps de calcul que dans le cas où toutes les interactions entre espèces chargées sont prises en compte, et de grands pas de temps peuvent être utilisés.

### 5.2.2 Résumé des différents schémas de couplage utilisés

Nous comparons trois algorithmes pour des mélanges de nanoparticules chargées et de leurs contre-ions. Dans les trois cas, les contre-ions sont couplés au solvant dans les étapes de collision, *i.e.* on utilise l'algorithme CC pour ces petits solutés. Dans les trois cas, les nanoparticules et leurs contre-ions interagissent via des interactions de Coulomb à long distance, en utilisant la technique de sommation d'Ewald habituelle [81, 100]. Les interactions directes entre les contre-ions sont représentées par des interactions de Coulomb seulement, également calculées grâce à une sommation Ewald. Les nanoparticules sont couplées au bain de solvant, soit par des interactions WCA (algorithme de CFC) avec des paramètres  $\epsilon_{NP/f}$  et  $\sigma_{NP/f}$ , ou en utilisant les règles de réflexion stochastique mimant les conditions aux limites de non glissement (algorithme de SRR). Avec SRR, la distance minimale d'approche entre le solvant et la nanoparticule est appelée  $\sigma_{NP/f}$ .

Lorsque les nanoparticules sont traitées au sein de l'algorithme de CFC, les contre-ions interagissent également avec la nanoparticule par un potentiel central WCA, avec des paramètres  $\epsilon_{NP/c}$  et  $\sigma_{NP/c}$ , et ils interagissent ensemble à travers un potentiel WCA avec des paramètres  $\epsilon_c$  et  $\sigma_c$ . Nous appelons donc cette méthode F-CFC, pour Full Central Force Coupling. Lorsque les conditions de SRR sont utilisées pour le solvant dans le voisinage des nanoparticules, les contre-ions peuvent soit interagir avec la nanoparticule par un potentiel WCA (nous appelons cette méthode SRR-CFC, car il combine SRR pour le solvant / nanoparticule et CFC pour les contre-ions / nanoparticules), ou par le biais du schéma SRR (nous appelons cette méthode F-SRR, Full Stochastic Reflection Rules). Avec F-SRR, la distance minimale d'approche entre le contre-ion et la nanoparticule est appelée  $\sigma_{NP/c}$ .

Pour les cas F-CFC et SRR-CFC, les nanoparticules interagissent entre elles à travers un potentiel WCA avec des paramètres  $\epsilon_{NP}$  et  $\sigma_{NP}$ . Dans le cas de la variante F-SRR, pour avoir une méthode sans force explicite autre que les interactions coulombiennes, on a supprimé le potentiel WCA entre les nanoparticules. On a comparé les résultats des fonctions de distribution radiales et des coefficients de diffusion des nanoparticules avec ou sans le potentiel WCA entre les nanoparticules. Les deux méthodes donnent les mêmes résultats, ce qui n'est pas surprenant car les répulsions coulombiennes entre nanoparticules les maintiennent à des distances relatives assez grandes, distances pour lesquelles le potentiel WCA est très faible, voire négligeable. Pour tous les calculs suivants avec la méthode F-SRR, on n'utilise donc que l'interaction électrostatique entre les nanoparticules. Par ailleurs, dans tous les cas, nous avons ajouté une force "anti-déplétion" (voir l'équation 4.8). Nos calculs préliminaires ont en effet montré que pour une trajectoire très longue, il peut arriver d'avoir un phénomène de

TABLE 5.1 – Différents schémas de couplage

Acronyme des méthodes	interactions solvant/nanoparticules	interactions contreions/nanoparticules
F-CFC	Force centrale	Force centrale
SRR-CFC	Réflexion stochastique	Force centrale
F-SRR	Réflexion stochastique	Réflexion stochastique

déplétion (on observe son effet sur les  $g(r)$ ), donc cette force est essentielle. Nous avons vérifié que même dans le schéma F-SRR, pour lequel l'intervalle de temps entre deux pas de dynamique moléculaire est relativement grand, cette force ne cause pas d'effet secondaire (comme une augmentation de la température ou de l'énergie).

Les principales caractéristiques des trois méthodes sont résumées dans le tableau 5.1.

### 5.3 Systèmes étudiés et paramètres de la simulation

Afin d'examiner la précision et l'efficacité numérique des trois algorithmes mentionnés ci-dessus, nous étudions plusieurs systèmes qui diffèrent par leur asymétrie en termes de taille et de charge, et par leur concentration. Les types de systèmes pour lesquels la description explicite des contre-ions est importante du point de vue des propriétés physicochimiques et reste modérée d'un point de vue temps de calcul comprennent des solutions de protéines, de petites micelles, de petites particules inorganiques telles que polyoxométallates. Avec ces systèmes à l'esprit, nous avons choisi de nous limiter à l'étude de 3 familles de systèmes. Les paramètres de la simulation sont présentés sur le tableau 5.2.

Le diamètre  $\sigma_{NP}$  des nanoparticules, qui est impliqué dans le potentiel d'interaction directe entre nanoparticules prend deux valeurs différentes : 1 nm ou 4 nm. Les nanoparticules sont entourées par des contre-ions qui la neutralisent, de diamètre  $\sigma_c$  égal à 0.35 nm. Ce diamètre est utilisé lorsque la SRR est appliquée pour les contre-ions dans le voisinage des nanoparticules et pour l'algorithme F-CFC en tant que paramètre de l'interaction répulsive à courte portée  $\sigma_c$  et  $\sigma_{NP}/c$ . Lorsque le diamètre de la nanoparticule est de 1 nm, la charge  $Z_{NP}$  est soit  $-4e$  ou  $-8e$  avec  $e$  la charge élémentaire. Pour la plus grande nanoparticule de diamètre égal à 4 nm, la charge est  $-16e$ , de sorte que la valeur du ratio de  $Z_{NP}/\sigma_{NP}$  est le même pour ce système et pour le système avec  $\sigma_{NP} = 1$  nm et  $Z_{NP} = -4e$ .

La nanoparticule de diamètre égal à 1 nm représente un système typique utilisé

En communs					
$\gamma$	$\alpha$	$R_{NP}$	$R_c$		
5	130°	5.25Å	1.75Å		
$\Phi_{NP}$	0.005	0.01	0.02	0.04	
F-CFC					
$L_{box} [a_0]$	$\sigma_{NP/s}$	$\sigma_c$	$\sigma_c$	$\Delta t$	$i_{col}$
37 $a_0$	2.312 $a_0$	4.945 $a_0$	1.648 $a_0$	0.01	10
SRR-CFC					
$L_{box}$	$\sigma_{NP/s}$	$\sigma_c$	$\sigma_c$	$\Delta t$	$i_{col}$
29 $a_0$	1.812 $a_0$	3.876 $a_0$	1.292 $a_0$	0.01	10
F-SRR					
$L_{box}$	$\sigma_{NP/s}$	$\sigma_c$	$\sigma_c$	$\Delta t$	$i_{col}$
29 $a_0$	1.812 $a_0$	3.876 $a_0$	1.292 $a_0$	0.1	1

TABLE 5.2 – Les paramètres pour les systèmes avec  $Z_{NP} = -4$  et  $-8e$ . Pour systèmes avec  $Z_{NP} = -16e$ , on a  $\sigma_{NP} = 20.25\text{Å}$

comme standard dans les mesures électrocinétiques, en particulier dans les expériences électroacoustiques [84], à savoir le polyoxoanion de silicotungstate ( $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ). Les modèles de nanoparticules plus grosses représentent un système micellaire typique, comme DTABr, le bromure de dodécyltriméthylammonium, avec des micelles de rayon 2 nm et de charge  $-16e$  telle que mesurée par conductimétrie [101]. Les trois familles de systèmes seront désignées dans ce qui suit en utilisant la charge de nanoparticules. Pour les trois types de nanoparticules ( $Z_{NP} = -4e$ ,  $-8e$ , et  $-16e$ ), la fraction volumique des nanoparticules dans le paragraphe 5.3.2 est un pour cent ( $\phi = 0.01$ ). Dans le paragraphe 5.4, cette fraction varie entre 0.005 et 0.04.

### 5.3.1 Fonctions de distribution radiales

Pour valider la nouvelle procédure, où SRR est appliqué pour les contre-ions dans le voisinage des nanoparticules (F-SRR), la première chose à vérifier est que l'organisation spatiale de la solution est bien reproduite. Dans la figure 5.1, nous donnons les fonctions de distribution radiales (rdfs) entre les contre-ions et les nanoparticules obtenus avec les trois algorithmes différents, F-SRR, SRR-CFC et F-CFC. Nous obtenons un excellent accord entre ces méthodes. Comme prévu, les rdfs ne dépendent pas de l'interaction solvant / nanoparticule (accord entre SRR-CFC et F-CFC). Une petite différence au

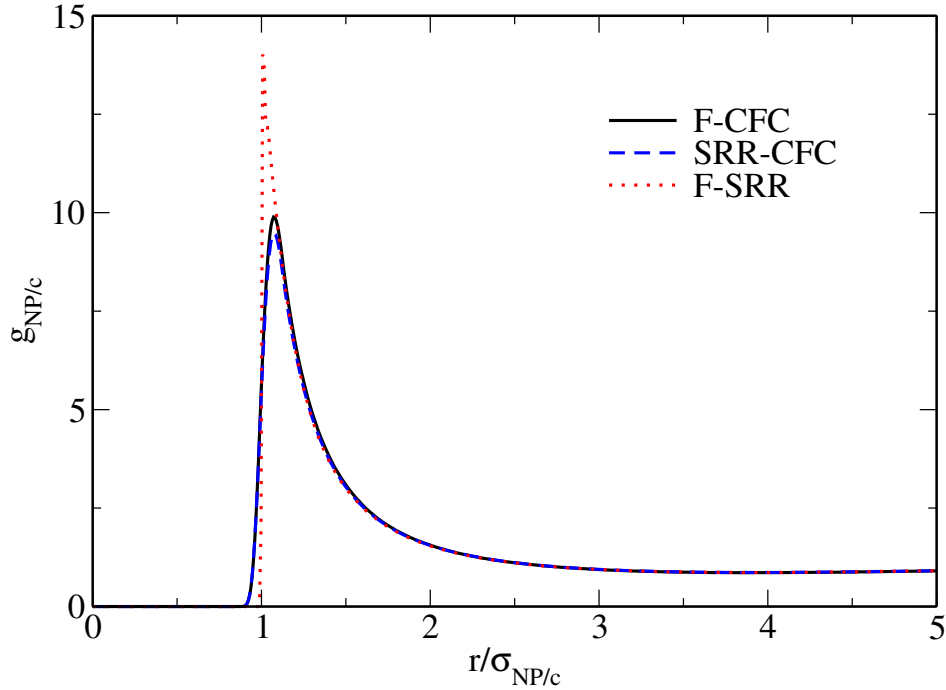


FIGURE 5.1 – Fonctions de distribution radiales entre nanoparticules et contre-ions pour le système  $Z_{NP} = -16e$  avec une fraction volumique  $\Phi_{NP} = 0.01$  obtenue par l’algorithme SRR pour les contre-ions (rouge, algorithme F-SRR), un potentiel du type WCA entre nanoparticules et contre-ions et SRR pour le solvant (bleu, algorithme SRR-CFC), et un potentiel WCA entre toutes les particules (noir, algorithme F-CFC).  $\sigma_{NP/c}$  est la somme des rayons entre contre-ions et nanoparticules :  $\sigma_{NP/c} = (\sigma_{NP} + \sigma_c)/2$

contact apparaît entre les résultats obtenus avec F-SRR et les autres méthodes, parce que l’interaction entre les contre-ions et les nanoparticules est une interaction de cœur dur lorsque F-SRR est utilisé. Même si le potentiel d’interaction WCA est fortement répulsif à courte portée, ce n’est pas un potentiel de sphère dure. L’accord est également excellent pour les rdf entre contre-ions présentées dans la figure 5.2. La bonne prédiction des propriétés structurales via la méthode F-SRR est un argument pour montrer que les contre-ions sont suffisamment thermostatés par les réflexions stochastiques. Cela suggère également que la structure du nuage de contre-ions autour de la nanoparticule n’est pas affectée par des artefacts de la procédure de simulation, tels que des réflexions multiples. Nous avons vérifié également ce bon comportement en calculant la température en utilisant uniquement les vitesses des contre-ions, ce qui confirme leur parfaite thermorégulation.

De plus, l’étude des rdf nous permet de vérifier que les systèmes choisis sont représentatifs de régimes qualitativement différents en terme de couplage électrostatique. Les systèmes  $Z_{NP} = -4e$  et  $Z_{NP} = -16e$  ne montrent aucun signe de condensation électrostatique, ce qui a été vérifié par le calcul des nombres de coordination pour les

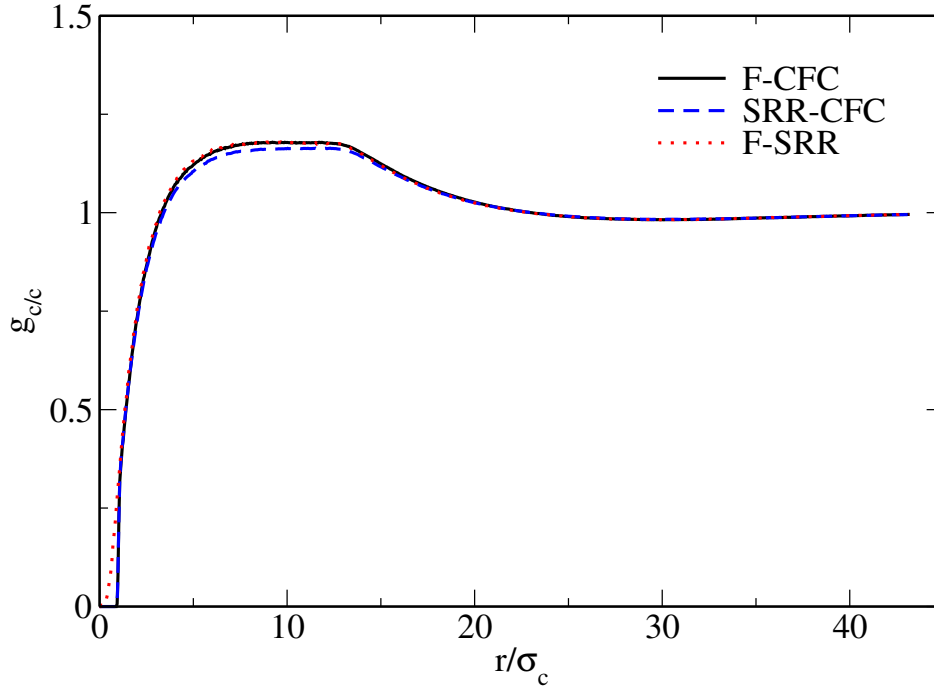


FIGURE 5.2 – Fonctions de distribution radiales entre contre-ions pour les système  $Z_{NP} = -16e$  avec une fraction volumique  $\Phi_{NP} = 0.01$  obtenue par l’algorithme SRR pour les contre-ions (rouge, algorithme F-SRR), un potentiel du type WCA entre nanoparticules et contreions et SRR pour le solvant (bleu, algorithme SRR-CFC), et un potentiel WCA entre toutes les particules (noir, algorithme F-CFC).  $\sigma_c$  est le diamètre des contre-ions.

contre-ions en fonction de la distance,  $N_c(r)$ . Il n’y a pas de point d’inflexion clair de la courbe  $N_c(r)$ , représenté sur la figure 5.5, ce qui serait une signature de condensation électrostatique (critère de Bjerrum [102]).

Le  $g(r)$  contre-ion / ion montre également que les corrélations interioniques au sein de la double couche électrostatique sont relativement faibles (voir figure 5.3). À l’inverse, le système  $Z_{NP} = -8e$  est un bon modèle pour les nanoparticules hautement chargées avec des contre-ions électrostatiquement condensés. Tout d’abord, comme prévu, à une fraction volumique donnée, le pic du  $g(r)$  entre les contre-ions et nanoparticules est plus élevé pour le système  $Z_{NP} = -4e$  que pour le système  $Z_{NP} = -8e$  (voir Fig. 5.4) où les interactions électrostatiques augmentent. Deuxièmement, la corrélation entre les contre-ions est plus forte dans le système  $Z_{NP} = -8e$  que pour  $Z_{NP} = -4e$ , comme on peut le voir sur la figure 5.3. Troisièmement, le nombre de coordination de contre-ion  $N_c(r)$ , représenté sur la figure 5.5 présente un point d’inflexion en fonction de la distance, à  $r = 2\sigma_{NP/c}$  ( $N(r) = 4$  à cette distance), typique d’une condensation ionique.

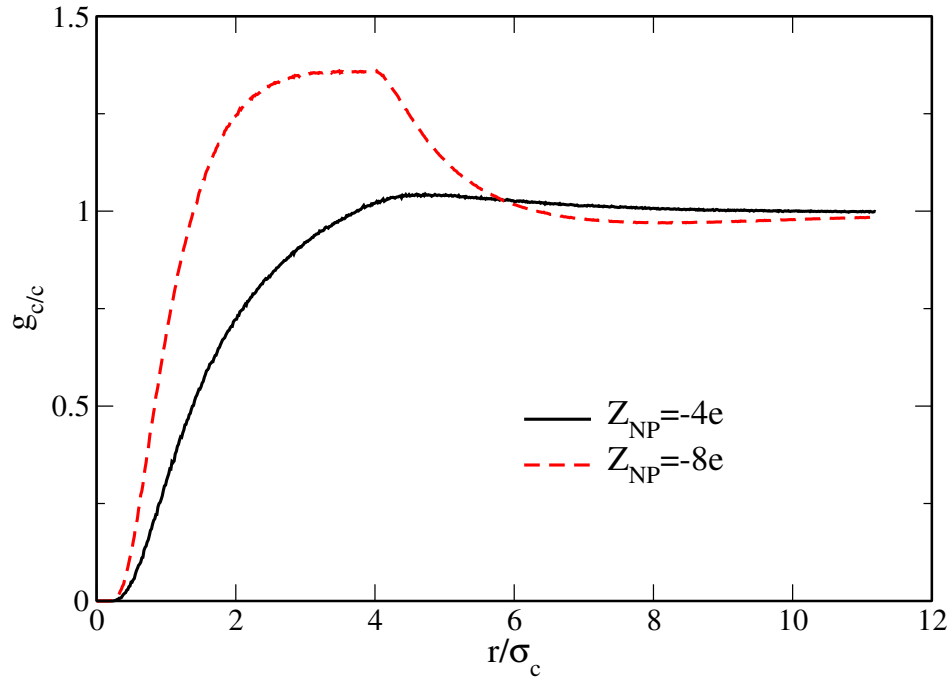


FIGURE 5.3 – Fonctions de distribution radiales entre contre-ions pour les systèmes  $Z_{NP} = -4e$  (noir) et  $Z_{NP} = -8e$  (rouge avec trait) avec une fraction volumique  $\Phi_{NP} = 0.01$ , obtenus par l’algorithme F-SRR.

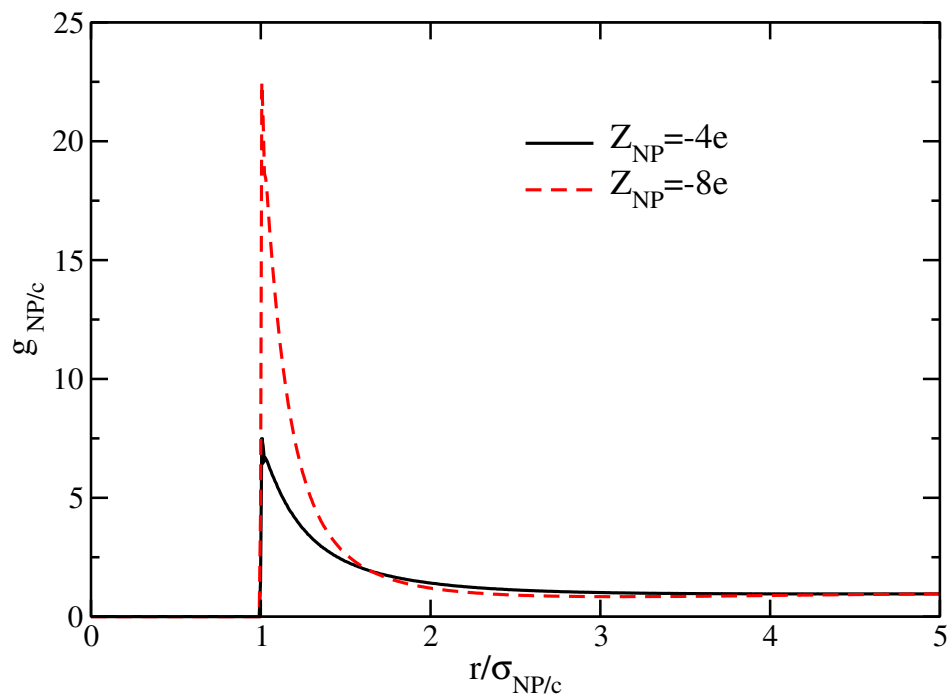


FIGURE 5.4 – Fonctions de distribution radiales entre les contre-ions et les nanoparticules pour les systèmes  $Z_{NP} = -4e$  (noir) et  $Z_{NP} = -8e$  (rouge avec trait) avec une fraction volumique  $\Phi_{NP} = 0.01$ , obtenus par l’algorithme F-SRR.



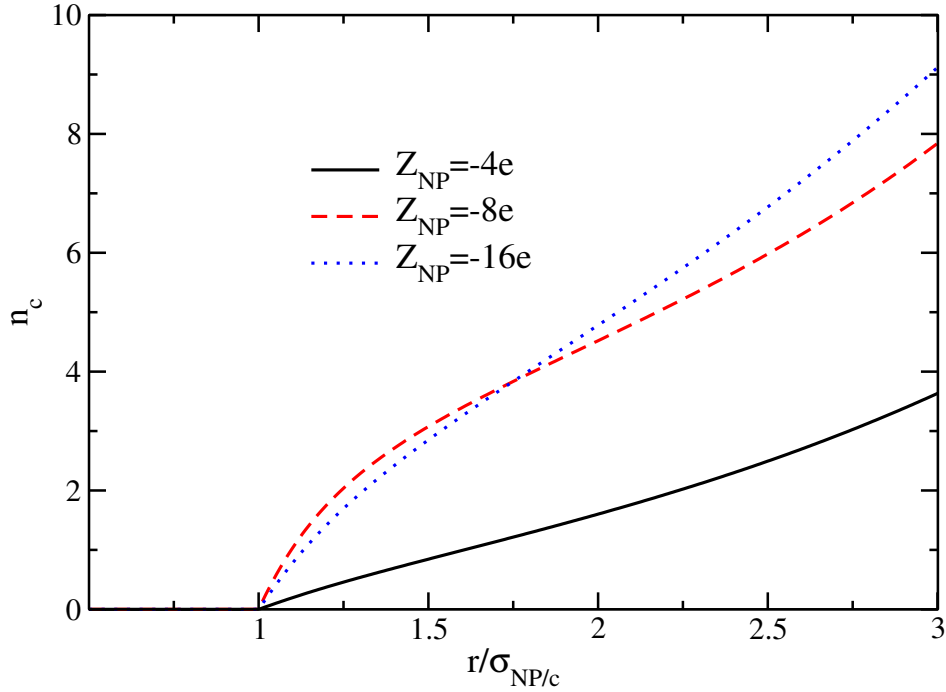


FIGURE 5.5 – Nombres de coordination pour les contre-ions en fonction de la distance

### 5.3.2 Validation de la procédure SRR pour les contre-ions

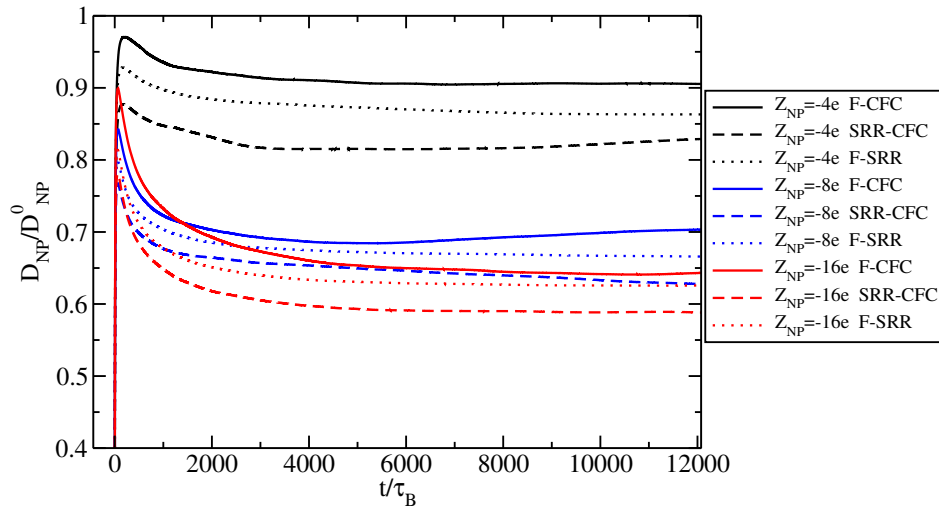


FIGURE 5.6 – Coefficient de diffusion des nanoparticules en fonction du temps pour trois systèmes différents (noir :  $Z_{NP} = -4e$ , rouge :  $Z_{NP} = -8e$  et bleu :  $Z_{NP} = -16e$ ), obtenus avec F-CFC (ligne continue), SRR-CFC (ligne avec trait), et F-SRR (ligne avec point) avec une fraction volumique  $\Phi = 0.01$ . Les coefficients de diffusion sont divisés par la valeur à dilution infinie.

Nous présentons dans les figures 5.6 et 5.7 les coefficients de diffusion des contre-ions et des nanoparticules, respectivement, en fonction du temps. Le temps est adimensionné en divisant par  $\tau_B$ , qui est le temps de relaxation brownien, à savoir le temps carac-

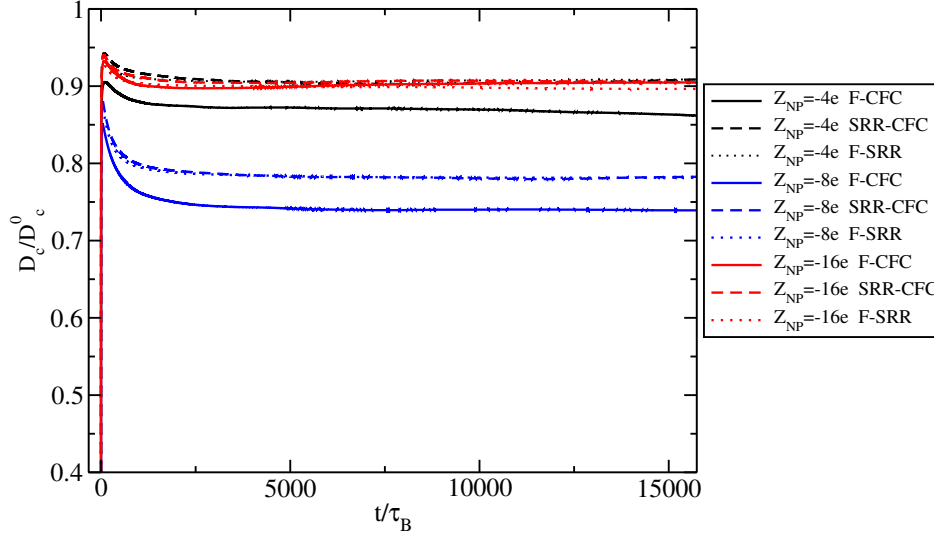


FIGURE 5.7 – Coefficient de diffusion des contre-ions en fonction du temps pour trois systèmes différents (noir :  $Z_{NP} = -4e$ , rouge :  $Z_{NP} = -8e$  et bleu :  $Z_{NP} = -16e$ ), obtenus avec F-CFC (ligne continue), SRR-CFC (ligne avec trait), et F-SRR (ligne avec pointe) avec une fraction volumique  $\Phi = 0.01$ . Les coefficients de diffusion sont divisés par la valeur à dilution infinie.

téristique sur lequel les corrélations des vitesses de nanoparticules disparaissent. Ces coefficients de diffusion ont été déduits des déplacements carrés moyens divisés par le temps. Ils sont présentés pour les trois algorithmes, F-CFC, SRR-CFC, et F-SRR, et pour les trois systèmes  $Z_{NP} = -4e$ ,  $Z_{NP} = -8e$  et  $Z_{NP} = -16e$ , pour une unique fraction volumique ( $\phi = 0.01$ ). Les coefficients de diffusion sont divisés par leur valeur à dilution infinie extrapolée à partir de simulations avec seulement quelques solutés dans la boîte de simulation.

On a besoins les valeurs de coefficient à dilution à fini  $D^0$  pour chaque méthode pour les nanoparticules et pour les contre-ions, afin de comparer le rapport  $D/D^0$  entres les différentes méthodes. Pour la méthode F-CFC,  $D_{NP}^0(\sigma_{cf} = 2.312a_0) = 0.01092472a_0^2t_0^{-1}$  (valeur obtenu avec l'équation 4.15 avec les paramètres  $A$  et  $B$  correspondant à la méthode CFC). Pour la méthode F-SRR et SRR-CFC, le couplage entre solvant et nanoparticules est toujours du type SRR, donc on a  $D_{NP}^0(\sigma_{cf} = 1.812a_0) = 0.01092473a_0^2t_0^{-1}$  (valeur obtenu avec l'équation 4.15 avec les paramètres  $A$  et  $B$  correspondant à la méthode SRR). Mais le coefficient de diffusion à dilution infinie pour les contre-ions est indépendant de la méthode choisie parce que c'est toujours le couplage collisionnel entre le solvant et les contre-ions. On a  $D_c^0 = 0.041751a_0^2t_0^{-1}$  (résultat obtenu dans le chapitre 3). On peut constater que les  $D^0$  entre la méthode CFC et SRR sont assez proches, parce qu'on a choisi  $\sigma_{cf} = 2.312a_0$  pour la méthode CFC afin d'avoir le même coefficient de diffusion à dilution infinie.

Dans tous les cas, le coefficient de diffusion est inférieur à sa valeur à dilution infinie. Ce résultat est attendu car déjà prédit par des théories de transport d'électrolyte [103, 15] et a également été obtenu avec d'autres techniques de simulation, tels que la dynamique brownienne (DB) [104, 105, 106]. Dans le cadre des théories usuelles des électrolytes, la diminution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration est supposée être due principalement au couplage électrostatique entre les solutés et leurs atmosphères ioniques, représenté par la force que l'on appelle la relaxation électrostatique. Les interactions hydrodynamiques ont également une influence sur cette quantité comme l'ont montré par exemple les simulations de dynamique brownienne [107, 108, 101, 109] : elles augmentent le coefficient de diffusion par rapport à des situations où elles sont négligées, car les couplages hydrodynamiques tendent à diminuer l'amplitude de la relaxation électrostatique.

Pour les contre-ions (Fig. 5.6), la diminution du coefficient de diffusion en raison de l'effet combiné des interactions électrostatiques et de l'hydrodynamique est modérée pour les systèmes  $Z_{NP} = -4e$  et  $Z_{NP} = -16e$ , avec une diminution d'environ 10% quelle que soit la méthode. La baisse est nettement plus prononcée pour le système  $Z_{NP} = -8e$  : c'est une signature dynamique de la condensation électrostatique des contre-ions sur les nanoparticules dans ce cas. Les contre-ions condensés se déplacent avec la nanoparticule plus grande et plus lente, ils diffusent donc plus lentement que les ions libres : en moyenne, les contre-ions sont ralentis.

Les coefficients de diffusion des contre-ions obtenus par F-SSR et SRR-CFC sont en excellent accord. Les deux méthodes diffèrent seulement dans le traitement de la dynamique des contre-ions au voisinage des nanoparticules : interactions explicites WCA dans l'algorithme SRR-CFC, et interactions de sphères dures effectives pour F-SRR. La différence entre les résultats obtenus par ces méthodes est inférieure au bruit statistique de nos calculs. Cela signifie que la description simplifiée de la dynamique des contre-ions dans le voisinage des nanoparticules avec la méthode F-SRR est adéquate. De plus, cela suggère deux choses : (i) la faible différence dans la structure des nuages ioniques observée dans les  $g(r)$  de la figure 5.1 n'a pas d'influence sur la dynamique des contre-ions, (ii) tant que les contre-ions ne peuvent pas pénétrer dans les nanoparticules, la friction provoquée par le couplage entre nanoparticules et contre-ions ne dépend pas du mécanisme par lequel les contre-ions sont exclus des nanoparticules. En outre, le couplage CC entre les contre-ions et le solvant a tendance à égaliser les vitesses des ions et des particules de solvant de telle sorte que les vitesses du solvant imposent celles des contre-ions à la surface de la nanoparticule. Le solvant évolue à travers le schéma de SRR, qui imite les conditions aux limites de non-glissement : ces conditions sont transmises aux contre-ions.

La comparaison entre F-CFC et SRR-CFC est particulièrement intéressante pour les contre-ions. Ces procédés diffèrent par le traitement du couplage nanoparticule-solvant, mais ne sont pas différents par le traitement du couplage entre les nanoparticules et les contre-ions. Les résultats montrent un effet quantitatif de la condition limite entre solvant et nanoparticule sur la friction ressentie par les contre-ions pour les deux systèmes  $Z_{NP} = -4e$  et  $Z_{NP} = -8e$ . Rappelons que le couplage solvant-ion (dans les étapes de collision) ne change pas entre les méthodes que nous testons ici. Nous interprétons cet effet comme suit : dans l'algorithme full-CFC (F-CFC), les interactions solvant-nanoparticules entraînent des conditions aux limites de glissement, ce qui signifie que les trajectoires des particules de solvant sont moins couplées à celles des nanoparticules que dans le cas de l'algorithme SRR (qui équivaut à des conditions aux limites de non-glissement). Cette différence est transmise aux contre-ions à travers le solvant. En conséquence, le couplage hydrodynamique entre les contre-ions et les nanoparticules est inférieur avec la méthode F-CFC qu'avec SRR CFC. Comme les effets hydrodynamiques réduisent les couplages électrostatiques, la friction électrostatique est plus importante en F-CFC. En d'autres termes, plus le couplage hydrodynamique est fort, plus la friction électrostatique est faible ; Moins intense est la friction, plus le coefficient de diffusion est élevé. Pour le système  $Z_{NP} = -8e$  par exemple, cette explication peut rendre compte de l'augmentation du coefficient de diffusion d'environ  $0.73 D^\circ$  avec F-CFC à  $0.78 D^\circ$  avec SRR-CFC.

L'image est moins claire pour le transport des nanoparticules (Fig. 5.7). Pour les trois systèmes, il existe des différences pour les valeurs calculées du coefficient de diffusion  $D$  en utilisant les trois méthodologies, avec le même ordre  $D(\text{F-CFC}) > D(\text{F-SRR}) > D(\text{SRR-CFC})$ . Les valeurs obtenues à partir des méthodes F-SRR et SRR-CFC ne sont pas exactement en accord pour un système donné, contrairement à ce qui a été observé pour les contre-ions, mais la différence entre les coefficients de diffusion reste relativement faible, autour de  $0.02D^\circ$ , *i.e* proche de la limite de la résolution statistique (le nombre de nanoparticules dans la boîte de simulation est beaucoup plus petite que celle des contre-ions, ce qui diminue la précision de l'évaluation de  $D$ ). En outre, le rapport des coefficients de diffusion des différents systèmes est presque le même pour les trois méthodes :  $D(Z_{NP}=-4e)/D(Z_{NP}=-16e)=0.713$  pour F-CFC ; 0.725 pour F-SRR et 0.715 pour SRR-CFC. Cette comparaison du rapport des coefficients de transport a du sens, car les quantités de transport expérimentales sont souvent obtenues à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant des systèmes de référence.

Les coefficients de transport collectifs sont plus difficiles à calculer que les coefficients de transport individuels, car ils nécessitent de plus longues trajectoires, mais ils peuvent donner des informations complémentaires. En particulier, la conductivité

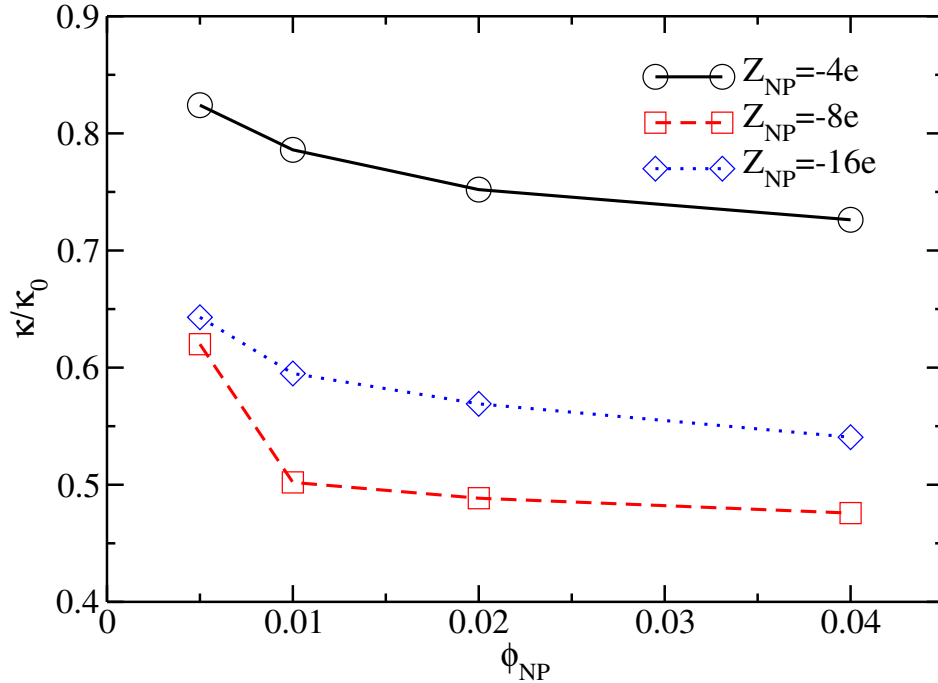


FIGURE 5.8 – Conductivité électrique calculée par les algorithmes F-SRR et SRR-CFC en fonction de la fraction volumique du soluté, pour trois systèmes différents (noir :  $Z_{NP} = -4e$ , rouge :  $Z_{NP} = -8e$ , bleu :  $Z_{NP} = -16e$ ) pour une fraction volumique  $\phi = 0.01$ .

électrique est particulièrement sensible au couplage entre les nanoparticule et leurs contre-ions, puisque dans un champ électrique, ces deux types de particules se déplacent en sens opposé par rapport au champ électrique. Les couplages hydrodynamiques réduisent fortement la capacité des particules à se déplacer avec des vitesses opposées, et ainsi diminuent considérablement la conductivité électrique du fluide. L'intégrale de la fonction d'auto-corrélation du courant électrique divisée par la conductivité électrique à dilution infinie est représentée en fonction du temps sur la figure 5.8 pour les trois systèmes, et pour les deux méthodes de couplage entre contre-ion et nanoparticules (SRR-CFC et F-SRR). La limite aux temps longs de cette intégrale est la conductivité électrique du fluide. L'accord entre les deux méthodes est à nouveau très satisfaisant.

Dans l'ensemble, les comparaisons entre les méthodes SRR-CFC et F-SRR donnent des arguments forts pour l'utilisation des règles de réflexion stochastiques pour les contre-ions. Cette méthode donne des quantités dynamiques calculées qui sont très proches de celles obtenues avec l'utilisation d'une force répulsive centrale, et elle permet d'éviter les instabilités dues à la discrétisation des trajectoires sur des paysages énergétiques très rugueux.

Enfin, l'efficacité de calcul de la méthode F-SRR est un atout majeur. La procédure de SRR pour les contre-ions au lieu d'une force de répulsion (F-SRR par rapport à SRR-

$N_{NP}$	$N_c$	$Z_{NP}$	$R_{NP}$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma_c$ [ $a_0$ ]	$\Phi_{NP}$
4	16	-4	5.25	1.292	0.005
8	32	-4	5.25	1.292	0.01
16	64	-4	5.25	1.292	0.02
32	128	-4	5.25	1.292	0.04
4	32	-8	5.25	1.292	0.005
8	64	-8	5.25	1.292	0.01
16	128	-8	5.25	1.292	0.02
32	256	-8	5.25	1.292	0.04
4	64	-16	20.25	0.335	0.005
8	128	-16	20.25	0.335	0.01
16	256	-16	20.25	0.335	0.02
32	512	-16	20.25	0.335	0.04

TABLE 5.3 – Paramètres des simulations des différents systèmes pour l’étude de l’influence de la fraction volumique sur les propriétés dynamiques par la méthode F-SRR.

CFC) nous permet de diminuer le temps de calcul par un facteur 10. Les conditions SRR appliquées à la fois au solvant et aux contre-ions nous permet de diminuer le temps de calcul par un facteur 20 par rapport à la méthode avec des forces totalement explicites (F-CFC).

## 5.4 Application : Influence de la fraction volumique sur les propriétés dynamiques

Comme nous l’avons montré précédemment, la méthodologie que nous proposons pour simuler la dynamique de nanoparticules et de leurs contre-ions en solution avec la SRD est suffisamment efficace pour calculer précisément les coefficients de transport, et est plus rapide que méthodes existent déjà. Nous présentons ici des séries de résultats de coefficients de transport en fonction de la fraction volumique en nanoparticule obtenus avec cette méthode. Plus précisément, les coefficients de diffusion des nanoparticules et des contre-ions, la mobilité électrique des nanoparticules et de la conductivité électrique de la suspension ont été calculés en utilisant la méthode SRR tant pour les contre-ions que pour les particules de solvant. Les résultats sont présentés sur les figures 5.9-5.13.

Les coefficients de diffusion des nanoparticules représentés à la figure 5.9 diminuent

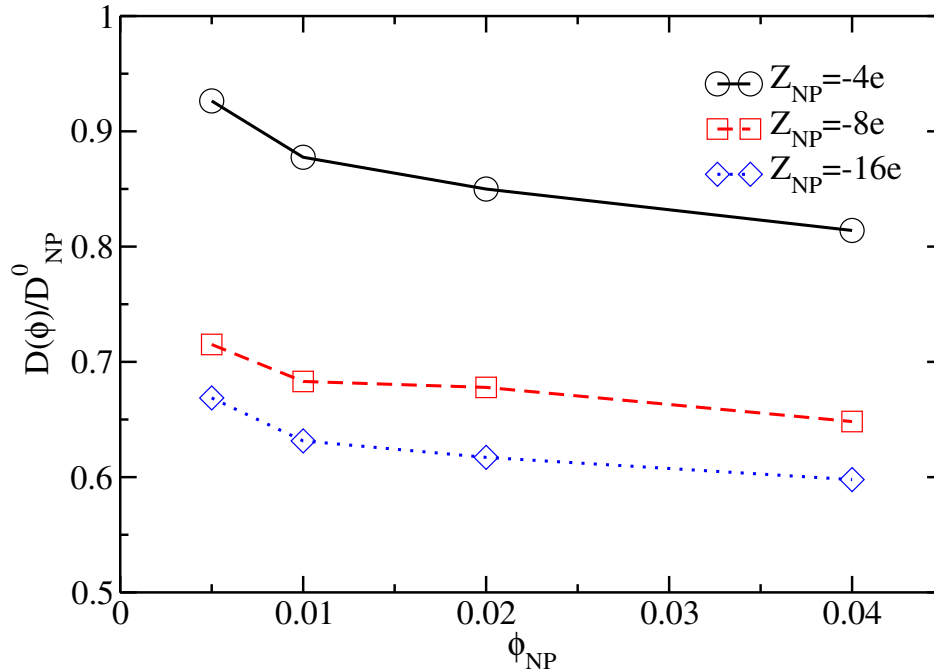


FIGURE 5.9 – Coefficient de diffusion des nanoparticules divisé par la valeur à dilution infinie calculé par l’algorithme F-SRR en fonction de la fraction volumique en nanoparticule, pour les trois familles de systèmes (ligne noire continue :  $Z_{NP} = -4e$ , tirets rouges :  $Z_{NP} = -8e$ , pointillés bleus :  $Z_{NP} = -16e$ ).

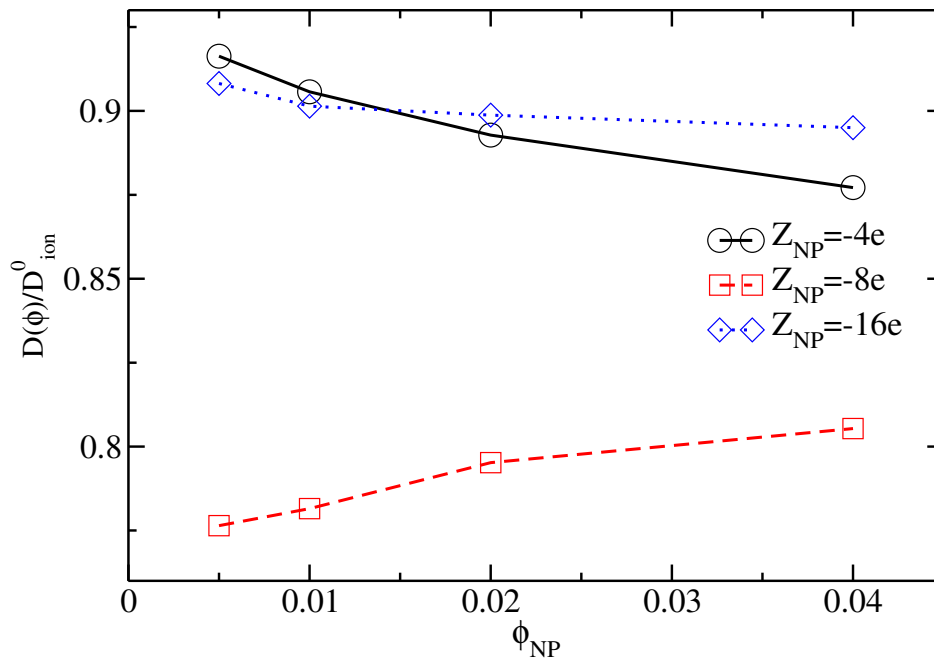


FIGURE 5.10 – Coefficient de diffusion des contre-ions divisé par la valeur à dilution infinie calculé par l’algorithme F-SRR en fonction de la fraction volumique en nanoparticule, pour les trois familles de systèmes (ligne noire continue :  $Z_{NP} = -4e$ , tirets rouges :  $Z_{NP} = -8e$ , pointillés bleus :  $Z_{NP} = -16e$ ).

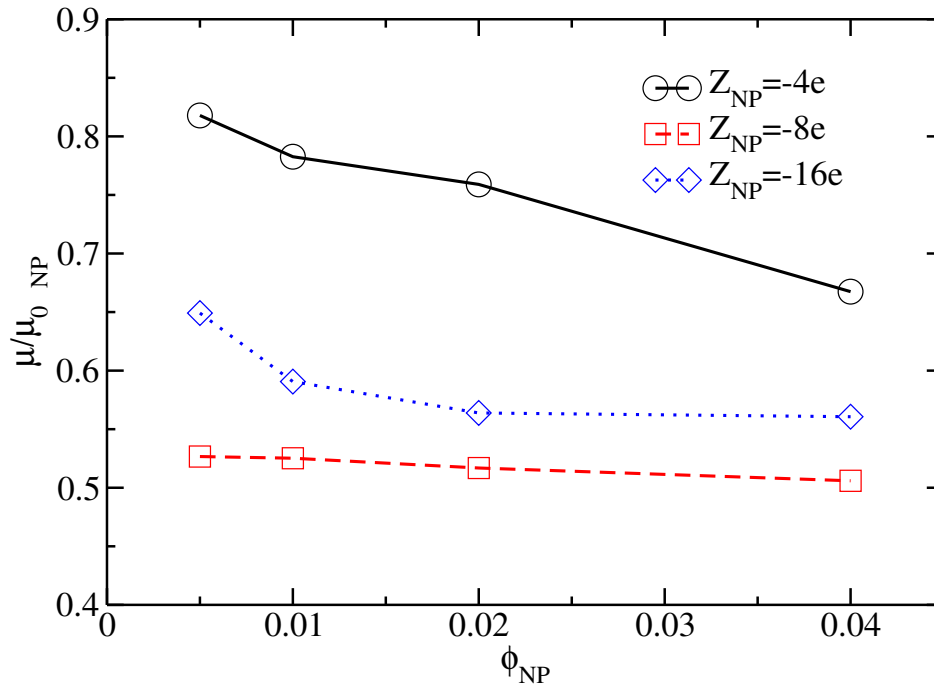


FIGURE 5.11 – Mobilité électrique des nanoparticules divisée par la valeur à dilution infinie calculé par l’algorithme F-SRR en fonction de la fraction volumique en nanoparticule, pour les trois familles de systèmes (ligne noire continue :  $Z_{NP} = -4e$ , tirets rouges :  $Z_{NP} = -8e$ , pointillés bleus :  $Z_{NP} = -16e$ ).

de façon monotone avec la fraction volumique du soluté, ce qui se comprend par une augmentation de l’effet des interactions répulsives qui ralentissent la dynamique d’ensemble. Effectivement, l’espace libre disponible pour la diffusion des particules diminue lorsque la densité augmente. Pour une fraction volumique donnée, les nanoparticules les plus rapides sont les plus petites et moins chargées (système  $Z_{NP} = -4e$ ). Le coefficient de diffusion des nanoparticules les plus chargées ( $Z_{NP} = -16e$ ) est le plus petit, même si le ratio  $Z_{NP}/\sigma_{NP}$  est le même pour ce système et pour le cas  $Z_{NP} = -4e$ . Ceci est un effet de la friction électrostatique des contre-ions : l’attraction entre les contre-ions et les nanoparticules est presque la même pour  $Z_{NP} = -4e$  et  $Z_{NP} = -16e$ , mais le nombre de contre-ions entourant les nanoparticules est beaucoup plus gros dans le cas  $Z_{NP} = -16e$ .

Quant aux contre-ions, les résultats présentés sur la figure 5.10 révèlent deux régimes différents :

- Pour les systèmes les moins couplés du point de vue des interactions électrostatiques ( $Z_{NP} = -4e$ ,  $Z_{NP} = -16e$ ), les coefficients de diffusion des contre-ions diminuent de façon monotone avec la densité de solutés.
- Au contraire, pour les systèmes contenant des ions électrostatiquement condensés ( $Z_{NP} = -8e$ ), les coefficients de diffusion des contre-ions augmentent de



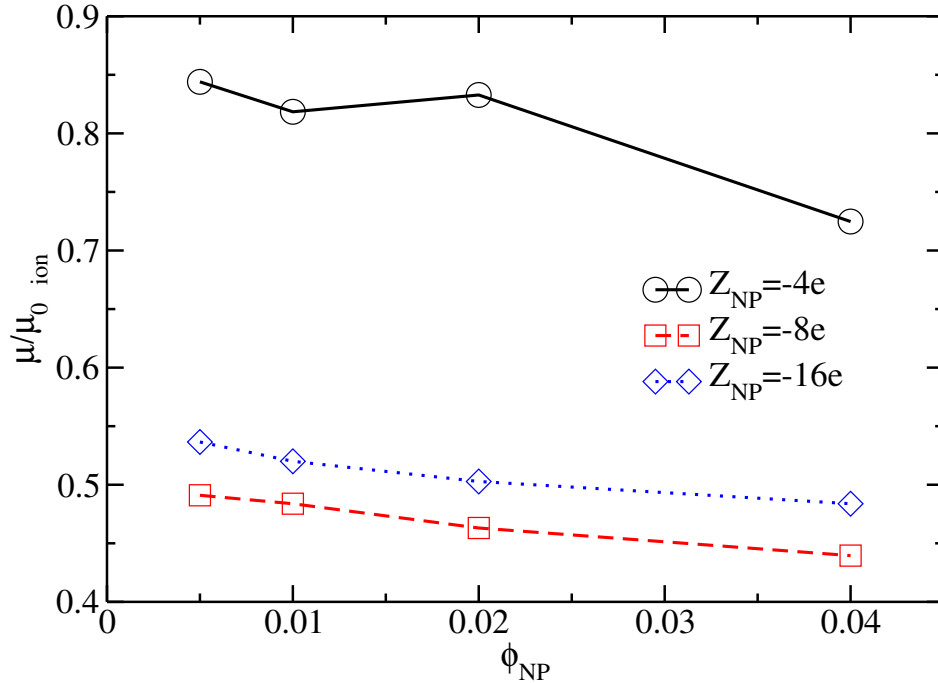


FIGURE 5.12 – Mobilité électrique des contre-ions divisée par la valeur à dilution infinie calculé par l’algorithme F-SRR en fonction de la fraction volumique en nanoparticule, pour les trois familles de systèmes (ligne noire continue :  $Z_{NP} = -4e$ , tirets rouges :  $Z_{NP} = -8e$ , pointillés bleus :  $Z_{NP} = -16e$ ).

façon monotone avec la densité en solutés. Ce résultat paradoxal est dû à un effet électrostatique : la condensation ionique des contre-ions sur les nanoparticules diminue lorsque la concentration globale du système augmente, parce que l’écrantage électrostatique augmente. Les contre-ions sont donc moins attirés par les nanoparticules et peuvent diffuser plus rapidement. Ce comportement a déjà été observé dans des systèmes proches en utilisant des simulations de dynamique brownienne sans interactions hydrodynamique [110, 111].

La conductivité électrique du fluide présentée sur la figure 5.13 diminue de façon monotone avec la densité en solutés. pour les systèmes  $Z_{NP} = -8e$ , le fait que le coefficient de diffusion des contre-ions augmente avec la concentration ne conduit pas à une augmentation de la conductivité la concentration. Cependant, la conductivité ne diminue pas de façon significative entre  $\phi = 0.02$  et  $\phi = 0.04$ . Il est à noter que l’écart par rapport à l’idéalité (cas sans interaction entre solutés) est élevé pour les systèmes  $Z_{NP} = -8e$  et  $Z_{NP} = -16e$ . C’est une information importante, car cela indique que pour de tels systèmes, l’utilisation de théories analytiques valables pour des régimes proches de l’idéalité ne serait pas pertinente. La mobilité électrique des espèce, présentée sur le figure 5.11,5.12 a un comportement proche de la conductivité électrique.

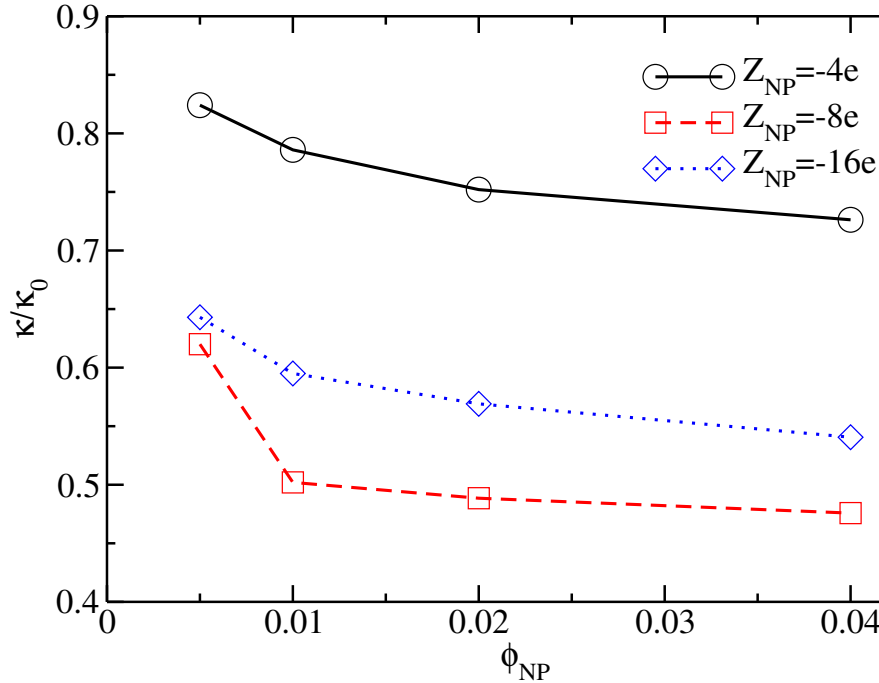


FIGURE 5.13 – Conductivité électrique de la solution divisée par la valeur à dilution infinie calculé par l’algorithme F-SRR en fonction de la fraction volumique en nanoparticule, pour les trois familles de systèmes (ligne noire continue :  $Z_{NP} = -4e$ , tirets rouges :  $Z_{NP} = -8e$ , pointillés bleus :  $Z_{NP} = -16e$ ).

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous atteignons l’objectif principal de cette thèse, qui est d’adapter les méthodes de simulation utilisant la SRD pour décrire le fluide à l’étude des propriétés dynamiques des ions dans des suspensions d’électrolytes très asymétriques en taille et en charge, ici des solutions de nanoparticules chargées avec leurs contre-ions. Alors que l’asymétrie entre les nanoparticules et les contre-ions est en principe une source de difficultés de calcul, nous avons au contraire tiré profit de cette asymétrie pour développer une méthode de simulation efficace du point de vue du temps de calcul. Nous avons choisi de coupler la dynamique des deux types de solutés, gros et petits, au solvant SRD avec une règle adaptée à leur taille respective.

Les contre-ions ont été couplés au bain de solvant lors de l’étape de collision. Il en résulte une taille hydrodynamique effective des contre-ions qui est différente de la taille réelle, mais le couplage entre le bain de solvant et les solutés est simple, le calcul efficace. De plus, la notion de rayon hydrodynamique est de toute façon peu pertinente pour les petits ions. Les nanoparticules ont été couplés aux particules de solvant soit par une force d’interaction directe, soit avec les règles de rotation stochastiques qui modélisent des conditions aux limites collantes. Les difficultés résultant du couplage

entre le solvant et les solutés ont déjà été abordées par d'autres études, mais notre travail est le premier qui combine deux systèmes de couplage différents pour deux types de solutés différents dans la même simulation. Cette règle de couplage mixte semble particulièrement adaptée pour les suspensions contenant des solutés avec des tailles différentes. Nous avons étudié des systèmes avec un rapport de taille entre 3 et 12, et cette règle de couplage mixte peut être utilisée en principe dans les simulations SRD consacrées à des suspensions de solutés de tailles différentes, dans des rapports du même ordre de grandeur que dans notre étude.

De plus, nous avons adapté la procédure de simulation pour répondre à une deuxième difficulté : les fortes interactions électrostatiques dans ce type de systèmes. Nous avons étudié ce problème en comparant deux algorithmes qui diffèrent par le traitement du couplage entre nanoparticules et contre-ions. Dans les deux cas, le traitement de l'électrostatique à longue portée est similaire, en utilisant la technique de sommation Ewald. C'est pour le calcul des interactions à courte portée que nous avons utilisé deux variantes. Dans la première méthode, les contre-ions interagissent avec la nanoparticule à travers une force répulsive centrale à courte portée. Dans la seconde méthode, les contre-ions sont réfléchis sur la surface des nanoparticules. En d'autres termes, nous avons appliqué à l'interaction contre-ions / nanoparticules les deux méthodologies usuelles de couplage nanoparticules / solvant qui permettent de représenter des conditions de glissement ou de non glissement du solvant sur la surface. Plus indirectement, nous vérifié si le schéma de couplage nanoparticule / solvant a une influence sur la dynamique des contre-ions.

Le résultat principal de cette étude est que l'utilisation des règles de réflexion pour les contre-ions à la surface des nanoparticules est très proche de ce qu'on obtient par l'utilisation d'une force centrale. En outre, les règles de réflexion sont beaucoup plus efficaces que les calculs utilisant une force explicite. Ce résultat est important car les systèmes étudiés ici se situent dans un domaine d'échelle de taille entre l'électrolyte et les colloïdes, domaine où la plupart des théories analytiques atteignent leurs limites, et où nous manquons de techniques de simulation efficaces.

Enfin nous avons présenté une série de calcul des coefficients de transport pour diverses densités. Nous ne voulons pas ici confronter nos résultats à des théories existantes car ni les théories de la dynamique des électrolytes simples, ni les théories usuelles de la dynamique des colloïdes ne peuvent s'appliquer directement à ces systèmes sans définir des quantités effectives telles que la charge effective ou le potentiel zêta. Dans le cas de la conductivité électrique, l'écart à l'idéalité atteint la moitié de la valeur idéale pour le système le plus couplé électrostatiquement. Dans ce cas, les théories analytiques du transport dans les électrolytes sont vides de sens car elles ne sont adaptées qu'avec de

---

petits écarts par rapport au comportement idéal. Pour les systèmes colloïdaux, il est généralement admis que les particules colloïdales ne contribuent pas à la conductivité. Nous rappelons au lecteur que la contribution relative de chaque espèce aux conductivités idéales sont proportionnelles à  $NDZ^2$ , où  $n$  est la densité,  $D$  est le coefficient de diffusion et  $z$  est la charge. Pour le système  $Z_{NP} = -8e$ , la contribution de la nanoparticule à la conductivité est supérieure à la contribution des contre-ions, ce qui est donc une indication selon laquelle les théories colloïdales ne sont pas adaptées non plus. La présente étude est une première étape vers une compréhension quantitative de la dynamique des nanoparticules chargées.

# Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des outils de simulation adaptés au calcul de coefficients de transport d'électrolytes très asymétriques en taille et en charge. Ces systèmes représentent des intermédiaires entre les électrolytes simples et les colloïdes stabilisés par les charges. La dynamique aux temps longs de ces systèmes intermédiaires est dominée pour l'essentiel par les interactions hydrodynamique à longue portée, mais les fluctuations thermiques jouent tout de même un rôle important. L'outil de base que nous avons choisi est la méthode de Dynamique de Rotation Stochastique, ou Stochastic Rotation Dynamics (SRD), qui fournit le champ de vitesse du solvant, couplée à une dynamique moléculaire pour les solutés. Il s'agissait alors d'adapter cette méthode à notre problème.

Nous avons été confrontés à un certain nombre de difficultés. Tout d'abord, le choix des paramètres n'est jamais trivial pour ce type de méthodologie mésoscopique. De plus, il existe dans la littérature plusieurs versions d'algorithmes pour le couplage entre le solvant et un solide. Enfin, nous avons réécrit et complété une bonne partie du code de simulation, ce qui nécessite un travail de vérification rigoureux. Nous avons donc commencé par des tests concernant la simulation du solvant pur dans un milieu poreux, afin de mieux appréhender l'hydrodynamique simulée.

Nos tests et une confrontation avec la littérature existante nous ont permis de déterminer les paramètres de la simulation les plus à même de décrire un liquide, et un régime hydrodynamique typique des suspensions colloïdales.

Réussir à obtenir des conditions aux limites de non-glissement à la surface d'un solide ou d'une particule colloïdale avec la méthode SRD n'est pas aisé. Nous avons donc comparé de nombreuses méthodes et avons montré que la méthode du rebond, ou "Bounce-Back" est une méthode fiable et efficace pour un solide fixe. Pour un solide mobile, conformément à ce qui est décrit dans la littérature [66], nous avons choisi la méthode dite SRR (Stochastic Reflection Rules).

Ces tests réalisés, nous sommes revenus au problème des suspensions. Historiquement, l'équipe de Modélisation et Expérience Multiéchelle a montré l'importance de considérer l'effet de petits ions sur la dynamique des espèces colloïdales. En particulier,

la force dite de relaxation électrostatique, due aux fluctuations du nuage ionique autour de la particule colloïdale, influence grandement les coefficients de transport comme la conductivité électrique. Il convenait donc de garder une description explicite de la dynamique des ions à l'origine de ce type de force, alors même que ces espèces ont des échelles de taille et de temps différentes de celles des particules colloïdales.

Notre idée principale a été de chercher à décrire les petits ions par la méthode de couplage solvant-soluté la plus approximative mais la plus efficace, le couplage dit collisionnel (méthode CC). Ce couplage permet de transmettre des interactions hydrodynamiques, mais décrit mal la taille hydrodynamique des espèces. Par contre, pour les espèces plus grosses, l'idée était d'utiliser un mode de couplage plus exact, reproduisant bien les conditions aux limites hydrodynamiques entre la particule colloïdale et le solvant. Cette méthode dite de couplage mixte n'avait jamais été appliquée précédemment.

Pour atteindre cet objectif, nous avons dans une première étape fait une étude plus précise de la dynamique de solutés couplés via la méthode CC. Nous avons poursuivi deux objectifs. Le premier était de pouvoir remplacer les potentiels d'interactions à courte portée par un mécanisme empêchant l'interpénétration des particules. Il s'agit d'une méthode de dynamique de boules de billards, déjà existante en dynamique moléculaire. Cette dynamique de sphères dures est plus efficace, surtout en régime dilué. Les résultats obtenus par cette méthode sont très proches des résultats obtenus en utilisant une force. Un deuxième objectif était de pouvoir diminuer la résolution de la grille SRD, c'est à dire augmenter la taille des cellules par rapport au rayon des solutés. Là encore, cette étude résulte d'une recherche d'efficacité numérique, surtout dans la perspective de mélanger ces solutés avec des solutés plus gros dans la même boîte de simulation. Là encore les résultats furent positifs surtout pour les faibles densités.

Nous nous sommes ensuite intéressés à des nanoparticules isolées dans un fluide, pour pouvoir caractériser les coefficients de diffusion à dilution infinie pour deux types de couplage, un couplage correspondant à des conditions aux limites glissantes du solvant sur le colloïde, et un couplage correspondant à une condition aux limites collantes. Nous avons obtenu la valeur de coefficient de diffusion à dilution infinie en fonction des paramètres des simulations.

Tous ces résultats nous ont permis d'aborder le cas correspondant à l'objectif principal de la thèse : étudier des systèmes contenant des ions de charges et de tailles très différentes. Nous sommes parvenus à simplifier encore davantage le mode de couplage entre particules pour avoir un algorithme à la fois plus rapide que ce qui était disponible juste à présent, et d'une grande précision, du moins par rapport aux références précédentes.

Ce travail ouvre des perspectives dans le domaine des suspensions colloïdales avec de petites particules (nanométriques). La dynamique moléculaire reste trop coûteuse pour générer des trajectoires suffisamment longues pour le calcul des coefficients de transport qui dépendent de phénomènes de couplages aux temps longs (les "long time tails" créés par l'hydrodynamique). Les théories analytiques ne peuvent être utilisées qu'en introduisant des grandeurs effectives, dont le sens physique est parfois très contestables. La notion de potentiel zêta, elle-même dépendant de la définition d'un plan de cisaillement, est très utilisée mais ne correspond pas à une réalité microscopique claire dans de nombreux cas. Disposer d'une méthode numérique faisant l'économie de la plupart des approximations utilisées dans les théories est donc souhaitable, à condition que les temps de calculs soient raisonnables. L'ensemble des efforts réalisés ici vont dans ce sens, et devront permettre à l'avenir de clarifier le lien entre trajectoires microscopiques et paramètres effectifs utilisés dans la communauté.





# Article soumise à Phys. Rev. E.

## Comparison of different coupling schemes between counterions and charged nanoparticles in multiparticle collision dynamics

Vincent Dahirel, Xudong Zhao, Marie Jardat

*Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France*

(Dated: June 20, 2016)

We applied the multiparticle collision dynamics (MPC) simulation technique to highly asymmetric electrolytes in solutions, *i.e.* charged nanoparticles and their counterions in a solvent. These systems belong to a domain of solute size which ranges between the electrolyte and the colloidal domains, where most analytical theories are expected to fail, and efficient simulation techniques are still missing. MPC is a mesoscopic simulation method which mimics hydrodynamics properties of a fluid, includes thermal fluctuations and can be coupled to a molecular dynamics of solutes. We took advantage of the size asymmetry between nanoparticles and counterions to treat the coupling between solutes and the solvent bath within the MPC method. Counterions were coupled to the solvent bath during the collision step, and nanoparticles either through a direct interaction force or with stochastic rotation rules which mimic stick boundary conditions. Moreover, we adapted the simulation procedure to address the issue of the strong electrostatic interactions between solutes of opposite charges. We show that the short-ranged repulsion between counterions and nanoparticles can be modeled by stochastic reflection rules. This new simulation scheme is very efficient from a computational point of view. We have also computed the transport coefficients for various densities. The diffusion of counterions was found in one case to increase slightly with the volume fraction of nanoparticles. The deviation of the electric conductivity from the ideal behavior (solute at infinite dilution without any direct interactions) is found to be strong.

### I. INTRODUCTION

Charged nanoparticles are ubiquitous in lots of fluids of biological, ecological or industrial interest. Some of the properties of these fluids are governed by the transport properties of the nanoparticles. Moreover, the characteristics of the nanoparticles themselves like their size or their charge is often deduced from an interpretation of their transport coefficients. For instance, widely used analytical tools in labs are zetametry<sup>1,2</sup>, which gives the zeta potential of nanoparticles from their electrical mobility, or dynamic light scattering<sup>3</sup>, which allows to measure a diffusion coefficient from which the approximate radius of the nanoparticle can be deduced. Even in dark dense media, there are ways to characterize the size of the particles by measuring other transport coefficients, such as the electroacoustic potential<sup>4,5</sup>.

Despite the interest of transport coefficients in these fluids, their theoretical prediction still remains a challenge, even in the case where interactions within the system are well understood. For example, a solution of charged globular proteins, with a radius of the protein of about one nanometer, neutralized by its counterions, can be considered as a colloidal system. But, as colloidal particles are here very small, usual colloidal theories are expected to fail<sup>6</sup>. Alternatively, this system can be handled as an highly asymmetric electrolyte, but with such an asymmetry in charge and in size between ions of opposite charge, this system is much more difficult to describe than simple electrolytes such as NaCl or CaCl<sub>2</sub> in water. Usual electrolytes theories are therefore also expected to fail<sup>7</sup>.

For these kinds of systems where typical colloidal or electrolyte theories should be used with much caution,

investigations through numerical simulations are important. Molecular Dynamics (MD) at the atomistic level is a possibility, but computing for instance the electrical conductivity of a protein solution using such a detailed modelling requires a very substantial use of computational capabilities. There are two main reasons for that. First, the electrical conductivity is a collective transport coefficient, which can be defined from the integral over time of the autocorrelation function of the total electric current within a given volume of the liquid, such as a simulation box<sup>8,9</sup>. This quantity is much more difficult to compute with a good precision than individual transport coefficients, such as the self-diffusion coefficient. Indeed, the later can be deduced from the integral over time of the autocorrelation function of individual velocities, which can be averaged out over the number of solute particles. Second, the time scale at which the integral of autocorrelation functions converges is of the order of a few nanoseconds for such systems: Getting precise values of these long time properties requires very long computed trajectories. Therefore, using alternative coarse-grained simulations is still necessary, despite the progress of computational facilities. At least the description of the solvent must be simplified, with all the care required if one wants to reduce the number of degrees of freedom explicitly described in a system.

Dynamic properties of charged species in solution are influenced by thermal fluctuations, by direct electrostatic interactions and by hydrodynamic interactions mediated by the solvent. The numerical simulation of fluids containing nanoparticles thus requires the correct modeling of all these direct and indirect interactions mediated by the solvent. When the case of charged nanoparticles is investigated, the presence of a possibly large amount of

small counter- and co-ions makes the simulation harder. For some methodologies, this difficulty lies not only in their abundance but also in their small size (compared to nanoparticles). In particular, describing solutes of different sizes requires to correctly describe hydrodynamics at different length scales. Hydrodynamic interactions are long-range, compared to the size of the solute particles. Therefore, in asymmetric systems, the size of the simulation box must be much larger than that of the biggest solute particle in order to resolve hydrodynamic interactions far from these particles. Besides this constraint, the fluid velocity field at the surface of the solute particles must also be carefully resolved, and therefore the description of hydrodynamics around smaller ions have to be carefully handled.

Moreover, another difficulty emerges due to the intensity of electrostatic interactions, for instance in situations where electrostatic condensation is expected to happen<sup>10</sup>. In most coarse-grained simulation techniques, dealing with strong interactions is avoided if possible, especially because one objective of coarse-grained simulations is to increase the time step compared to atomistic ones<sup>11</sup>. Coarse-grained simulation algorithms like Dissipative Particle Dynamics<sup>12</sup> or Brownian dynamics<sup>13-16</sup> often include a stochastic component, which is a consequence of the implicit description of the solvent. Therefore, electrostatically condensed ions are more likely to explore unstable regions of phase space with stochastic algorithms than with MD: The random component of their dynamics can lead them there. This problem disappears when the time step decreases, but otherwise it can lead to unphysical trajectories. This problem is particularly important when the stochastic component directly impacts the positions of the solutes, like in Brownian Dynamics<sup>17-19</sup>, but it is less consequential when the stochastic component impacts the velocities, like in multiparticle collision dynamics, the mesoscopic methodology chosen in this study<sup>20-22</sup>.

One possibility to go beyond the simplification of the sole solvent and to overcome the problem due to the strong interactions between the nanoparticles and their counterions is to use an effective interaction potential between nanoparticles<sup>6,23,24</sup> and to get rid of the explicit description of small ions. Nevertheless, it is well known that small ions play in some cases an important dynamical role. One can define effective dynamical quantities, such as an effective diffusion coefficient<sup>25</sup>, accounting for the effect of the removed degrees of freedom, but still for some applications the explicit description of counterions is mandatory. For instance, an effective diffusion coefficient would not account properly for the effects of counterions in non-equilibrium simulations, *e.g.* under the presence of an electric field<sup>26,27</sup>. Moreover, the computation of some collective transport coefficients, such as the electrical conductivity, or even the mutual diffusion coefficient which is measured by Dynamic Light Scattering, requires an explicit description of the counterions<sup>28,29</sup>.

In this context, our purpose in this work is to adapt

the multiparticle collision dynamics simulation (MPC) method to systems which contain charged nanoparticles and their counterions. MPC is an efficient mesoscopic simulation method to describe the dynamic properties of fluids in various regimes<sup>20-22</sup>. In this algorithm, the fluid is represented by pointlike particles that evolve in two steps. Ballistic displacements of solvent particles are followed by collision steps where solvent particles interact through a momentum exchange. As this algorithm conserves momentum and energy, it generates the correct Navier-Stokes hydrodynamics. This bath of solvent particles can be coupled to a molecular dynamics simulation of the trajectories of solute particles<sup>21,22</sup>.

Several variants of the coupling scheme between solutes and solvent exist. This part of the methodology is particularly important because, as we proceed to show, this is where the asymmetry between the nanoparticle and its counterion can be exploited to decrease the computation time. The simplest way to couple solutes with the solvent is to assume that solutes interact with the solvent only during the collision step, exchanging momentum with solvent particles<sup>20,22</sup>. In this case, no excluded volume exists for the solvent. We refer to this scheme as CC (Collisional Coupling) in what follows. The excluded volume between solutes and solvent can be taken into account via explicit repulsive forces, deriving for example from a Week-Chandler-Andersons interaction potential<sup>30</sup>. We refer to this scheme as CFC (Central Force Coupling) in what follows. The CFC coupling leads to a slip boundary condition of the solvent at the surface of the solute<sup>21</sup>. Stick boundary conditions between solutes and solvent can be mimicked thanks to stochastic reflections of the solvent at the surface of the solute<sup>31-34</sup>. We refer to this scheme as SRR (Stochastic Reflections Rules) in what follows. We have shown recently that the CFC MPC scheme compares very well with Brownian Dynamics simulations accounting for hydrodynamic interactions through the Rotne Prager hydrodynamic tensor<sup>35,36</sup>. The later methodology is known to predict well the effect of the volume fraction of the solutes on the transport coefficients<sup>16,37,38</sup>. The CC scheme is less effective in taking into account the effect of the size of solutes and therefore the influence of volume fraction on transport. However, the CC algorithm is more efficient from a computational point of view, and is a good compromise for systems for which a precise description of the hydrodynamic size is not mandatory. This is the case for small ions in water: The size difference between ions and solvent molecules is small, and the hydrodynamic size of the ion is not well defined from structural data, such as the crystallographic size or from the size of the fully hydrated ion. The description of continuous hydrodynamics around an ion is deduced from an empirical top-down strategy<sup>39</sup>. The hydrodynamic boundaries of small ions are not well defined microscopically, and the use of the collisional coupling seems justified in this case. On the other hand, this is not the case for colloidal particles with clear hydrodynamic boundaries<sup>40</sup>.

We propose here an efficient scheme based on MPC simulations to compute the dynamic properties of charged nanoparticles in solution in the presence of small counterions. We suggest to use the CC coupling scheme between the solvent and the small counterions, and either CFC or SRR coupling schemes between nanoparticles and the solvent bath. Moreover, to avoid the time consuming computation of short-range interactions between counterions and nanoparticles, and to increase the stability of the algorithm when the MD time step is increased, we propose to use SRR conditions for counterions in the vicinity of nanoparticles, using the same procedure as for the solvent. It allows us to bypass the problem of the exploration of the potential energy surface for highly attracted charged solutes. Indeed, within this algorithm, the short range repulsive interaction is replaced by an exclusion scheme resulting in effective hard core interactions. The discretization of the trajectory using finite time steps is no longer a source of instability. However, it is important to check whether this approximate scheme, which affects the dynamics of the counterions at the surface of the nanoparticle, leads to transport coefficients that are quantitatively similar to the reference scheme, where explicit interactions between counterions and nanoparticles would be used.

In what follows, we study three different systems which differ by the intensity of the electrostatic attraction between nanoparticles and counterions, with three different variants of the MPC algorithm. In every case, small ions are coupled to the solvent bath through a CC scheme. We show that the dynamic properties computed with SRR for small ions in the vicinity of nanoparticles are very close to those obtained with explicit repulsive forces, even for strong electrostatic attractions between them. Moreover, this procedure demands a computation time about twenty times shorter than the usual one for the systems investigated here. We also investigate the dynamic properties of nanoparticles and small ions with slip boundary conditions of the solvent on nanoparticles (CFC scheme), and we show that the nanoparticle/solvent boundary condition also influences the dynamics of counterions.

Section II of this paper details the simulation methods, section III describes the systems under study and contains the parameters of simulations. In section IV we compare the results obtained with the different schemes, and section V presents the application of the new simulation scheme to the study of the influence of the volume fraction on dynamic properties of solutes.

## II. SIMULATION METHODS

### A. MPC algorithm: Pure fluid

The MPC algorithm for a pure fluid is already described elsewhere<sup>20–22</sup>, and we only recall here the main lines. The fluid is described by point-like particles (the MPC fluid), whose positions and velocities evolve in two

steps. First, in the *streaming step*, the particles evolve like in molecular dynamics, through the integration of Newton's equations of motion. There is no force between the fluid particles, thus the only forces acting on the MPC fluid are due to external fields, solutes or walls. Therefore, the computation time associated with this step scales as the number  $N$  of fluid particles. This is the major advantage of the methodology. The exchange of momentum between the fluid particles occurs in a second step, the *collision step*. The simulation box is divided into cubic collision cells. For each collision cell, a randomly oriented axis is chosen. The velocity of each fluid particle relative to the velocity of the center of mass of the cell is rotated by an angle  $\alpha$  around this axis:

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t_c) = \mathbf{v}_{c.o.m}^{cell}(t) + \mathcal{R}_\alpha[\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_{c.o.m}^{cell}(t)] \quad (1)$$

where  $\mathbf{v}_i$  is the velocity of particle  $i$ ,  $\mathcal{R}_\alpha$  is the rotation matrix,  $\mathbf{v}_{c.o.m}^{cell}$  the velocity of the center of mass of the cell, and  $\delta t_c$  is the time between two collision steps. This second step locally mimics interactions between the fluid particles. The hydrodynamic properties of the fluid depend on the choice of the angle  $\alpha$ , of the mean number of fluid particles per unit cell  $\gamma$ , and on the duration  $\lambda$  of the streaming step, *i.e.* the period between two collisions.

### B. Coupling the fluid and the solutes

There are several ways to couple the MPC fluid to explicit particles embedded in this fluid. In the following, we refer to the MPC fluid as the solvent, and to the embedded particles as the solutes.

The simplest coupling scheme is to couple the solvent and solutes particles during the collision step. In this paper, we will refer to this scheme as Collisional Coupling (CC). See a description in *eg*<sup>41,42</sup>. Within this scheme, the solvent particles can enter the solute particles, and therefore the effect of the size of the solute particles on the long range hydrodynamics is not quantitatively reproduced. Nevertheless, it has been used for instance for polymers<sup>43–45</sup>, and it was shown to be successful in describing the effect of hydrodynamics on the polymer dynamics.

A second possibility is to add a central repulsive force between the solvent and the solute particles. In this case, the coupling occurs during the streaming step. In this paper, we will refer to this scheme as Central Force Coupling (CFC). In this case, the solvent is excluded from the solute, and it slips at the surface of the solute. The solute has then an explicit hydrodynamic size, which is however different from the typical hydrodynamic radius in colloidal dynamics, due to the presence of a non-hydrodynamic source of friction, the Enskog friction (for more details, see reference<sup>21</sup>). Beyond that difficulty, this scheme requires quite small integration time steps to resolve the solvent dynamics around the solute, therefore it increases substantially the computational cost. In the present paper, when this coupling mode is chosen,

we use a Weeks-Chandler-Anderson (WCA) interaction potential between the solvent and solute:

$$U_{\text{wca}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{\text{wca}} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon_{\text{wca}} & \text{if } r < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

where  $\epsilon_{\text{wca}}$  controls the intensity of the repulsion,  $\sigma$  is a size parameter, which is larger than the hydrodynamic size of the solute to avoid spurious depletion effects<sup>21</sup>. As the interaction potential is rather steep, the streaming step must be divided into smaller MD time steps, denoted by  $\Delta t$ , in order to ensure the stability of the algorithm.

A third family of methods intends to reproduce no-slip boundary conditions at the surface of the solute (or of a wall). This condition is a better representation of solutes as colloidal particles, since attractive short-ranged interactions with the solvent are expected to stick solvent molecules at the surface of the particles<sup>31,32</sup>. In the present study, we used the Stochastic Reflection Rules algorithm (SRR). The SRR for solvent particles around nanoparticles was first proposed by Inoue *et al*<sup>6</sup>. Within this scheme, when a solvent particle enters a solute particle, the time and position of the impact is computed, the solvent particle is restored to this impact point and is given a random velocity obtained through a half-plane Maxwell-Boltzmann distribution. For the remainder of the step, the solvent particle streams from the point of contact using this random velocity. The following modification of the algorithm has been proposed in ref.<sup>31</sup>. Instead of computing the exact impact time when a solvent particle enters the solute, the dynamics is reversed so that both solvent and solutes go half a step back. Then, the position of the solvent particle is replaced by the closest point at the surface of the solute. After that, a random velocity is generated, which is used to propagate the solvent particles for the remaining half time step.

We use here the implementation of the algorithm proposed by Padding *et al* and described in ref.<sup>31</sup>. The assigned position of the solvent particle at the surface of the solute particle is denoted by  $r^*$ . In order to implement the momentum exchange between the solvent particle  $i$  and the solute or nanoparticle NP, the solvent particle is assigned random normal and tangential velocities  $v_n^*$  and  $v_t^*$  respectively (relative to the velocity of the nanoparticle). The probability distribution for the scattered velocity is given by

$$P(v_n^*) = m\beta v_n \exp(-m\beta v_n^{*2}/2) \quad (3)$$

$$P(v_t^*) = \sqrt{m\beta/(2\pi)} \exp(-m\beta v_t^{*2}/2) \quad (4)$$

where  $\beta = (k_B T)^{-1}$  with  $k_B$  the Boltzmann constant,  $T$  the temperature,  $m$  the mass of a solvent particle.

After the impact of a solvent particle  $i$  with a solute particle  $j$ , the velocity of solvent particle  $i$ , denoted by

$\mathbf{v}_i$ , becomes:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t) + \boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}} \times [\mathbf{r}^* - \mathbf{R}_j(t)] + v_n^* \hat{\mathbf{e}}_n + v_t^* \hat{\mathbf{e}}_t \quad (5)$$

where  $\hat{\mathbf{e}}_n$  and  $\hat{\mathbf{e}}_t$  are the unit vector in normal and tangential directions,  $\mathbf{R}_j$  is the position vector of the solute particle  $j$ ,  $\boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}}$  is the angular velocity of the solute particle  $j$ ,  $\mathbf{V}_j^{\text{NP}}$  is the velocity of the solute particle  $j$ . The final velocity of the nanoparticle particle  $j$  encountered by a solvent particle  $i$  becomes:

$$\mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t + \Delta t) = \mathbf{V}_j^{\text{NP}}(t) + \frac{m}{M} [\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_i(t + \Delta t)] \quad (6)$$

where  $M$  is the mass of the nanoparticle  $j$ . The angular velocity of the nanoparticle is modified as well:

$$\boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}}(t + \Delta t) = \boldsymbol{\Omega}_j^{\text{NP}}(t) + \frac{m}{I} [\mathbf{r}^* - \mathbf{R}_j(t)] \times [\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_i(t + \Delta t)] \quad (7)$$

with the moment of inertia of the nanoparticle  $I = Md^2/10$  with  $d$  the diameter of the nanoparticle

Within this methodology, the question of the discretization of the equation of motion in the presence of a steep interaction potential vanishes. It is not necessary to divide the streaming step into smaller MD steps, except if the density of solutes is important. In this case, multiple reflections on the solute surface are expected to become more likely, and a good way to avoid them is to divide the streaming step.

### C. Stochastic Reflection Rules for counterions

In the case of charged colloidal systems, the issue of the discretization of the equations of motion for counterions close to the surface of the nanoparticle is even more problematical than in the case of solvent particles. As counterions are attracted by the nanoparticle, they are concentrated close to the surface. Using a short-ranged repulsive interaction potential to mimic the excluded volume of the nanoparticle renders thus the description of the dynamics of electrostatically condensed ions challenging.

In order to address this issue, we propose to apply the abovementioned Stochastic Reflection Rules to counterions in the vicinity of nanoparticles. The same algorithm is used for counterions and solvent particles when they encounter a nanoparticle. The translational and angular velocities are modified as well, following eqns. 5-7. The finite size of the counterions in the real solution is taken into account by replacing the radius of the nanoparticle in eqns.5-7 by the sum of the nanoparticle radius and that of the counterions.

In the framework of this new scheme, the only forces to be explicitly computed in the system are actually

Coulomb forces. In particular, short-range repulsive forces between counterions which would account for their finite size are not taken into account. This does not lead to unphysical situations because Coulomb interactions between counterions are repulsive. It would be more tricky to handle the case of added salt, with Coulomb attraction between ions of opposite size. We are working on this issue which will be dealt with in a forthcoming article. Finally, this method is computationally lighter than the usual one where all interactions between charged species are taken into account. Moreover, larger time steps can be used.

#### D. Summary of the different coupling schemes used

In the current study, our main effort is focused on the comparison of three algorithms adapted to the simulation of the dynamic properties of charged nanoparticles and their counterions in suspension in the framework of MPC. In all cases, nanoparticles interact with each other through Coulomb interactions and a WCA potential with parameters  $\epsilon_{NP}$  and  $\sigma_{NP}$ . Nanoparticles and their counterions interact through long-ranged Coulomb interactions, using the usual Ewald summation technique<sup>47</sup>. Direct interactions between counterions consist in Coulomb interactions, also computed thanks to an Ewald summation, and in short-ranged repulsions with parameters  $\epsilon_c$  and  $\sigma_c$  in two cases over three.

In all three cases, counterions are coupled to the solvent within the collision steps, *i.e.* we use the CC coupling scheme for these small solutes. The nanoparticles are coupled to the solvent bath either through WCA interactions (CFC algorithm) with parameters  $\epsilon_{NP/f}$  and  $\sigma_{NP/f}$ , or by using the Stochastic Reflection Rules mimicking no-slip boundary conditions (SRR algorithm). With SRR, the minimal distance of approach between the solvent and the nanoparticle is called  $\sigma_{NP/f}$ .

When nanoparticles are treated within the CFC algorithm, counterions also interact with nanoparticles through a central WCA potential, with parameters  $\epsilon_{NP/c}$  and  $\sigma_{NP/c}$ , and they interact together through a WCA potential with parameters  $\epsilon_c$  and  $\sigma_c$ . We therefore call this method F-CFC, for Full Central Force Coupling.

When SRR conditions are used for the solvent in the vicinity of nanoparticles, interactions between counterions and nanoparticles are treated in two different ways. In the first case, counterions interact with nanoparticles through a WCA potential with parameters  $\epsilon_{NP/c}$  and  $\sigma_{NP/c}$  in addition to Coulomb interactions. Counterions interact with each other through Coulomb interactions and short-ranged WCA repulsions with parameters  $\epsilon_c$  and  $\sigma_c$ . This method is called SRR-CFC, as it combines SRR for solvent/nanoparticle and CFC for counterions/nanoparticle), and differs from the F-CFC variant in the treatment of solvent/nanoparticle interactions only. In the second case, counterions interact with nanoparticles through the SRR scheme in

TABLE I: Different coupling schemes

Acronym of the method	solvent/nanoparticle interactions	counterion/nanoparticle interactions
F-CFC	Central Force	Central Force
SRR-CFC	Stochastic Reflection	Central Force
F-SRR	Stochastic Reflection	Stochastic Reflection

addition to Coulomb interactions, and interactions between counterions only consist in Coulomb interactions (no WCA potential between counterions in this case). We call this method F-SRR, for Full Stochastic Reflection Rules. Within the F-SRR variant, the minimal distance of approach between a counterion and a nanoparticle is called  $\sigma_{NP/c} = (\sigma_{NP} + \sigma_c)/2$ .

The main characteristics of the three methods are summarized in tab. I.

#### E. Computation of the transport coefficients of solutes

In order to understand the ability of the different MPC simulation techniques to be quantitatively predictive in terms of transport coefficients, we compute the self-diffusion coefficient and the electrical conductivity of the solution. These quantities can be obtained from the computation of the integrals over time of adequate correlation functions.

The self-diffusion coefficient of solutes is computed from the autocorrelation function of the velocity:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t dt' \langle (\mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t' + t_0))_{t_0} \rangle \quad (8)$$

or using the mean square displacements:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle_{t_0}}{6t} \quad (9)$$

We also define a time-dependent diffusion coefficient:

$$D(t) = \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle_{t_0}}{6t} \quad (10)$$

The electrical conductivity, which is a collective transport coefficient, is computed from the autocorrelation function of the electric current in the simulation box:

$$\chi = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\beta e^2}{3V} \int_0^t \left\langle \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_i(t_0 + t') \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_i(t_0) \right\rangle_{t_0} dt' \quad (11)$$

where  $V$  is the volume of the simulation box,  $z_i$  the valency of ion  $i$ ,  $e$  the elementary charge and  $N$  the total number of solute particles in the simulation box.

In what follows, these transport coefficients are divided by their value at infinite dilution, denoted by  $D^0$  and  $\chi^0$ , where  $\chi^0$  depends on  $D^0$  through  $\chi^0 = \frac{\beta}{V} \sum_{i=1}^N z_i^2 e^2 D_i^0$ .

### III. SYSTEMS UNDER STUDY AND PARAMETERS OF THE SIMULATIONS

In order to examine the precision and the numerical efficiency of the three abovementioned algorithms, we study several systems which differ from their asymmetry in terms of size and charge. The types of systems for which the explicit description of counterions is important from a physical point of view and stays moderate from a computational point of view include solutions of proteins, small micelles, small inorganic particles such as polyoxometallates. With these systems in mind, we chose to constrain ourselves to the study of three systems.

The diameter  $\sigma_{NP}$  of nanoparticles, which is involved in the direct interaction potential between them, and allows us to define the volume excluded to solvent particles and to counterions, takes two different values: Either 1 nm or 4 nm. The nanoparticles are surrounded by neutralizing monovalent counterions with a diameter  $\sigma_c$  equal to 0.35 nm.

When the diameter of the nanoparticle is 1 nm, its charge  $Z_{NP}$  is either  $-4e$  or  $-8e$ , with  $e$  the elementary charge. These characteristics are close to those of a system used as a standard in electrokinetic measurements, especially in electroacoustic experiments<sup>48</sup>, namely the silicotungstate polyoxoanion  $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ . We also investigate the case where the charge is equal to  $-8e$  instead of  $-4e$ , because we expect a stronger electrostatic coupling with counterions, whose dynamic properties are difficult to account for in numerical simulations.

When the diameter of the nanoparticle is 4 nm, its charge  $Z_{NP}$  is equal to  $-16e$ . The ratio  $Z_{NP}/\sigma_{NP}$  takes thus exactly the same value as for the system with  $\sigma_{NP} = 1$  nm and  $Z_{NP} = -4e$ . These characteristics are here typical of aqueous micellar systems, such as DTABr, dodecyltrimethylammonium bromide, where micelles are spheres of radius 2 nm and charge  $-16e$ , as measured by electric conductimetry<sup>29</sup>.

The three families of systems will be referred in the following using the charge of nanoparticles:  $Z_{NP} = -4e$ ,  $Z_{NP} = -8e$ , and  $Z_{NP} = -16e$ . The concentration of the suspension is evaluated through the packing fraction of nanoparticles  $\phi_{NP}$ , as it is usually done in electrokinetic theories of colloids. Theories of electrolytes usually focus in the electrolyte concentration, which here would be equal to the number of nanoparticles divided by the volume of the simulation box. It must be noticed that, at a given volume fraction  $\phi_{NP}$ , the numerical concentration of nanoparticles with  $Z_{NP} = -16e$  is  $4^3$  smaller than with  $Z_{NP} = -4e$  or  $Z_{NP} = -8e$  [CHECK]. In section

IV, the volume fraction of nanoparticles is one percent ( $\phi_{NP} = 0.01$ ). In section V, it varies between 0.005 and 0.04.

For each system, the parameters used to simulate the MPC fluid bath are:  $\alpha = 130$ ,  $\gamma = 5$ ,  $\lambda = 0.1a_0$ , where we chose the size of the cubic collision cells  $a_0$  as the unit length. The box length is the same in every case ( $L_{box} = 32a_0$ ), the volume fraction of solutes being varied by changing the number of solutes in the simulation box. The mass of nanoparticles is  $M = 150m_f$  with  $m_f$  the mass of solvent particles, and the mass of counterions is  $m_c = 10m_f$ . The repulsion parameter of the WCA interaction potential is the same in every case:  $\epsilon_{WCA} = 1 k_B T$ .  $\sigma_{NP/f}$ , which is the size parameter of the nanoparticle/solvent WCA interaction potential in F-CFC and the radius of the nanoparticle in other schemes is equal to:  $\sigma_{NP/f} = 2.31a_0$  in F-CFC and  $\sigma_{NP/f} = 1.81a_0$  in F-SRR and SRR-CFC. The diffusion coefficients at infinite dilution of solutes  $D^0$  were extrapolated from the values of the diffusion coefficients  $D$  of neutral solutes at low concentration. For the nanoparticles we obtain  $D^0 = 0.0109a_0^2/t_0$  in every case. The WCA size parameter for the nanoparticle/nanoparticle interaction is either  $\sigma_{NP} = 4.95a_0$  in F-CFC or  $\sigma_{NP} = 3.88a_0$  for the other schemes. The WCA size parameter  $\sigma_c$  for the counterion/counterion interaction is 3 times smaller than  $\sigma_{NP}$  for  $Z_{NP} = -4e$  and  $Z_{NP} = -8e$ .  $\sigma_c$  is 12 times smaller than  $\sigma_{NP}$  for  $Z_{NP} = -16e$ .

The results presented in following sections were obtained by averaging over 7 independent trajectories of duration between  $5 \cdot 10^5 t_0$  (F-CFC and SRR-CFC schemes) to  $10^7 t_0$  (F-SRR scheme).

### IV. COMPARISON OF THE DIFFERENT SIMULATION SCHEMES

#### A. Numerical efficiency

When the F-CFC algorithm is used, the time step of the simulation is  $\Delta t = 0.01 t_0$  and the time between two collision steps is  $\delta t_c = 0.1 t_0$ . In the SRR-CFC scheme, SRR rules for solvent particles in the vicinity of nanoparticles are used instead of pair interaction forces. The time step is the same as in the F-CFC scheme: It can't be increased because of the combination of short-range repulsions and strong attractive electrostatic interactions between counterions and nanoparticles. If  $\Delta t$  is too large, the discretized equation of motion of counterions deviates too much from the exact trajectory. Nevertheless, simulations with the SRR-CFC scheme are more than two times faster than with the F-CFC scheme, thanks to the SRR rules for solvent particles. The F-SRR algorithm combines two main advantages. First, the use of the SRR rules for solvent particles is more efficient than direct interactions, and second, the time step  $\Delta t$  can be increased by a factor 10. This is possible because the integration of the equations of motions of counterions does not involve

a pair interaction potential combining a short-range repulsion and a long-range attraction anymore. We have then with the F-SRR scheme:  $\Delta t = 0.1 t_0$  and  $\delta t_c = 1 t_0$ . Finally, simulations with the F-SRR scheme are found to be almost twenty times faster than with the F-CFC scheme for the systems investigated here.

### B. Radial distribution functions

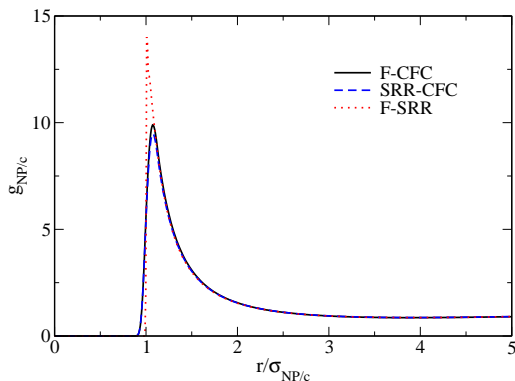


FIG. 1: Radial distribution functions between nanoparticles and counterions for the system  $Z_{NP} = -16e$  at the volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$  obtained with the SRR algorithm for counterions (dotted red, F-SRR algorithm), a WCA interaction potential between counterions and nanoparticles and SRR for the solvent (dashed blue, SRR-CFC algorithm), and full WCA interactions (plain black, F-CFC algorithm).  $\sigma_{NP/c}$  stands for the sum of counterions and nanoparticles radii:  $\sigma_{NP/c} = (\sigma_{NP} + \sigma_c)/2$ .

To validate the new scheme, where SRR is applied for counterions in the vicinity of nanoparticles (F-SRR), the first thing to check is that the spatial organization of the solution is well reproduced. In Fig. 1, we give the radial distribution functions (rdfs) between counterions and nanoparticles obtained with the three different algorithms, F-SRR, SRR-CFC and F-CFC. We obtain an excellent agreement between these methods. As expected, the rdf does not depend on the solvent/nanoparticle interaction (agreement between SRR-CFC and F-CFC). A small difference at contact appears between results obtained with the F-SRR scheme and other ones, because the interaction between counterions and nanoparticles is an effective hard-core interaction when the F-SRR scheme is used. Even if the WCA interaction potential is strongly repulsive at short range, it is not an hard-core potential. The agreement is also excellent for the rdf between counterions displayed in Fig. 2. The

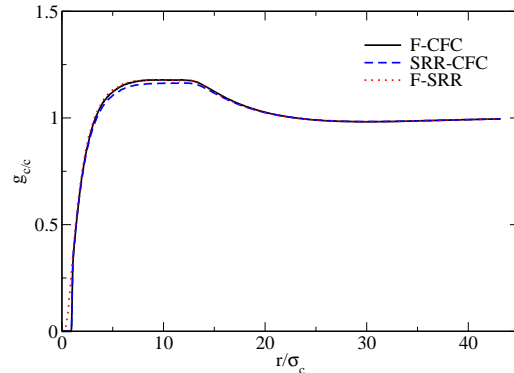


FIG. 2: Radial distribution functions between counterions for system  $Z_{NP} = -16e$  at the volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$  obtained with the SRR algorithm for counterions (dotted red, F-SRR algorithm), a WCA interaction potential between counterions and nanoparticles and SRR for the solvent (dashed blue, SRR-CFC algorithm), and full WCA interactions (plain black, F-CFC algorithm).  $\sigma_c$  stands for the WCA diameter of counterions.

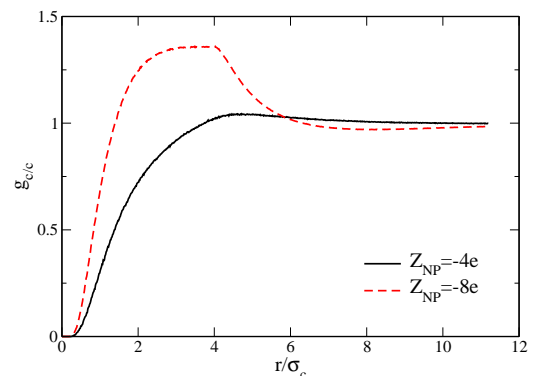


FIG. 3: Radial distribution functions between counterions for systems  $Z_{NP} = -4e$  (plain black) and  $Z_{NP} = -8e$  (dashed red) at a volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$  obtained with the F-SRR algorithm.

good prediction of structural properties by the F-SRR schemes is an argument to show that counterions are adequately thermostated by the stochastic reflections. It also suggests that the structure of the cloud of counterions around nanoparticles is not affected by artefacts

of the simulation procedure, such as multiple reflections. We double-checked this by computing the temperature using only the velocities of counterions, which confirmed their perfect thermostating.

Moreover, the study of rdfs allows us to check that the chosen systems are representative of qualitatively different regimes in term of electrostatic coupling. (i) Systems  $Z_{NP} = -4e$  and  $Z_{NP} = -16e$  show no sign of electrostatic condensation, which was checked by computing the coordination numbers for counterions as function of the distance,  $N_c(r)$ . There is no clear inflexion point of the curve  $N_c(r)$ , which would be a signature of electrostatic condensation (Bjerrum criterion<sup>10</sup>). The counterion/counterion rdfs also show that interionic correlations within the electrostatic double layer are relatively weak (see Fig. 3). (ii) Conversely, the system  $Z_{NP} = -8e$  is a good model for highly charged nanoparticles moving with electrostatically condensed counterions. First, as expected, at a given volume fraction, the peak of the rdf between counterions and nanoparticles is higher for system  $Z_{NP} = -4e$  than for system  $Z_{NP} = -8e$ , where the electrostatic interaction increases (see Fig. 4). Second, the correlation between counterions is stronger in the system  $Z_{NP} = -8e$  than for  $Z_{NP} = -4e$ , as it can be seen in Fig. 3. Third, the counterion coordination number  $N_c(r)$  (not shown here) displays an inflexion point as a function of distance, typical of ionic condensation.

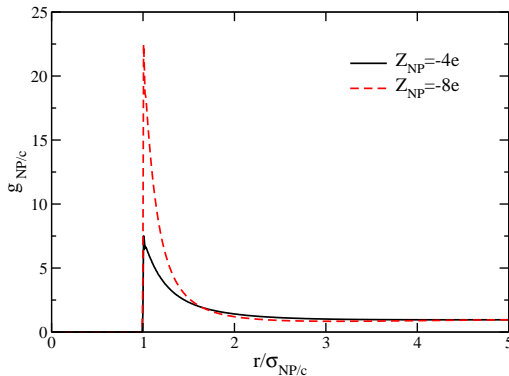


FIG. 4: Radial distribution functions between counterions and nanoparticles for systems  $Z_{NP} = -4e$  (plain black) and  $Z_{NP} = -8e$  (dashed red) at a volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$ , obtained with the F-SRR algorithm.

### C. Dynamic properties of solutes

We present in Figs. 5 and 6 the diffusion coefficients of nanoparticles and of counterions respectively, as func-

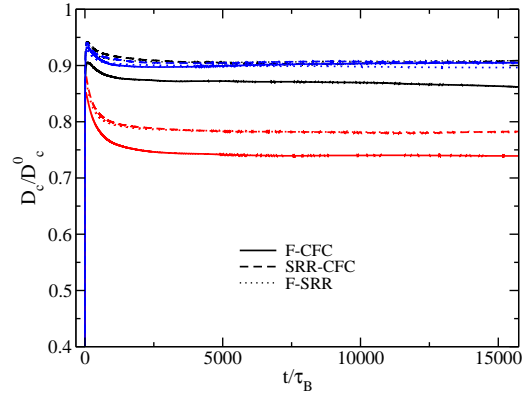


FIG. 5: Diffusion coefficient of counterions as a function of time for the three different systems (black:  $Z_{NP} = -4$ , red:  $Z_{NP} = -8$  and blue:  $Z_{NP} = -16$ ) obtained with the F-CFC (plain line), SRR-CFC (dashed line) and F-SRR (dotted line) algorithms at the volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$ .

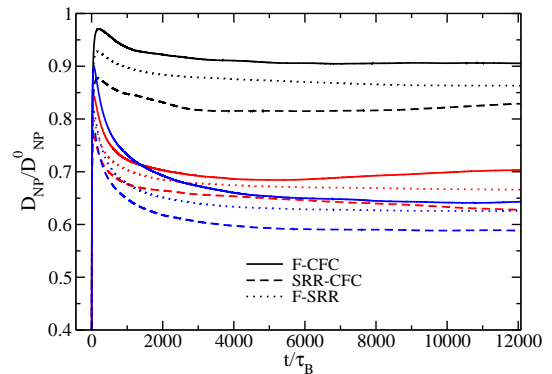


FIG. 6: Diffusion coefficient of nanoparticles as a function of time for the three different systems (black:  $Z_{NP} = -4$ , red:  $Z_{NP} = -8$  and blue:  $Z_{NP} = -16$ ) obtained with the F-CFC (plain line), SRR-CFC (dashed line) and F-SRR (dotted line) algorithms at the volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$ .

tions of time. The time is rescaled by  $\tau_B$  which is the Brownian relaxation time, i.e. the characteristic time over which the velocity correlations of nanoparticles decay. These quantities were deduced from the mean square displacements divided by time. They are presented for the three algorithms, F-CFC, SRR-CFC, and F-SRR,



and for the three systems  $Z_{NP} = -4e$ ,  $Z_{NP} = -8e$  and  $Z_{NP} = -16e$ , for a unique volume fraction ( $\phi_{NP} = 0.01$ ). The diffusion coefficients are divided by their value at infinite dilution extrapolated from simulations with only a few solutes in the simulation box.

In every case, the diffusion coefficient is smaller than its value at infinite dilution. This is expected from electrolyte transport theories<sup>39,49</sup> and was also obtained with other simulation techniques, such as Brownian Dynamics<sup>16,50,51</sup>. In the framework of usual theories of electrolytes, the decrease of the diffusion coefficient as a function of concentration is assumed to be mainly due to the electrostatic coupling between a solute and its ionic atmosphere, accounted for by the so-called electrostatic relaxation force. Hydrodynamic interactions also have an influence on this quantity as was shown for example by BD simulations<sup>29,52-54</sup>. They increase the diffusion coefficient compared to situations where they are neglected, because hydrodynamic couplings tend to decrease the amplitude of the electrostatic relaxation.

As for counterions (Fig. 5), the decrease of the diffusion coefficient due to the combined effect of electrostatic interactions and hydrodynamics is moderate for systems  $Z_{NP} = -4e$  and  $Z_{NP} = -16e$ , with a decrease of about 10 percent whatever the method. The decrease is significantly more pronounced for the system  $Z_{NP} = -8e$ : This is a dynamical signature of the electrostatic condensation of counterions on nanoparticles in this case. As condensed counterions move with the larger and slower nanoparticle, they diffuse slower than *free* ions: In average, counterions are slowed down.

The diffusion coefficients of counterions obtained by F-SSR and SRR-CFC are in excellent agreement. Both schemes only differ in the treatment of the dynamics of counterions in the vicinity of nanoparticles: Explicit WCA interactions in the SRR-CFC algorithm, and effective hard core interactions in the F-SRR one. The difference between results obtained by these methods is below the statistical noise of our calculations. First of all, this means that the simplified description of the dynamics of counterions in the vicinity of nanoparticles in the F-SRR scheme is adequate. Moreover, this suggests two things: (i) the small difference in the structure of the ionic clouds observed in the rdfs in Fig. 1 does not influence the dynamics of counterions; (ii) as long as counterions cannot penetrate the core of nanoparticles, the friction induced by the nanoparticle/counterion coupling does not depend on the mechanism by which counterions are excluded from the nanoparticles. Also, the CC coupling between counterions and solvent tends to equalize the velocities of ions and solvent molecules so that solvent velocities impose the counterion ones at the surface of the nanoparticle. The solvent evolves through the SRR scheme, which mimics no-slip boundary conditions: They are transmitted to counterions in the SRR-CFC scheme.

The comparison of F-CFC and SRR-CFC schemes is particularly interesting for counterions. These methods differ from the treatment of the nanoparticle/solvent cou-

pling but do not differ from the treatment of the nanoparticle/counterion coupling. The results show a quantitative effect of the solvent-nanoparticle boundary condition on the friction felt by counterions for both systems  $Z_{NP} = -4e$ , and  $Z_{NP} = -8e$ . We remind the reader that the solvent-counterion coupling (within the collision steps) does not change in the methodologies we are comparing here. We interpret this effect as follows: In the full CFC algorithm (F-CFC), the solvent-nanoparticle interactions result in effective slip boundary conditions, which means that the trajectories of the solvent particles are less coupled to those of the nanoparticles than in the case of the SRR algorithm (the latter models no-slip boundary conditions). This difference is transmitted to counterions through the solvent. As a result, the hydrodynamic coupling between counterions and nanoparticles is smaller within the F-CFC methodology than within the SRR-CFC one. As hydrodynamic effects reduce the electrostatic couplings, the electrostatic friction is more important with the F-CFC scheme. In other words, the stronger is the hydrodynamic coupling, the weaker is the electrostatic friction; The less intense is the friction, the higher is the diffusion coefficient. For the system  $Z_{NP} = -8e$  for instance, this explanation may account for the increase of the diffusion coefficient from about  $0.73D^\circ$  with F-CFC to  $0.78D^\circ$  with SRR-CFC.

The picture is slightly less straightforward for the transport of nanoparticles (Fig. 6). For all three systems, there are differences for the computed values of the diffusion coefficient  $D$  using the three methodologies, with the same sequence  $D(\text{F-CFC}) > D(\text{F-SRR}) > D(\text{SRR-CFC})$ . The values obtained from the F-SRR and SRR-CFC methods do not exactly agree for a given system, contrarily to what was observed for counterions, but the difference between the diffusion coefficients stays relatively small, around  $0.02D^\circ$ , *i.e.* close to the limit of statistical significance (the number of nanoparticles in the simulation box is smaller than that of counterions, which decreases the precision of the evaluation of  $D$ ). Moreover, the ratio of diffusion coefficients of the different systems is almost the same for all three methods:  $D(Z_{NP}=-4e)/D(Z_{NP}=-16e)=0.713$  for F-CFC; 0.725 for F-SRR and 0.715 for SRR-CFC. This comparison of relative transport coefficients makes sense in an analytical perspective, as experimental transport quantities are often obtained through the use of calibration curves using referent materials.

Collective transport coefficients are more difficult to compute than individual transport coefficients, as they require longer trajectories, but they can give complementary information. In particular, the electrical conductivity is particularly sensitive to the coupling between the nanoparticles and their counterions, since under an electric field, these two types of particles move in opposite direction relative to the electric field. Hydrodynamics couplings strongly reduce the ability of particles to move with opposing velocities, and thus considerably decrease the conductivity of the fluid. The integral of the auto-

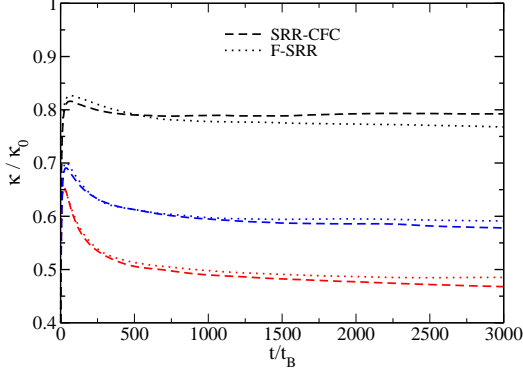


FIG. 7: Electrical conductivity of the suspension for the three different systems (black:  $Z_{NP} = -4$ , red:  $Z_{NP} = -8$  and blue:  $Z_{NP} = -16$ ) obtained with the SRR-CFC (dashed line) and F-SRR (dotted line) algorithms at the volume fraction  $\phi_{NP} = 0.01$ .

correlation function of the electric current divided by the electrical conductivity at infinite dilution is shown as a function of time in Fig. 7 for all three systems, and for the two counterion/nanoparticle coupling schemes (SRR-CFC and F-SRR). The long time limit of this integral is the electric conductivity of the fluid. The agreement between both methods is again very satisfying.

All together, the comparisons between SRR-CFC and F-SRR methods make a strong argument for the use of the Stochastic Reflection Rules for counterions. It yields computed dynamical quantities which are very close to those obtained with the use of a central repulsive force, and it enables to avoid instabilities due to the discretization of the trajectories within rapidly varying energy landscapes. Finally, as already stated before, the F-SRR scheme is more efficient from the computational point of view.

## V. APPLICATION: INFLUENCE OF THE VOLUME FRACTION ON THE DYNAMIC PROPERTIES

As we showed previously, the F-SRR proposed methodology is able to predict reliable transport coefficients for suspensions of nanoparticles and their counterions in the framework of multiparticle collision dynamics, and is faster than alternative MPC coupling schemes. We present hereafter (Figs. 8-10) series of results obtained within this methodology as a function of the volume fraction of nanoparticles  $\phi_{NP}$ .

The diffusion coefficients of nanoparticles shown in Fig.

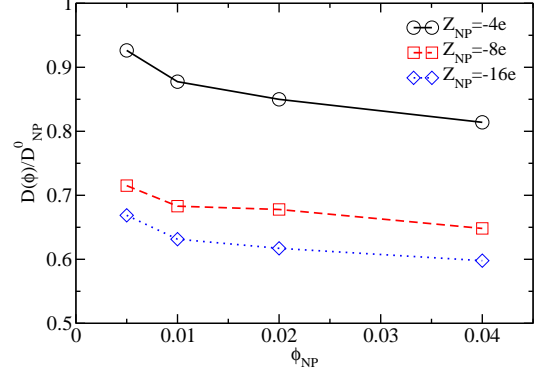


FIG. 8: Diffusion coefficient of the nanoparticles computed with the F-SRR algorithm as a function of the volume fraction of the solutes, for the three different systems (plain black:  $Z_{NP} = -4$ , dashed red:  $Z_{NP} = -8$  and dotted blue:  $Z_{NP} = -16$ ).

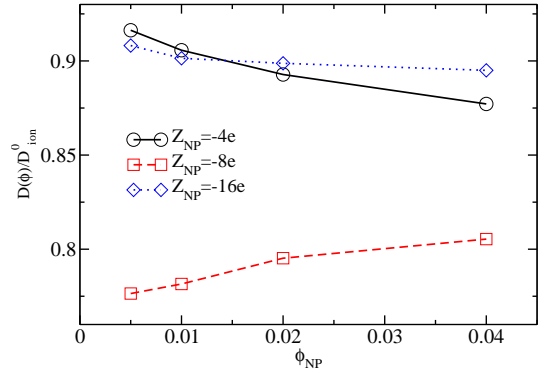


FIG. 9: Diffusion coefficient of the counterions computed with the F-SRR algorithm as a function of the volume fraction of the solutes, for the three different systems (plain black:  $Z_{NP} = -4$ , dashed red:  $Z_{NP} = -8$  and dotted blue:  $Z_{NP} = -16$ ).

8 decrease monotonically with the volume fraction of the solute, as expected from an increase of the effect of repulsive interactions that slow down the overall dynamics. Indeed, the free space available for the diffusion of the particles decreases when the density increases. For a given volume fraction, the fastest nanoparticles are the

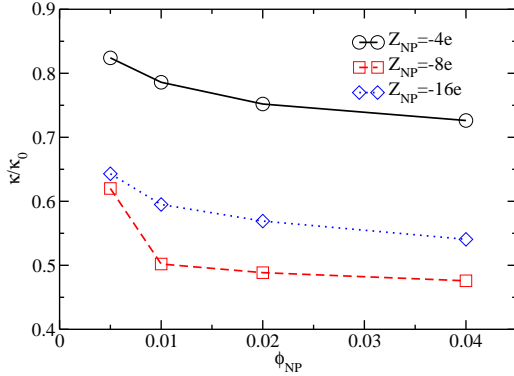


FIG. 10: Electrical conductivity of the suspension computed with the F-SRR algorithm as a function of the volume fraction of the solutes, for the three different systems (plain black:  $Z_{NP} = -4$ , dashed red:  $Z_{NP} = -8$  and dotted blue:  $Z_{NP} = -16$ ).

smallest and less charged ones (system  $Z_{NP} = -4e$ ). The diffusion coefficient of the most charged nanoparticles ( $Z_{NP} = -16e$ ) is the smallest one, even if the ratio  $Z_{NP}/\sigma_{NP}$  is the same for this system and for that with  $Z_{NP} = -4e$ . This is an effect of the electrostatic friction of counterions: The attraction between counterions and nanoparticles is almost the same for  $Z_{NP} = -4e$  and  $Z_{NP} = -16e$  but the number of counterions surrounding the nanoparticles is much larger.

As for counterions, the results displayed on Figure 9 reveal two regimes: (i) for the less electrostatically coupled systems ( $Z_{NP} = -4e, Z_{NP} = -16e$ ) the diffusion coefficients of the counterions decrease monotonically with the density in solutes; (ii) oppositely, for the systems containing electrostatically condensed ions ( $Z_{NP} = -8e$ ), the diffusion coefficients of the counterions increase monotonically with the density in solutes. This counterintuitive result is due to an electrostatic effect: The ionic condensation of counterions on nanoparticles decreases when the global concentration of the system increases, because the electrostatic screening increases. Counterions are thus less attracted to nanoparticles and can diffuse faster. This behavior has already been observed in related systems by using Brownian Dynamics simulations<sup>55,56</sup>.

The electrical conductivity of the fluid displayed in Fig. 10 decreases monotonically with the density in solutes. For the systems  $Z_{NP} = -8e$ , the fact that the diffusion coefficient of counterions increases with increasing concentration does not yield an increase of the conductivity with increasing concentration. It is noteworthy that the deviation from ideality (case without any interactions between solutes) is very high for systems  $Z_{NP} = -8e$  and

$Z_{NP} = -16e$ . The analytical theories of transport in electrolytes often rely on the calculation of corrections relative to the ideal case<sup>39</sup>. By principle, they cannot be applied for such strong deviations from ideality.

## VI. CONCLUSION

In this study, we applied the MPC simulation technique to study suspensions of highly asymmetric electrolytes, *i.e.* charged nanoparticles and their counterions in a solvent. While the asymmetry between nanoparticles and counterions is in principle a source of computational difficulty, we took advantage of it, and we chose to couple the dynamics of these two kinds of solutes to the MPC solvent with a rule adapted to their respective size.

Counterions were coupled to the MPC solvent bath during the collision step. This results in an effective hydrodynamic size of counterions which is different from their real size, but the coupling between the solvent bath and solutes is simple, computationally efficient, and rather pertinent for small ions whose hydrodynamic radius is not unambiguously defined. Nanoparticles were coupled to the solvent particles either through a direct interaction force or with stochastic rotation rules which mimic stick boundary conditions.

Difficulties arising from the coupling between the MPC solvent and solutes have already been addressed by other studies, but our work is the first one which combines two different coupling schemes for two different types of solutes in the same simulation. This mixed coupling rule seems particularly adapted for suspensions containing solutes with different sizes. We studied systems with a size ratio between solutes from 3 to 12, and this mixed coupling rule can be used in principle in MPC simulations devoted to suspensions of solutes of different sizes, within size ratios of the same order as in our study.

Moreover, we adapted the simulation procedure to address a second issue: The treatment of the strong electrostatic interactions in systems where both types of solutes have opposite charges, namely asymmetric electrolytes or nanoparticles and their counterions. We compared two different schemes to treat nanoparticles/counterions interactions. In both cases, the treatment of electrostatics at long range is similar, using the Ewald summation technique. But the short-ranged interaction potential, which is particularly difficult to sample as it combines a short-ranged repulsion (counterions must be excluded from the volume of the nanoparticle) and a strong attraction (leading to an ionic condensation in some cases). In the first method, the short-ranged repulsion is modeled by a central repulsive force (WCA interaction potential). In the second method, counterions are reflected on the surface of nanoparticles. In other words, we described the dynamics of counterions in the vicinity of nanoparticles with two different schemes similar to the two usual nanoparticle/solvent coupling methodologies (central force coupling leading to slip boundary conditions or stochastic re-

reflection rules leading to stick boundary conditions). We also investigated whether the nanoparticle/solvent coupling scheme had an influence on the dynamics of counterions.

The central result of our study is that the use of reflection rules for counterions at the surface of nanoparticles compares very well with the use of a central repulsive force. Moreover, the reflection rules are much more computationally efficient than the explicit computation of direct repulsive forces. This is an important result because the systems under study here belong to a domain of solute size which ranges between the electrolyte and the colloidal domains. Most analytical theories are expected to fail for such systems, and efficient simulation techniques are still missing. Thus, we did not intend here to confront our results to existing analytical or semi-analytical theories.

In the last section, we also presented series of calculation of transport coefficients in suspensions of nanoparticles and their counterions for various densities. In every case the diffusion coefficient of nanoparticles is found to decrease with the volume fraction. As for the counterions, their diffusion coefficient is more affected when the electrostatic coupling with the nanoparticle increases, as expected. In one case, the diffusion coefficient of counterions is found to increase with the volume fraction of nanoparticles, a counterintuitive result which was already obtained in related systems by Brownian dynamics<sup>56</sup>. In

the case of the electrical conductivity, the deviation from the ideal behavior (solutes at infinite dilution without any direct interactions) is strong: The conductivity is equal to half of its ideal value for the more electrostatically coupled system. For such systems, analytical electrolyte theories are meaningless, as they only make sense with small deviations from the ideal behavior<sup>39</sup>. Moreover, electrokinetic theories of colloidal systems, which usually relies on effective quantities such as the effective charge or the zeta potential, assume in most cases that colloidal particles do not contribute to the electrical conductivity<sup>1,2</sup>. We remind the reader that the relative contribution of each species to the ideal electric conductivity scales as  $nDz^2$ , where  $n$  is the density,  $D$  is the diffusion coefficient and  $z$  is the charge. For the system  $Z_{NP} = -8e$ , the contribution to the electrical conductivity of nanoparticles is higher than the contribution of the counterions, which is therefore an indication that colloidal theories are not adapted either.

The present study is a first step towards a more quantitative understanding of the dynamics of charged nanoparticles in solution. A complete comparison of MPC results of mixtures of charged nanoparticles and their counterions in solution, with novel extensions of electrolyte theories will be discussed in a subsequent paper.

- 
- <sup>1</sup> J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Elsevier: Amsterdam, 2005.
- <sup>2</sup> A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal and J. Lyklema, *Pure and Applied Chemistry*, 2005, **77**, 1753.
- <sup>3</sup> B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Dover, 2000.
- <sup>4</sup> H. Ohshima, *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*, Academic Press, Amsterdam, 2006.
- <sup>5</sup> R. Puset, S. Gourdin-Bertin, E. Dubois, J. Chevalet, G. Mériquet, O. Bernard, V. Dahirel, M. Jardat and D. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 11779.
- <sup>6</sup> V. Dahirel and M. Jardat, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2010, **15**, 2.
- <sup>7</sup> I. Lucas, S. Durand-Vidal, O. Bernard, V. Dahirel, E. Dubois, J. Dufrêche, S. Gourdin-Bertin, M. Jardat, G. Mériquet and G. Roger, *Mol. Phys.*, 2014, **112**, 1463.
- <sup>8</sup> R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1957, **12**, 570.
- <sup>9</sup> J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Elsevier: Amsterdam, 2006.
- <sup>10</sup> L. Belloni, *Colloids Surf., A*, 1998, **140**, 227.
- <sup>11</sup> S. Marrink, H. Risselada, S. Yefimov, D. Tieleman and A. de Vries, *JPC B*, 2007, **111**, 7812.
- <sup>12</sup> R. Groot and P. Warren, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 4423.
- <sup>13</sup> P. Turq, F. Lantelme and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 3039.
- <sup>14</sup> D. L. Ermak and J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1352.
- <sup>15</sup> D. M. Heyes, *Mol. Phys.*, 1996, **87**, 287.
- <sup>16</sup> M. Jardat, O. Bernard, P. Turq and G. R. Kneller, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7993.
- <sup>17</sup> P. J. Rossky, J. D. Doll and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 4628.
- <sup>18</sup> D. M. Heyes and A. C. Braňka, *Mol. Phys.*, 1998, **94**, 447.
- <sup>19</sup> N. Bou-Rabee and E. Vanden-Eijnden, *Commun. Pure Appl. Math.*, 2009, **63**, 655.
- <sup>20</sup> A. Malevanets and R. Kapral, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 8605–8613.
- <sup>21</sup> J. Padding and A. Louis, *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 031402.
- <sup>22</sup> G. Gompper, T. Ihle, D. Kroll and W. RG, *Advances in Polymer Science*, 2008, **221**, 1.
- <sup>23</sup> J.-P. Hansen and H. Löwen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **51**, 209.
- <sup>24</sup> A. Laganapan, M. Mouas, A. Videcoq, M. Cerbelaud, M. Bienia, P. Bowen and R. Ferrando, *J. Coll. Int. Science*, 2015, **458**, 241.
- <sup>25</sup> V. Dahirel, M. Jardat, J.-F. Dufrêche and P. Turq, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 234105.
- <sup>26</sup> I. Pagonabarraga, B. Rotenberg and D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 9566–9580.
- <sup>27</sup> B. Rotenberg and I. Pagonabarraga, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 827–842.
- <sup>28</sup> M. Jardat, V. Dahirel, S. Durand-Vidal, I. Lucas, O. Bernard and P. Turq, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 3667.
- <sup>29</sup> V. Dahirel, B. Ancian, M. Jardat, G. Mériquet, P. Turq and O. Lequin, *Soft Matter*, 2010, **6**, 517.
- <sup>30</sup> J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 5237–5247.

- <sup>31</sup> H. L. J. T. Padding, A. Wysocki and A. A. Louis, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, S3393.
- <sup>32</sup> J. K. Whitmer and E. Luijten, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, **22**, 104106.
- <sup>33</sup> A. Wysocki, C. P. Royall, R. G. Winkler, G. Gompper, H. Tanaka, A. van Blaaderen and H. Löwen, *Faraday Discussions*, 2010, **144**, 245.
- <sup>34</sup> I. O. Götze and G. Gompper, *Phys. Rev. E*, 2011, **84**, 031404.
- <sup>35</sup> J. Rotne and S. Prager, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 4831.
- <sup>36</sup> G. Batôt, V. Dahirel, G. Mériguet, A. A. Louis and M. Jardat, *Phys. Rev. E*, 2013, **88**, 043304.
- <sup>37</sup> M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq and G. Kneller, *J. Mol. Liq.*, 2000, **85**, 45 – 55.
- <sup>38</sup> T. Yamaguchi, T. Akatsuka and S. Koda, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 244506.
- <sup>39</sup> J.-F. Dufrière O. Bernard S. Durand-Vidal P. Turq, *J. Phys.Chem. B*, 2005, **109**, 9873.
- <sup>40</sup> A. Botan, V. Marry, B. Rotenberg, P. Turq and B. Noetinger, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 978–985.
- <sup>41</sup> G. Gompper, T. Ihle, D. Kroll and R. Winkler, in *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences III*, ed. C. Holm and K. Kremer, Springer Berlin Heidelberg, 2009, vol. 221, pp. 1–87.
- <sup>42</sup> R. M. M. K, W. R. G and G. G, *Phys. Rev. E*, 2005, **72**, 016701.
- <sup>43</sup> S. Frank and R. G. Winkler, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 234905.
- <sup>44</sup> L. Jiang, N. Watari and R. G. Larson, *Journal of Rheology*, 2013, **57**, 1177.
- <sup>45</sup> C.-C. Huang, G. Gompper and R. G. Winkler, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 144902.
- <sup>46</sup> Y. Inoue, Y. Chen and H. Ohashi, *Journal of Statistical Physics*, 2002, **107**, 85–100.
- <sup>47</sup> D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*, Academic Press, 2002.
- <sup>48</sup> H. Hodne and J. K. Beattie, *Langmuir*, 2001, **17**, 3044–3046.
- <sup>49</sup> L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2689.
- <sup>50</sup> F. O. Raineri, M. D. Wood and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 649.
- <sup>51</sup> M. D. Wood and H. L. Friedman, *Zeit. Phys. Chem. N. F.*, 1987, **155**, 121.
- <sup>52</sup> M. Jardat, T. Cartailleur and P. Turq, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 1066.
- <sup>53</sup> M. Jardat, S. Durand-Vidal, N. da Mota and P. Turq, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 6268.
- <sup>54</sup> V. Dahirel, M. Jardat, J. F. Dufrière and P. Turq, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 234105.
- <sup>55</sup> M. Jardat, B. Hribar-Lee and V. Vlachy, *Soft Matter*, 2012, **8**, 954.
- <sup>56</sup> M. Jardat, B. Hribar-Lee, V. Dahirel and V. Vlachy, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 114507.



# Bibliographie

- [1] J. N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces : Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.
- [2] L. S. HIRST. *Fundamentals of Soft Matter Science*. Taylor & Francis, 2012.
- [3] R. W. O'BRIEN. « Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles ». *Journal of Fluid Mechanics* 190 (1988), p. 71–86.
- [4] T. YAMAGUCHI, T. MATSUOKA et S. KODA. « The statistical mechanics of the electro-acoustic effects of liquids ». *The Journal of Chemical Physics* 119.8 (2003), p. 4437.
- [5] A. V. DELGADO et al. « Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena ». *Journal of Colloid and Interface Science* 309.2 (2007), p. 194–224.
- [6] J. LYKLEMA. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Elsevier : Amsterdam, 2005.
- [7] R. A. ROBINSON et R. H. STOKES. *Electrolyte Solutions : Second Revised Edition*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, Incorporated, 2012.
- [8] J. BARTHEL et al. « Calibration of conductance cells at various temperatures ». *Journal of solution chemistry* 9.3 (1980), p. 209–219.
- [9] O. BERNARD, P. TURQ et L. BLUM. « Electrophoretic mobility in polyelectrolyte solutions ». *The Journal of Physical Chemistry* 95.23 (1991), p. 9508–9513.
- [10] O. BERNARD et al. « Conductance in electrolyte solutions using the mean spherical approximation ». *The Journal of Physical Chemistry* 96.9 (1992), p. 3833–3840.
- [11] O. BERNARD et al. « Self-diffusion in electrolyte solutions using the mean spherical approximation ». *The Journal of Physical Chemistry* 96.1 (1992), p. 398–403.
- [12] S. D. VIDAL et al. « Acoustophoresis revisited. 1. Electrolyte solutions ». *The Journal of physical chemistry* 99.17 (1995), p. 6733–6738.

- [13] S. DURAND-VIDAL, P. TURQ et O. BERNARD. « Model for the conductivity of ionic mixtures within the mean spherical approximation. 1. Three simple ionic species ». *The Journal of physical chemistry* 100.43 (1996), p. 17345–17350.
- [14] S. DURAND-VIDAL et al. « Model for the conductivity of ionic mixtures in the mean spherical approximation. 2. Surfactant solutions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 101.9 (1997), p. 1713–1717.
- [15] J.-F. DUFRÊCHE O. BERNARD S. DURAND-VIDAL P. TURQ. « Analytical Theories of Transport in Concentrated Electrolyte Solutions from the MSA ». *J. Phys.Chem. B* 109 (2005), p. 9873.
- [16] R. PUSSET et al. « Nonideal effects in electroacoustics of solutions of charged particles : combined experimental and theoretical analysis from simple electrolytes to small nanoparticles ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.17 (2015), p. 11779–11789.
- [17] S. GOURDIN-BERTIN et al. « Onsager’s reciprocal relations in electrolyte solutions. II. Effect of ionic interactions on electroacoustics. » *The Journal of chemical physics* 143.6 (2015), p. 064709.
- [18] S. GOURDIN-BERTIN et al. « Onsager’s reciprocal relations in electrolyte solutions. I. Sedimentation and electroacoustics ». *Journal of Chemical Physics* 143.6 (2015), p. –8.
- [19] R. M. FUOSS et L. ONSAGER. « Conductance of unassociated electrolytes ». *The Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), p. 668.
- [20] D. L. ERMAK. « A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties ». *J. Chem. Phys.* 62 (1975), p. 4189–4196.
- [21] P. TURQ, F. LANTELME et H. L. FRIEDMAN. « Brownian dynamics : Its application to ionic solutions ». *J. of Chem. Phys.* 66 (1977), p. 3039–3044.
- [22] B. U. FELDERHOF. « Hydrodynamic interaction between two spheres ». *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 89.2 (1977), p. 373–384.
- [23] A. J. C. LADD. « Hydrodynamic transport coefficients of random dispersions of hard spheres ». *J. Chem. Phys.* 93 (1990), p. 3484–3494.
- [24] B. CICHOCKI et al. « Friction and mobility for colloidal spheres in Stokes flow near a boundary : The multipole method and applications ». *J. Chem. Phys.* 112 (2000), p. 2548–2561.



- [25] J. P. HERNANDEZ-ORTIZ, J. J. de PABLO et M. D. GRAHAM. « Fast Computation of Many-Particle Hydrodynamic and Electrostatic Interactions in a Confined Geometry ». *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), p. 140602.
- [26] M. REX et H. LÖWEN. « Influence of hydrodynamic interactions on lane formation in oppositely charged driven colloids ». *The European Physical Journal E* 26.1-2 (2008), p. 143–150.
- [27] B. DUENWEG et A. J. C. LADD. « Lattice Boltzmann Simulations of Soft Matter Systems ». *Adv. Pol. Sc.* 221 (2009), p. 89–166.
- [28] J. ZHANG. « Lattice Boltzmann method for microfluidics : models and applications ». *Microfluidics and Nanofluidics* 10.1 (2011), p. 1–28.
- [29] P. J. HOOGERBRUGGE et J. M. V. A. KOELMAN. « Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics ». *Europhys. Lett.* 19 (1992), p. 155.
- [30] J. M. V. A. KOELMAN et P. J. HOOGERBRUGGE. « Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear ». *Europhys. Lett.* 21 (1993), p. 363.
- [31] P. ESPAÑOL et P. WARREN. « Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics ». *Europhys. Lett.* 30 (1995), p. 191.
- [32] A. MALEVANETS et R. KAPRAL. « Mesoscopic model for solvent dynamics ». *The Journal of Chemical Physics* 110.17 (1999), p. 8605.
- [33] A. MALEVANETS et J. M. YEOMANS. « Dynamics of short polymer chains in solution ». *Europhysics Letters (EPL)* 52.2 (2000), p. 231–237.
- [34] M. HECHT et al. « Simulation of claylike colloids ». *Physical Review E* 72.1 (juil. 2005), p. 011408.
- [35] S. FRANK et R. G. WINKLER. « Polyelectrolyte electrophoresis : Field effects and hydrodynamic interactions ». *EPL (Europhysics Letters)* 83.August (2008), p. 38004.
- [36] S. FRANK et R. G. WINKLER. « Mesoscale hydrodynamic simulation of short polyelectrolytes in electric fields ». *Journal of Chemical Physics* 131.23 (2009).
- [37] A. V. STRAUBE et al. « Pattern formation in colloidal explosions ». *Europhys. Lett.* 94 (2011), p. 48008.
- [38] A. NIKOUBASHMAN, C. N. LIKOS et G. KAHL. « Computer simulations of colloidal particles under flow in microfluidic channels ». *Soft Matter* 9.9 (2013), p. 2603.

- [39] L. JIANG, N. WATARI et R. G. LARSON. « How accurate are stochastic rotation dynamics simulations of polymer dynamics? » *Journal of Rheology* 58 (2014), p. 563–563.
- [40] C. HEMELRIJK et al. « The increased efficiency of fish swimming in a school ». *Fish and Fisheries* (2014), p. 511–521.
- [41] E. WESTPHAL et al. « Multiparticle collision dynamics : GPU accelerated particle-based mesoscale hydrodynamic simulations ». *Computer Physics Communications* 185.2 (2014), p. 495–503.
- [42] S. P. SINGH et al. « Hydrodynamic correlations and diffusion coefficient of star polymers in solution. » *The Journal of chemical physics* 141.8 (2014), p. 084901.
- [43] G. BATÔT. « Modélisation mésoscopique des propriétés dynamiques d’espèces chargées en solution et en milieu confiné ». Thèse de doct. Paris 6, 2013.
- [44] M. K. PETERSEN et al. « Mesoscale hydrodynamics via stochastic rotation dynamics : comparison with Lennard-Jones fluid. » *The Journal of chemical physics* 132.17 (mai 2010), p. 174106.
- [45] T. IHLE et D. M. KROLL. *Stochastic rotation dynamics : a Galilean-invariant mesoscopic model for fluid flow*. Mar. 2001.
- [46] C. ECHEVERRIA et al. « A mesoscopic model for binary fluids » (2016), p. 1–8.
- [47] E. GUYON, J. P. HULIN et L. PETIT. *Hydrodynamique physique*. Savoirs actuels. EDP Sciences, 2001.
- [48] T. HILLER, M. SANCHEZ DE LA LAMA et M. BRINKMANN. « Stochastic Rotation Dynamics simulations of wetting multi-phase flows ». *Journal of Computational Physics* 315 (2016), p. 554–576.
- [49] N. KIKUCHI et C. POOLEY. « Transport coefficients of a mesoscopic fluid dynamics model ». *The Journal of chemical ...* (2003).
- [50] T. IHLE, E. TÜZEL et D. M. KROLL. « Equilibrium calculation of transport coefficients for a fluid-particle model ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 72.4 (2005), p. 1–19.
- [51] M. RIPOLL et al. « Dynamic regimes of fluids simulated by multiparticle-collision dynamics ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 72.1 (2005), p. 1–14.
- [52] R. F. PROBSTEIN et H. BRENNER. *Physicochemical Hydrodynamics : An Introduction*. Butterworths series in chemical engineering. Elsevier Science, 2013.

- [53] J. PADDING et a. LOUIS. « Hydrodynamic interactions and Brownian forces in colloidal suspensions : Coarse-graining over time and length scales ». *Physical Review E* 74.3 (sept. 2006), p. 031402.
- [54] P. TABELING et S. CHEN. *Introduction to Microfluidics*. OUP Oxford, 2010.
- [55] J. K. WHITMER et E. LUIJTEN. « Fluid-solid boundary conditions for multiparticle collision dynamics. » *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 22.10 (mar. 2010), p. 104106.
- [56] S. GRANICK, Y. ZHU et H. LEE. « Slippery questions about complex fluids flowing past solids ». *Nature Materials* 2.4 (2003), p. 221–227.
- [57] A. BOTAN et al. « Hydrodynamics in clay nanopores ». *Journal of Physical Chemistry C* 115.32 (2011), p. 16109–16115.
- [58] J. A. FAY. *Introduction to Fluid Mechanics*. MIT Press, 1994.
- [59] M. FAUSTINI et al. « Bottom-up approach toward titanosilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications ». *Chemistry of Materials* 22.20 (2010), p. 5687–5694.
- [60] D. R. CERATTI et al. « Stochastic rotation dynamics simulation of electro-osmosis ». *Molecular Physics* 113.17-18 (2015), p. 2476–2486.
- [61] S. K. BEDKIHAL. « Simulations of steady flows through cylindrical geometries with and without local constrictions by multiparticle collision dynamics ». Thèse de doct. Masters Thesis, Biomedical Physics, Ryerson University, 2010.
- [62] a. LAMURA et G. GOMPPER. « Numerical study of the flow around a cylinder using multi-particle collision dynamics. » *The European physical journal. E, Soft matter* 9.5 (déc. 2002), p. 477–85.
- [63] S. BEDKIHAL, J. C. KUMARADAS et K. ROHLF. « Steady flow through a constricted cylinder by multiparticle collision dynamics. » *Biomechanics and modeling in mechanobiology* 12.5 (oct. 2013), p. 929–39.
- [64] A. NIKOUBASHMAN et C. N. LIKOS. « Branched Polymers under Shear ». *Macromolecules* 43.3 (fév. 2010), p. 1610–1620.
- [65] A. NIKOUBASHMAN et C. N. LIKOS. « Flow-induced polymer translocation through narrow and patterned channels. » *The Journal of chemical physics* 133.7 (août 2010), p. 074901.
- [66] Y. INOUE, Y. CHEN et H. OHASHI. « Development of a simulation model for solid objects suspended in a fluctuating fluid ». *Journal of statistical physics* 107.1-2 (2002), p. 85–100.

- [67] J. T. PADDING et al. « Stick boundary conditions and rotational velocity auto-correlation functions for colloidal particles in a coarse-grained representation of the solvent ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 17.45 (nov. 2005), S3393–S3399.
- [68] T. IHLE et D. M. KROLL. « Stochastic rotation dynamics. I. Formalism, Galilean invariance, and Green-Kubo relations. » *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 67.6 Pt 2 (juil. 2003), p. 066705.
- [69] A. LAMURA et al. « Multi-particle collision dynamics : Flow around a circular and a square cylinder ». *EPL (Europhysics Letters)* 56.3 (2001), p. 319.
- [70] I. GÖTZE, H. NOGUCHI et G. GOMPPER. « Relevance of angular momentum conservation in mesoscale hydrodynamics simulations ». *Physical Review E* 76.4 (oct. 2007), p. 046705.
- [71] J. ELGETI. « Sperm and cilia dynamics ». Thèse de doct. Universität zu Köln, 2006.
- [72] C. C. HUANG et al. « Thermostat for nonequilibrium multiparticle-collision-dynamics simulations ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 91.1 (2015).
- [73] C. C. HUANG et al. « Cell-level canonical sampling by velocity scaling for multiparticle collision dynamics simulations ». *Journal of Computational Physics* 229.1 (2010), p. 168–177.
- [74] G. GOMPPER et al. « Multi-Particle Collision Dynamics : A Particle-Based Mesoscale Simulation Approach to the Hydrodynamics of Complex Fluids ». *Adv. Polym. Sci.* 221 (2008), p. 1–87.
- [75] G. BUSSI, D. DONADIO et M. PARRINELLO. « Canonical sampling through velocity-rescaling ». *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007).
- [76] K. W. LEE et M. G. MAZZA. « Stochastic rotation dynamics for nematic liquid crystals ». *Journal of Chemical Physics* 142.16 (2015).
- [77] T. ZHAO et al. « Assessment of mesoscopic particle-based methods in microfluidic geometries ». *The Journal of Chemical Physics* 139.8 (2013), p. 084109.
- [78] E. TÜZEL, T. IHLE et D. M. KROLL. « Dynamic correlations in stochastic rotation dynamics ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 74.5 (2006), p. 1–33.

- [79] E. ALLAHYAROV et G. GOMPPER. « Mesoscopic solvent simulations : Multiparticle-collision dynamics of three-dimensional flows ». *Physical Review E* 66.3 (sept. 2002), p. 036702.
- [80] S. POBLETE et al. « Hydrodynamics of discrete-particle models of spherical colloids : A multiparticle collision dynamics simulation study ». *Physical Review E* 90.3 (2014), p. 1–13.
- [81] D. FRENKEL et B. SMIT. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Computational science series. Elsevier Science, 2001.
- [82] F. MÜLLER-PLATHE. « Coarse-graining in polymer simulation : from the atomistic to the mesoscopic scale and back ». *ChemPhysChem* 3.9 (2002), p. 754–769.
- [83] P. VIOT. « Simulation numérique en physique statistique » (2006).
- [84] V. DAHIREL, X. ZHAO et M. JARDAT. « Comparaison of different coupling schemes between counterions and charged nanoparticles in multiparticle collision dynamics » (2016).
- [85] K. C. GRASS. « Towards realistic modelling of free-solution electrophoresis : a case study on charged macromolecules ». Thèse de doct. PhD thesis, Goethe-Universität Frankfurt, 2009.
- [86] I. C. YEH et G. HUMMER. « System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions ». *Journal of Physical Chemistry B* 108.40 (2004), p. 15873–15879.
- [87] A. J. C. LADD, R. KEKRE et J. E. BUTLER. « Comparison of the static and dynamic properties of a semiflexible polymer using lattice Boltzmann and Brownian-dynamics simulations ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 80.3 (2009), p. 1–10.
- [88] A. BOTAN, V. MARRY et B. ROTENBERG. « Diffusion in bulk liquids : finite-size effects in anisotropic systems ». *Molecular Physics* 113.17-18 (2015), p. 2674–2679.
- [89] G. BATÔT et al. « Dynamics of solutes with hydrodynamic interactions : Comparison between Brownian dynamics and stochastic rotation dynamics simulations ». *Physical Review E* 88.4 (oct. 2013), p. 043304.
- [90] M. ALLEN, D. FRENKEL et J. TALBOT. « Molecular dynamics simulation using hard particles ». *Computer Physics Reports* 9 (1989), p. 301–353.

- [91] J. O'DELL et B. J. BERNE. « Molecular dynamics of the rough sphere fluid. I. Rotational relaxation ». *The Journal of Chemical Physics* 63.6 (1975), p. 2376–2394.
- [92] J. W. LYKLEMA. « Computer simulations of a rough sphere fluid I ». *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 96.3 (1979), p. 573–593.
- [93] M. DESERNO et C. HOLM. « A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines ». *J. Chem. Phys.* 109.I (1998), p. 7678–7693.
- [94] A. MALEVANETS et R. KAPRAL. « Solute molecular dynamics in a mesoscale solvent ». *The Journal of Chemical Physics* 112.16 (2000), p. 7260.
- [95] A. WYSOCKI et H. LÖWEN. « Effects of hydrodynamic interactions in binary colloidal mixtures driven oppositely by oscillatory external fields. » *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 23.28 (juil. 2011), p. 284117.
- [96] H. J. HERRMANN et al. « Simulation of dense colloids ». *Brazilian Journal of Physics* 38.1 (2008), p. 37–42.
- [97] J. T. HYNES, R. KAPRAL et M. WEINBERG. « Molecular theory of translational diffusion : Microscopic generalization of the normal velocity boundary condition ». *The Journal of Chemical Physics* 70.03 (1979), p. 1456–1466.
- [98] S. H. LEE et R. KAPRAL. « Friction and diffusion of a Brownian particle in a mesoscopic solvent ». *Journal of Chemical Physics* 121.22 (2004), p. 11163–11169.
- [99] B. DÜNWEIG et K. KREMER. « Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution ». *Journal of Chemical Physics* 99.9 (1993), p. 6983.
- [100] M. DESERNO et C. HOLM. « How to mesh up Ewald sums (II) : An accurate error estimate for the P3M algorithm ». *The Journal of Chemical Physics* (2008).
- [101] V. DAHIREL et al. « What can be learnt from the comparison of multiscale brownian dynamics simulations, nuclear magnetic resonance and light scattering experiments on charged micelles ? » *Soft Matter* 6.3 (2010), p. 517–525.
- [102] L. BELLONI. « Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 140.1 (1998), p. 227–243.
- [103] L. ONSAGER et R. M. FUOSS. « Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes ». *The Journal of Physical Chemistry* 36 (1932), p. 2689.

- [104] F. O. RAINERI, M. D. WOOD et H. L. FRIEDMAN. « Diffusion coefficients of ions in electrolyte solutions by non-equilibrium Brownian Dynamics ». 92 (1990), p. 649.
- [105] M. D. WOOD et H. L. FRIEDMAN. « Brownian dynamics simulation of models for aqueous 1M NaCl and 1/2M CuSO<sub>4</sub> ». *Zeit. Phys. Chem. N. F.* 155 (1987), p. 121.
- [106] M. JARDAT et al. « Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations ». *The Journal of chemical physics* 110.16 (1999), p. 7993–7999.
- [107] M. JARDAT, T. CARTAILLER, P. TURQ et al. « Counterion and polyion dynamics in highly asymmetrical electrolyte solutions ». *Journal of Chemical Physics* 115.2 (2001), p. 1066–1072.
- [108] M. JARDAT et al. « Transport coefficients of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide solutions : Comparison between experiments, analytical calculations and numerical simulations ». *The Journal of chemical physics* 120.13 (2004), p. 6268–6273.
- [109] V. DAHIREL et al. « Two-scale Brownian dynamics of suspensions of charged nanoparticles including electrostatic and hydrodynamic interactions ». *J. Chem. Phys.* 131.23 (2009), p. 234105.
- [110] M. JARDAT, B. HRIBAR-LEE et V. VLACHY. « Self-diffusion of ions in charged nanoporous media ». *Soft Matter* 8.4 (2012), p. 954.
- [111] M. JARDAT et al. « Self-diffusion and activity coefficients of ions in charged disordered media ». *J. Chem. Phys.* 137.11 (2012).