Thèse de Doctorat



Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie (SI) 653 Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) Institut de Recherche XLIM

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges Matériaux Céramiques et Traitement de Surface

Présentée et soutenue par Hanady SEMAAN Le 23 juin 2024

ÉTUDE NUMÉRIQUE DE L'AGRÉGATION DE COLLOÏDES EN ÉCOULEMENT DANS UN MILIEU CONFINÉ

Thèse dirigée par Arnaud VIDECOQ, Manuella CERBELAUD et Benoît CRESPIN

JURY :

Présidente du jury Marie Jardat, Professeur des Universités, Sorbonne Université (France) Rapporteurs Marie Jardat, Professeur des Universités, Sorbonne Université (France) Philippe Peyla, Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes (France) Examinateurs Riccardo Ferrando, Professeur des Universités, University of Genoa (Italy) Arnaud Videcoq, Professeur des Universités, Université de Limoges (France) Benoit Crespin, Professeur des Universités, Université de Limoges (France) Manuella Cerbelaud, Chargée de recherche (HDR), CNRS (France)



We pass through this world but once. Few tragedies can be more extensive than the stunting of life, few injustices deeper than the denial of an opportunity to strive or even to hope, by a limit imposed from without, but falsely identified as lying within. Stephen Jay Gould

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Jésus-Christ. C'est grâce à Toi que j'ai pu tenir bon, trouver la force d'avancer et garder espoir même dans les moments difficiles. Tu as toujours été présent, même lorsque je ne comprenais plus rien. Merci pour ton amour, ta paix et ta présence qui m'ont portée jusqu'ici. Cette thèse, je te la dois aussi. Pour l'avenir, je continue de te faire confiance, car je sais que Tu ne m'abandonneras jamais.

Je remercie l'ensemble des financeurs qui ont soutenu cette thèse: l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), projet ANR-20-CE46-0004, et la Région Nouvelle-Aquitaine, projet SOMA-DNS. Une mobilité internationale a également été financée par l'Agence Nationale de la Recherche pour une subvention institutionnelle dans le cadre du programme Investissements d'avenir sous la référence ANR-18-EURE-0017 TACTIC. Les simulations de cette thèse ont été réalisées sur CPU avec des codes Fortran90 au sein du laboratoire, ainsi qu'avec les ressources HPC/IA de YAGA, appartenant à l'unité P&T (INSERM U1248), à l'institut IRCER (UMR CNRS 7315) et à l'institut XLIM (UMR CNRS 7252), et hébergées par l'Université de Limoges.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants, Arnaud Videcoq, Manuella Cerbelaud et Benoît Crespin, pour leur soutien sans faille, leurs précieux conseils et leur confiance. Leur expertise, leur patience et leur amitié ont été essentielles à la réussite de cette recherche.

Mon collègue Julien Gerhards mérite également un grand merci pour sa présence dans mon bureau, son soutien, sa collaboration et son aide dans les codes de calcul. Je remercie également Heinich Porro pour sa contribution et son soutien.

Je n'oublie pas Riccardo Ferrando, qui m'a accueilli durant mon séjour en Italie, pour son accueil chaleureux, son aide précieuse dans mon travail et son expertise, qui ont enrichi mon expérience professionnelle.

Un grand merci au service administratif, en particulier à Paméla Bathias, Béatrice Derory et Valérie Magliulo. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Xavier Montagutelli, responsable du cluster de calcul numérique, et à Nicolas Calvé, pour leur réactivité et leur efficacité face aux dysfonctionnements informatiques. Je remercie Cécile Pagnoux, Julien Brevier, Damien André et Santanu Saha pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner pendant ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille : mon papa Albert, ma maman Rouayda, mon frère Charly et ma sœur Rebecca. Merci pour tout l'amour, la patience et les encouragements que vous m'avez toujours offerts. Malgré la distance qui nous sépare, vous avez toujours été là pour me soutenir, tant dans les moments de doute que dans les réussites. Votre présence m'a apporté une force immense. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir inspirée à donner le meilleur de moi-même. Vous êtes ma source de motivation et de réconfort, et je suis infiniment reconnaissante de vous avoir à mes côtés.

Un grand merci à tous mes collègues du laboratoire pour leur soutien, leurs discussions enrichissantes et l'ambiance conviviale qui a rendu cette expérience scientifique encore plus agréable. Grâce à vous, j'ai non seulement appris énormément, mais j'ai aussi eu la chance de me faire des amis et de partager des moments précieux ensemble.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes amis proches pour leur écoute, leur compréhension et leur précieuse amitié. Leur soutien a été un pilier essentiel durant ces années de travail.

Et tout particulièrement, je remercie quelqu'un de spécial, qui a toujours été là dans les moments les plus difficiles, avec patience, force et bienveillance. Sa présence à mes côtés a fait toute la différence.

À toutes ces personnes, je suis infiniment reconnaissante.

Hanady SEMAAN | Thèse de doctorat | Université de Limoges Licence CC BY-NC-ND 3.0

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France » disponible en ligne : http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/



Hanady SEMAAN | Thèse de doctorat | Université de Limoges Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des Matières

\mathbf{Li}	Liste des figures 2			21
Li	ste d	les tab	leaux	22
Ir	ntro	ductio	on générale	25
1	Étu	de bib	liographique	29
	Intr	oductio	n	30
	1.1	Sépara	ation des échelles	30
	1.2	Début	s de l'étude des systèmes d'agrégation	32
	1.3	Métho	odes de simulation	35
		1.3.1	Computational Fluid Dynamics- Discrete Element Method (CFD-	
			DEM)	36
		1.3.2	Dynamique Brownienne (DB)	37
		1.3.3	Stokesian Dynamics (SD)	38
		1.3.4	Dissipative Particle Dynamics (DPD)	39
		1.3.5	Lattice-Boltzmann (LBM)	40
		1.3.6	Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics (SRD-MD)	41
	1.4	Types	de flux	42
	1.5	Étude	e des systèmes agrégés par simulations	42
	1.6	Ruptu	re des agrégats	47
	1.7	Agrég	ation avec deux types de colloïdes	49
	1.8	Concl	usion	55
2	Mé	thode	de simulation (SRD-MD)	57
	Intr	oductio	\mathbf{n}	58
	2.1	Princi	pe de la méthode SRD	60
		2.1.1	Méthode (SRD)	60
			2.1.1.1 Phase de propagation	60

			2.1.1.2 Phase de collision	. 61
		2.1.2	Paramètres SRD	. 61
		2.1.3	Conditions aux limites périodiques	. 63
		2.1.4	Invariance Galiléenne	. 65
		2.1.5	Propriétés dynamiques	. 65
			2.1.5.1 Coefficient de diffusion $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$. 65
			2.1.5.2 Viscosité	. 67
			2.1.5.3 Nombre de Schmidt \ldots	. 68
			2.1.5.4 Vérification des propriétés dynamiques	. 69
	2.2	Simula	ation d'une suspension colloïdale	. 75
	2.3	Princi	pe de la méthode de Dynamique Moléculaire	. 75
	2.4	Coupl	age SRD-MD	. 76
		2.4.1	Interactions colloïde - fluide: Potentiel répulsif uniquement	. 77
		2.4.2	Interaction colloïde-colloïde	. 78
			2.4.2.1 Potentiel en puissance inverse (IP) $\ldots \ldots \ldots \ldots$. 78
			2.4.2.2 Potentiel de Lennard-Jones Généralisé (GLJ) \ldots	. 78
			2.4.2.3 Potentiel de Yukawa	. 80
		2.4.3	Choix des paramètres SRD-MD pour cette thèse	. 80
	2.5	Concl	usion \ldots	. 84
3	Éta	blisser	nent du profil de Poiseuille entre deux plans infinis	85
	Intr	oductio	n	. 86
	3.1	Simula	ations SRD de l'écoulement de Poiseuille dans un milieu confiné $\ . \ .$. 87
		3.1.1	Introduction des murs	. 87
			3.1.1.1 Méthode Bounce-Back (BB)	. 87
			3.1.1.2 Méthode Stochastic Reflection Rules (SRR) \ldots	. 88
		3.1.2	Conditions de non-glissement	. 89
		3.1.3	Mise en mouvement du flux	. 91
			3.1.3.1 Contrôle de la température à l'aide de thermostats \ldots	. 93
		3.1.4	Établissement du profil de Poiseuille pour le fluide SRD	. 95
	3.2	Introd	luction des colloïdes	. 101
		3.2.1	Conditions aux limites: Murs répulsifs pour les colloïdes $\ .\ .\ .$. 101
		3.2.2	Établissement du profil de Poiseuille d'une suspension colloïdale $% \mathcal{L}^{(n)}$.	. 102
	3.3	Concl	usion	. 105
4	Agı	régatio	n sous un flux de Poiseuille	107
	Intr	oductio	n	. 108

	4.1	Paramètres d'analyse des agrégats
		4.1.1 Cinétique de l'agrégation
		4.1.2 Morphologie des agrégats
		4.1.3 Nombre de coordination
		4.1.4 Paramètres d'ordre
	4.2	Analyse de la croissance des agrégats colloïdaux
		4.2.1 Influence du flux sur la taille, morphologie et structure des agrégats 112
		4.2.2 Profil de vitesse après agrégation
	4.3	Variation de la fraction volumique de colloïdes
	4.4	Variation de la taille de la boîte
	4.5	Murs attractifs
	4.6	Conclusion
5	Hét	éroagrégation 135
	Intre	oduction \ldots
	5.1	Méthodologie
	5.2	Choix des paramètres
	5.3	Résultats et analyses
		5.3.1 Influence de la profondeur du puits de potentiel
		5.3.2 Variation de la portée d'interaction 149
		5.3.3 Variation de la fraction volumique de colloïdes
	5.4	Expériences au laboratoire
	5.5	Conclusion 171
	0.0	

Conclusion générale

175

Bibliographie 18	1
Références	1
Liste des travaux	9

Liste des Figures

1.1	Schéma illustratif en 2D d'un flux de Poiseuille entre deux plans	42
1.2	Illustration d'une particule Janus amphiphile	45
2.1	Schéma illustrant la boîte de simulation SRD	60
2.2	Représentation (en 2D) des conditions aux limites périodiques d'une boîte	
	de simulation (en rouge) répliquée dans les deux directions de l'espace (en	
	noir). La flèche correspond au déplacement d'une particule sortant de la	
	boîte centrale a : ses images dans les cellules voisines se déplacent de manière	
	analogue [111]. \ldots	63
2.3	Explication des conditions aux limites périodiques et de la convention	
	d'image minimale en 2D. Le contenu de la boîte centrale (jaune) est répliqué	
	dans toutes les directions. La particule rouge, avec une distance de coupure	
	inférieure à la moitié de la boîte, n'interagit pas directement avec la particule	
	bleue centrale, mais avec son image la plus proche à gauche. [11]. \ldots	64
2.4	Coefficient de diffusion en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation 1 et b)	
	Simulation 2. La courbe noire représente la solution analytique de l'équation	
	$(2.8). \qquad \dots \qquad $	70
2.5	Coefficient de diffusion en fonction de α pour a) Simulation 1 et b) Simulation	
	2. La courbe noire représente la solution analytique de l'équation (2.8)	71
2.6	Viscosité en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. Les	
	courbes analytiques représentent les solutions des équations (2.15) , (2.16)	
	et (2.14)	72
2.7	Viscosité en fonction de α pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. Les	
	courbes analytiques représentent les solutions des équations (2.15) , (2.16)	
	et (2.14)	73
2.8	Variation du nombre de Schmidt en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation	
	1 et b) Simulation 2. \ldots	74
2.9	Variation du nombre de Schmidt en fonction de α pour a) Simulation 1 et	
	b) Simulation 2	74

2.10	Schéma illustratif de l'axe de temps montrant les interactions fluide, colloïde- colloïde et fluide-colloïde	76
2.11	Potentiel attractif de Lennard-Jones généralisé pour deux profondeurs de	-0
	puits de potentiel $4k_BT$ et $10k_BT$	79
2.12	Forme de l'agrégat à $t = 4$ min avec une fraction volumique de 6% pour une profondeur du puits de potentiel de: a) $9.6k_BT$ et b) $3.3k_BT$ [4]	80
3.1	Schéma illustratif d'un écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles.	86
3.2	Schéma illustratif de la méthode 'BB' entre une particule de fluide et le mur.	87
3.3	Schéma illustratif de la méthode 'SRR' entre une particule de fluide et le mur.	88
3.4	Schémas montrant comment sont ajoutées les particules virtuelles dans les	
	simulations SRD-MD utilisées dans cette thèse: a) Configuration 1 et b)	
	Configuration 2	91
3.5	Évolution de la température en fonction du temps pour le cas 1 pour	
	les deux thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2 avec: a)	
	$g = 0.2 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{b}) g = 0.5 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{c}) g = 1 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{d})$	
	$g = 1.38 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$ et e) $g = 2 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$.	97
3.6	Évolution de la température en fonction du temps pour le cas 2 pour	
	les deux thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2 avec: a)	
	$g = 0.2 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{b}) g = 0.5 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{c}) g = 1 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}, \mathrm{d})$	
	$g = 1.38 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$ et e) $g = 2 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$.	98
3.7	Évolution temporelle du profil de vitesse pour les particules de fluide, pour	
	une accélération $g = 1 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$. Le profil analytique de Poiseuille est	
	représenté par la courbe noire. Thermostat LSS	99
3.8	Profil de vitesse à $t = 1.5$ s pour les différentes valeurs du flux en utilisant	
	les thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2: (a) cas 1 et (b) cas	
	2. Les courbes en noir correspondent aux profils de Poiseuille analytiques	
	équivalents à chaque valeur de g (exprimé en m.s $^{-2}$)	.00
3.9	a) Évolution temporelle du profil de vitesse pour 5% de colloïdes et les	
	particules de fluide, pour une accélération $g_2 = 1 \times 10^{-3} \mathrm{m.s^{-2}}$. Les symboles	
	pleins correspondent aux particules de fluide et les symboles vides pour les	
	colloïdes. Le profil analytique de Poiseuille est représenté en courbe noire.	
	b) Évolution de la température en fonction du temps	.03

3.10	a) Profil de vitesse obtenu à $t = 1.5$ s pour les particules de fluide et les colloïdes pour différentes fractions volumiques de colloïdes avec une accélération g_2 . Les symboles pleins correspondent aux particules de fluide et les symboles vides aux colloïdes. Le flux de Poiseuille analytique est présenté en courbe noire. b) Profil de vitesse pour les particules de fluide et les colloïdes pour différentes accélérations: g_1, g_2, g_3 pour $\phi = 5\%$	104
4.1	Images des simulations à $t = 30$ s avec différentes accélérations : sans flux	
	et avec un flux de g_1, g_2 et g_3 : a) Colloïdes interagissant avec $\epsilon_{cc} = 4k_BT$ et	
	b) Colloïdes interagissant avec $\epsilon_{cc} = 10k_BT$. Chaque agrégat est représenté	
	par une couleur différente	113
4.2	Nombre de particules par agrégats en fonction du temps pour des colloïdes	
	interagissant avec: a) $4k_BT$, b) $10k_BT$	113
4.3	Nombre de particules isolées en fonction du temps pour des colloïdes inter-	
	agissant avec: a) $4k_BT$, b) $10k_BT$	114
4.4	Nombre d'agrégats en fonction du temps pour des colloïdes interagissant	
	avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.	114
4.5	Fraction volumique effective des clusters en fonction du temps pour des	
	colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$	116
4.6	Rapport d'aspect en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec:	
	a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$	117
4.7	Paramètre d'ordre P_{12} en fonction du temps pour des colloïdes interagissant	
	avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$	118
4.8	Paramètre d'ordre P_6 en fonction du temps pour des colloïdes interagissant	
	avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$	119
4.9	Nombre de coordination en fonction du temps pour des colloïdes interagis-	
	sant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$	119
4.10	Images d'un agrégat isolé (extrait d'une simulation complète) montrant sa	
	rotation pendant 0.17 s de temps de simulation, alors qu'il se déplace de	
	l'angle supérieur gauche à l'angle supérieur droit de la fenêtre d'observation	
	sous l'effet du flux. L'agrégat est proche de la paroi supérieure de la boîte	
	de simulation et tourne clairement dans le sens inverse des aiguilles d'une	
	montre	120

- 4.11 Images d'un agrégat isolé (extrait d'une simulation complète). Cette succession d'images montre en particulier la réorganisation de la partie avant de l'agrégat alors qu'il se déplace à travers le canal, du bord gauche au bord droit de la boîte de simulation, pendant 0.41 s de temps de simulation. . . 121

- 4.16 Images de simulation obtenues avec un flux induit par $g_2 = 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ pour la boîte de taille $L_z = 50a_0$, à différents instants. Les particules interagissent via le potentiel de l'équation (2.28) avec une profondeur de puits de $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$. Les graphes sous les images montrent la distribution moyenne des particules dans la direction $z_1, \ldots, \ldots, \ldots, \ldots, \ldots, \ldots, 127$

5.1	a) Configuration initiale des particules dans la boîte de simulation. Les particules de la population 1, chargées positivement, sont situées dans la	
	partie supérieure de la boîte (en rouge) et celles de la population 2, chargées	
	négativement, se trouvent dans la partie inférieure (en bleu). b) Graphique	
	montrant la distribution spatiale des deux populations dans la boîte de	
	simulation selon l'axe $z \ge t = 0$ s	137
5.2	Potentiel de Yukawa pour $U^* = 9$ et $q_1 \cdot q_2 = -1$, avec différentes valeurs	
	de κa	138
5.3	Représentation de la boîte de simulation en 3D avec une tranche centrale	
	de $6a_c$	139
5.4	Images des simulations à $t = 10s$ avec $\phi = 0.2$ et $\kappa a = 30$ sans écoulement:	
	(a) $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = 1$, (b) $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$, (c) $U^* = 9$ avec	
	$q_1 \cdot q_2 = -1$ et (d) $U^* = 14$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$. 1ère colonne: Images de la	
	boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe	
	d'épaisseur $6a_c,$ centrée au milieu de la boîte. 3 ème colonne: Nombre de	
	particules selon la direction z	140
5.5	Images des simulations à $t = 10$ s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 5$ avec	
	$q_1 \cdot q_2 = 1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la	
	boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe	
	d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3 ème colonne: Nombre de	
	particules selon la direction z	142
5.6	Images des simulations à $t = 10$ s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 5$ avec	
	$q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la	
	boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe	
	d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3 ème colonne: Nombre de	
	particules selon la direction z	143
5.7	Images des simulations à $t = 10$ s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 9$ avec	
	$q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la	
	boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe	
	d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3 ème colonne: Nombre de	
	particules selon la direction z	144
5.8	Images des simulations à $t = 10$ s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 14$ avec	
	$q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la	
	boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe	
	d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3 ème colonne: Nombre de	
	particules selon la direction z	145

5.9	Évolution de l'épaisseur de la couche l_f pour des simulations réalisées avec
	$\phi = 0.2, ka = 30$ et différentes profondeurs de puits U^* : a) sans flux, b) g_1 ,
	c) g_2 and d) g_3
5.10	Images des simulations à $t = 10$ s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et : a) g_0 et
	$U^* = 9$, b) g_1 et $U^* = 9$, c) g_0 et $U^* = 14$ et d) g_1 et $U^* = 14$. 1ère colonne:
	Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus
	d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. Les cercles noirs
	mettent en évidence des zones cristallisées
5.11	Images des simulations à $t = 10s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement :
	(a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte
5.12	Images des simulations à $t = 10s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a)
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte
5.13	Images des simulations à $t = 10s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a)
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte
5.14	Images des simulations à $t = 10s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a)
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte
5.15	Évolution de l'épaisseur de la couche l_f pour des simulations réalisées avec
	$\phi = 0.2, U^* = 9$ et différentes valeurs de κa : a) sans flux, b) g_1 , c) g_2 and
	d) g_3
5.16	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement :
	(a) $\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c,$ centrée au milieu de la boîte
5.17	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a)
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte

5.18	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	154
5.19	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a)	
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	155
5.20	Évolution du paramètre d'ordre P_2 pour des simulations effectuées avec	
	$\phi = 0.2, U^* = 9$ et différents κa : a) sans écoulement, b) g_1 , c) g_2 et d) g_3 .	156
5.21	Vue de dessus de l'évolution de la structure cristalline d'une coupe d'épaisseur	
	$6a_c,$ centrée au milieu de la boîte, pour les simulations effectuées sans écoule-	
	ment avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$, à différents temps et pour différentes valeurs	
	de κa . Les zones cristallisées sont entourées	157
5.22	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_1 . 1ère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de	
	structures; NaCl: vert, CsCl: bleu.	158
5.23	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_2 . lère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de	
	structures; NaCl: vert, CsCl: bleu.	159
5.24	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_1 . 1ère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de	
	structures; NaCl: vert, CsCl: bleu	160
5.25	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_2 . 1ère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito $\left[149\right]$ pour identifier les types de	
	structures; NaCl: vert, CsCl: bleu.	160

5.26	Configuration initiale des particules disposées aléatoirement dans la boîte	
	de simulation. Les particules positives et négatives sont différenciées par	
	des couleurs différentes	161
5.27	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement :	
	(a) $\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	162
5.28	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a)	
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	162
5.29	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a)	
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	163
5.30	Images des simulations à $t = 300s$ avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a)	
	$\kappa a=2.5$, (b) $\kappa a=5$, (c) $\kappa a=10$ et (d) $\kappa a=30.$ 1ère colonne: Images	
	de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une	
	coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	163
5.31	Évolution du paramètre d'ordre P_2 pour des simulations effectuées avec	
	$\phi = 0.2, U^* = 9$ et différents κa : a) sans écoulement, b) g_1 , c) g_2 et d) g_3 .	164
5.32	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_1 . 1ère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito $\left[149\right]$ pour identifier les types de	
	structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu. (Distribution aléatoire)	165
5.33	Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations	
	réalisées avec $\phi = 0.2, U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_2 . 1ère colonne :	
	les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne :	
	analyse des structures réalisée avec Ovito $\left[149\right]$ pour identifier les types de	
	structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu. (Distribution aléatoire)	166
5.34	Images des simulations à $t = 10s$ avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sans écoulement	
	pour différentes ϕ : (a) $\phi=5\%$, (b) $\phi=10\%$, (c) $\phi=15\%$ et (d) $\phi=20\%.$	
	1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne:	
	Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte	167

- 5.35 Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_1 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. lère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 167
- 5.36 Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_2 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. . 168
- 5.37 Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_3 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. lère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 168

Liste des Tableaux

1.1	Résumé des modèles d'agrégation fractale et leurs caractéristiques
1.2	Limitations des différents modèles d'agrégation
2.1	Unités de base de la méthode SRD
2.2	Unités dérivées de la méthode SRD
2.3	Paramètres de la méthode SRD
2.4	Paramètres des simulations 1 et 2
2.5	Paramètres des potentiels d'interaction colloïde-fluide
2.6	Paramètres des potentiels d'interaction colloïde-colloïde
3.1	Paramètres des simulations cas 1 et cas 2
3.2	Abréviations sur les figures
3.3	Nombre de colloïdes N_c et nombre de particules de fluide N_f correspondant
	aux fractions volumiques des colloïdes ϕ dans les simulations 102
3.4	Paramètres pour simuler une suspension colloïdale réelle
4.1	Paramètres utilisés pour les différentes distances entre les murs. $L_x = 200a_0$
	et $L_y = 50a_0$ pour toutes les simulations. $\ldots \ldots \ldots$
5.1	Valeur du nombre de Péclet (Pe) pour chaque flux g
5.2	Épaisseur moyenne de la couche $l_f(\mu m)$ à $t = 10$ s pour des simulations
	réalisées avec $\phi = 0.2, ka = 30$ et différentes profondeurs de puits U^* 147

Introduction générale

Les simulations numériques jouent un rôle essentiel dans l'analyse et la compréhension du comportement des matériaux dans différentes conditions. Parmi ces matériaux, les céramiques se distinguent par leurs propriétés exceptionnelles, telles que leur résistance à la compression et à l'usure, leur stabilité thermique et leur durabilité.

Les céramiques sont utilisées dans de nombreux domaines, tels que les matériaux de construction, l'électronique et les implants biomédicaux. Leurs propriétés peuvent être améliorées en ajustant la composition, la microstructure et les conditions de traitement lors de leur fabrication. L'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) se consacre à l'étude et à la recherche dans le domaine des céramiques.

La fabrication des céramiques par voie colloïdale débute par la préparation d'une poudre, à partir de laquelle une suspension est réalisée en ajoutant un solvant adéquat. Ensuite, l'étape de mise en forme intervient, réalisée par diverses techniques permettant d'orienter et de structurer les particules en suspension. Cette phase est suivie du séchage de la pièce mise en forme, et enfin, la dernière étape consiste en la consolidation ou densification par frittage à haute température.

Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement aux étapes de préparation de la suspension et de mise en forme, qui influencent la microstructure et les propriétés finales du matériau céramique. Lors de la mise en forme, les suspensions peuvent être soumises à différentes conditions de cisaillement et donc il est important de comprendre leur comportement sous écoulement. Pour cela, des simulations numériques peuvent être utilisées afin d'approfondir cette compréhension.

Dans le laboratoire, je collabore avec des collègues travaillant sur le développement de codes pour comprendre et prédire les propriétés des matériaux céramiques. En parallèle, l'équipe mène des recherches expérimentales et développe des procédés de mise en forme innovants. Récemment, ils ont proposé une méthode appelée Colloidal Assembly Writing (CAW). Cette méthode d'impression 3D innovante améliore le procédé Direct Ink Writing (DIW) en simplifiant son fonctionnement. Contrairement au DIW, qui repose sur l'extrusion de suspensions céramiques nécessitant des formulations complexes contenant des additifs polymères pour garantir le façonnage et la stabilité des dépôts, la CAW utilise des suspensions colloïdales stables qui sont hétéroagrégées juste avant leur dépôt. Le procédé CAW repose sur des étapes simples : la préparation de suspensions colloïdales stables, l'impression 3D à l'aide d'un dispositif microfluidique, suivie des étapes de séchage et de frittage. Par rapport au DIW, le procédé CAW est plus écologique et économique, offrant également une flexibilité accrue dans le choix des compositions et un contrôle précis de la chimie des matériaux finaux.

Plus particulièrement, CAW utilise un canal microfluidique où des particules aux charges opposées s'assemblent par hétéroagrégation pour former un filament cohérent, qui est ensuite déposé pour construire des structures 3D couche par couche. L'absence d'additifs organiques simplifie le procédé en éliminant l'étape de déliantage, réduisant ainsi la consommation énergétique et les émissions de carbone.

Dans ce procédé, il est essentiel de comprendre l'agrégation sous flux en milieu confiné. Ceci constitue l'objectif principal de cette thèse, qui est dédiée à l'étude numérique du phénomène d'agrégation d'une suspension colloïdale soumise à un écoulement entre deux plans parallèles. Dans ces systèmes, les interactions hydrodynamiques (IH) jouent un rôle déterminant dans les comportements des suspensions, qu'elles soient diluées ou concentrées. Et donc il est important d'utiliser une méthode numérique incluant ces effets hydrodynamiques. La méthode utilisée est la méthode Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics (SRD-MD) qui permet de prendre en compte les fluctuations thermiques et les interactions hydrodynamiques ce qui est important pour simuler des suspensions colloïdales sous écoulement. La méthode SRD a déjà été développée précédemment au sein du laboratoire pour des suspensions au repos. Au cours de cette thèse, nous adapterons les codes pour des suspensions en mouvement dans un milieu confiné. Des codes développés en interne sont disponibles pour les calculs sur CPU et GPU. L'utilisation des GPU permet de réduire le temps de calcul. Ces outils ont été développés dans le cadre du projet SOMA-DNS (ANR et Région Nouvelle Aquitaine), qui vise à concevoir des solutions basées sur CUDA pour optimiser les performances des simulations.

D'abord, nous construirons le système pour simuler une suspension colloïdale entre deux plans infinis en (3D). Ensuite, je diviserai les résultats en trois parties:

1) Établissement du profil de Poiseuille (connu analytiquement) entre deux plans infinis où on montrera comment établir un profil de Poiseuille avec un fluide SRD uniquement. Ensuite, nous ajouterons les colloïdes dans le système avec des interactions répulsives.

2) Agrégation sous flux de Poiseuille où les colloïdes seront soumis à des interactions attractives. Nous montrerons comment la variation de l'écoulement peut influencer le processus d'agrégation ainsi que la morphologie des agrégats obtenus avec différents puits de potentiel. L'effet de l'interaction avec les murs sera également présentée.

3) Agrégation avec deux types de populations qui s'hétéroagrègent. Les deux populations de colloïdes utilisées sont de même taille mais de charges opposées. Nous analyserons l'hétéroagrégation sous l'effet du flux. Une attention particulière sera portée sur l'effet du flux sur la morphologie des agrégats.

Étude bibliographique

Sommaire

Introduction				
1.1	Séparation des échelles 30)		
1.2	Débuts de l'étude des systèmes d'agrégation	2		
1.3	Méthodes de simulation	les de simulation $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 35$		
	1.3.1 Computational Fluid Dynamics- Discrete Element Method (CFD-			
	DEM)	3		
	1.3.2 Dynamique Brownienne (DB)	7		
	1.3.3 Stokesian Dynamics (SD)	3		
	1.3.4 Dissipative Particle Dynamics (DPD))		
	1.3.5 Lattice-Boltzmann (LBM))		
	1.3.6 Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics (SRD-MD) 42	1		
1.4	Types de flux	2		
1.5	Étude des systèmes agrégés par simulations $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 42$			
1.6	Rupture des agrégats 47			
1.7	Agrégation avec deux types de colloïdes			
1.8	Conclusion			

Introduction

Les suspensions sont couramment utilisées dans la fabrication de céramiques [1]. Elles peuvent être soumises à des contraintes en milieux confinés, d'où l'importance de comprendre leur comportement. L'écoulement des suspensions en microfluidique est également un sujet clé [2]. Les simulations numériques aident à identifier les paramètres importants et à optimiser les résultats.

Dans les simulations numériques de suspensions en flux, il est important de choisir une méthode de simulation qui prend en compte les interactions hydrodynamiques pour comprendre comment les particules en suspension interagissent avec le fluide environnant et entre elles, ce qui influence la viscosité et les comportements d'agrégation colloïdale. Cela est crucial pour prédire et contrôler les propriétés rhéologiques du système et anticiper la structure finale du matériau [3, 4, 5].

Différentes simulations ont déjà été proposées pour comprendre l'agrégation des colloïdes soumis à un écoulement. Dans ce chapitre, les méthodes de simulation utilisées dans des travaux précédents sur l'agrégation colloïdale seront présentées. Les résultats observés dans des études antérieures sur l'agrégation colloïdale sous écoulement seront également exposés, montrant comment la morphologie des agrégats est influencée par différentes conditions.

1.1 Séparation des échelles

Le déplacement des colloïdes au sein d'une suspension est un processus complexe. Les colloïdes sont soumis à l'agitation thermique conduisant à un mouvement Brownien [6]. Pour décrire leur comportement il faut donc prendre en compte des aspects stochastiques. Les interactions hydrodynamiques, qui désignent la transmission de quantité de mouvement à travers le fluide [7], jouent également un rôle crucial dans le déplacement des colloïdes, en particulier dans les suspensions concentrées.

La taille des particules colloïdales varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Un colloïde typique de diamètre 10^{-6} m peut déplacer jusqu'à 10^{10} molécules d'eau [8]. Et comme l'échelle de longueur du colloïde est liée à ses échelles temporelles, il existe plusieurs échelles de temps qui décrit la physique d'un colloïde incorporé dans un fluide. Par exemple, la durée requise pour l'apparition du mouvement Brownien diffère de celle nécessaire pour le développement des effets hydrodynamiques. Pour surmonter les défis liés à la différence de tailles entre le solvant et le colloïde, des approximations sont nécessaires [9]. Il existe plusieurs méthodes pour modéliser le fluide : soit de manière implicite, en considérant les forces, comme dans la dynamique brownienne (DB) ; soit de manière explicite, en discrétisant le fluide, comme dans les méthodes Stochastic Rotation Dynamics (SRD-MD), Dissipative Particle Dynamics (DPD) et Lattice-Boltzmann (LB) [10].

Pour représenter un fluide de façon explicite, une approche courante consiste à adopter une représentation à gros grains, ou "coarse-grained", dans laquelle les molécules de fluide sont regroupées en particules simplifiées. Cette méthode permet de réduire le coût de calcul, bien que certaines distinctions fines soient perdues, ce qui constitue un compromis acceptable. Il s'agit d'abord de créer un modèle qui considère les collisions entre les colloïdes et les molécules de solvant comme totalement aléatoires. L'interaction est décrite par le bruit et les coefficients de frottement, ce qui est appelé la description brownienne. Le théorème de fluctuation-dissipation fait référence aux deux termes en relation avec l'équilibre thermique. Par la suite, afin d'inclure l'échange de la quantité de mouvement avec le fluide et toutes les corrélations ultérieures, il est également nécessaire de représenter les interactions hydrodynamiques [8].

Le temps de diffusion, τ_D , qui évalue la durée nécessaire pour qu'un colloïde se propage sur son diamètre, représente l'échelle temporelle la plus étendue parmi toutes. Dans cette thèse, on a utilisé cette échelle de temps, car le mode de diffusion offre la meilleure observation des caractéristiques d'intérêt.

Ensuite, il y a l'échelle de temps brownienne, τ_B , qui mesure le temps qu'il faut à un colloïde pour perdre la mémoire de sa vitesse [11, 12].

Afin de reproduire les propriétés de diffusion correctes du fluide, la vitesse de corrélation doit décroître jusqu'à 0 avant qu'il ne se soit diffusé sur son propre rayon de sorte que $\tau_B \ll \tau_D$ [11].

L'échelle de temps pour le mouvement brownien est connue sous le nom d'échelle de temps de Fokker-Planck (τ_{FP}), au-delà de laquelle les impulsions issues de l'interaction avec le fluide seront distribuées de façon aléatoire. En outre, l'échelle de temps requise pour que les effets hydrodynamiques apparaissent est désignée par le terme échelle de temps cinématique. Elle représente le temps nécessaire pour que la quantité de mouvement du fluide se propage sur un diamètre colloïdal et noté par τ_{ν} . L'échelle de temps de relaxation du fluide figure parmi les plus petites échelles temporelles associées à ce dernier (τ_f) avec des valeurs typiques pour l'eau de 10^{-14} s à 10^{-13} s. C'est le délai nécessaire pour que les vitesses de corrélations du fluide se dissipent. Cette échelle doit être inférieure aux autres temps de relaxation du colloïde. En outre, afin de représenter fidèlement le mouvement brownien et les interactions hydrodynamiques (HIs), les échelles doivent suivre l'ordre suivant : $\tau_f, \tau_{FP} \ll \tau_{\nu} \ll \tau_D$ [11].

1.2 Débuts de l'étude des systèmes d'agrégation

L'étude des phénomènes d'agrégation a évolué de manière significative au fil du temps, avec l'introduction de divers modèles et approches pour décrire la formation de structures complexes. L'étude des agrégats fractals a émergé avec les découvertes initiales sur les structures complexes et auto-similaires, et leur application aux phénomènes physiques comme la diffusion et la croissance des agrégats. Les agrégats fractals sont des structures complexes et irrégulières formées lors de l'agrégation de particules dans divers milieux, comme les suspensions colloïdales, les dépôts électrochimiques ou les systèmes chimiques.

Le premier élément crucial remonte à 1921 avec les travaux de Smoluchowski [13], qui a proposé une description théorique des processus d'agrégation en termes de collisions entre particules dans des fluides. Ce modèle, considéré comme la base des concepts modernes d'agrégation, a été utilisé pour introduire les concepts de Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) ou aussi appelé Diffusion-Limited Aggregation (DLA).

Le développement des modèles fractals en physique se produit plus tard, lorsque Mandelbrot en 1975 [14] définit les fractales comme des objets mathématiques présentant une auto-similarité à différentes échelles, ouvrant ainsi la voie à leur application dans la modélisation des structures d'agrégats.

Dans les années 1980, Witten et Sander (1981) [15] ont réussi à valider expérimentalement le modèle DLCA où ils expliquent la formation de structures fractales en se basant sur un processus de diffusion limité où des particules s'attachent immédiatement à un agrégat déjà formé lors de la rencontre en suivant des trajectoires aléatoires. Ce mécanisme est caractéristique de la formation de structures hautement ramifiées. Ce modèle a été largement étudié par plusieurs chercheurs [16, 17, 18].

Peu après, en 1984, Meakin introduit le modèle RLA (Reaction-Limited Aggregation) [15, 18, 19], où l'agrégation des particules est restreinte non seulement par la diffusion, mais aussi par des obstacles cinétiques ou énergétiques décrivant des systèmes où les interactions locales ralentissent l'attachement des particules.

Dans les travaux de Meakin et Kolb [20], Botet et Jullien [21] sur les modèles DLCA, les particules se combinent irréversiblement lorsqu'elles entrent en contact, formant des clusters qui se déplacent ensuite selon des trajectoires aléatoires. La diffusion des clusters dépend de leur taille et/ou de leur forme, comme le souligne Finegold [22]. Dans ses travaux réalisés à des densités de particules relativement élevées, il a observé qu'aucun comportement de mise à l'échelle géométrique n'était retrouvé, ce qui suggère que les modèles de diffusion limitée ne capturent pas toujours correctement la croissance fractale à grande échelle. Cette limitation réduit leur capacité à décrire des systèmes réalistes où des interactions à plus grande échelle jouent un rôle important. Des travaux indépendants menés par Sunada et al. [23] ont également contribué à la compréhension de la cinétique d'agrégation dans ces modèles.

Par la suite, plusieurs recherches [19, 24, 25] ont étudié les processus d'agrégation réversible dans le cadre des structures fractales. Leurs études montrent que, bien que la plupart des agrégats fractals soient considérés comme étant le résultat de processus irréversibles, des mécanismes d'agrégation partiellement réversibles peuvent également conduire à des structures fractales. Dans leurs études, ils utilisent le modèle DLCA avec des ruptures de liaisons aléatoires ou des mouvements aléatoires de particules, où ils ont montré que ces processus réversibles conduisent à des structures ayant une dimension fractale effective légèrement plus élevée que celles générées par l'agrégation limitée par la diffusion sans réversibilité. Ils concluent que les statistiques des clusters diffèrent de manière significative, suggérant que les dynamiques spécifiques des ruptures de liaisons ou des mouvements aléatoires jouent un rôle clé dans la formation de la géométrie fractale résultante. Ces résultats sont soutenus par les travaux expérimentaux de Schaefer et Keefer [26].

Le tableau (1.1) présente un résumé des différents modèles d'agrégation.

Modèle	Découvreur(s)	Année	Mécanisme principal	Structure
				obtenue
DLCA	Smoluchowski	1921	Particules diffusant de	Structure fractale
ou DLA	(théorie), validé	(concept)	manière brownienne et	ramifiée
	expérimentale-	et 1981	s'attachant immédiate-	
	ment plus tard	(expéri-	ment à l'agrégat lors de la	
	par Witten &	mental)	rencontre	
	Sander	,		
RLCA	Meakin	1984	Particules ou clusters se	Structure compacte
ou RLA			rencontrant fréquemment	et modérément ram-
			mais avec une probabilité	ifiée
			d'attachement limitée par	
			des barrières énergétiques	
			ou cinétiques	

Tableau 1.1 – Résumé des modèles d'agrégation fractale et leurs caractéristiques.

Cependant, ces modèles présentent plusieurs limites. Par exemple le modèle DLCA, bien qu'utile pour décrire des systèmes dominés par la diffusion, simplifie excessivement les interactions en négligeant des forces hydrodynamiques, telles que les interactions électrostatiques ou hydrodynamiques, et reste inadapté aux systèmes à forte densité. Bien que, l'absence de prise en compte de la diffusion rotationnelle peut aboutir à des structures moins compactes que celles observées expérimentalement, et ses hypothèses idéales réduisent sa pertinence pour des systèmes complexes [27, 28, 29, 30]. Quant au RLCA, les processus d'agrégation sont très lents puisque la liaison se produits sous conditions spécifiques (une barrière énergétique ou une probabilité de réaction), nécessitant ainsi des simulations longues [31, 32]. Les limites de ces méthodes présentées dans le tableau (1.2).

Modèle	Limitations
DLCA ou DLA	- Processus irréversible : une fois les clusters formés, ils ne peuvent pas se
	réorganiser.
	- Ne prend pas en compte certaines interactions complexes, comme les
	interactions hydrodynamiques ou à longue portée.
	- Produit des structures très ramifiées, non représentatives des systèmes
	plus denses ou équilibrés.
	- Représente mal les systèmes proches de l'équilibre ou ceux avec des
	réarrangements dynamiques.
RLA ou RLCA	- Les barrières énergétiques sont souvent simplifiées et ne reflètent pas
	toujours les interactions complexes.
	- Les structures obtenues sont plus compactes, mais le modèle ne permet
	pas de transitions morphologiques entre des configurations ouvertes et
	compactes.

Tableau 1.2 – Limitations des différents modèles d'agrégation.

Dans des systèmes réels, où les interactions hydrodynamiques, les réarrangements dynamiques ou les vibrations thermiques jouent un rôle clé, il est essentiel de laisser la possibilité aux agrégats de se réorganiser. Cela permet d'atteindre des structures énergétiquement plus stables, d'étudier des transitions morphologiques et de représenter des systèmes soumis à des perturbations dynamiques. Cette approche sera approfondie dans la section suivante.

1.3 Méthodes de simulation

Après avoir exploré les premières approches d'étude des systèmes agrégés, nous présentons dans cette section les méthodes de simulation plus récentes couramment utilisées dans la littérature pour modéliser les suspensions colloïdales.

1.3.1 Computational Fluid Dynamics- Discrete Element Method (CFD-DEM)

La méthode CFD est basée sur les équations de Navier-Stokes pour décrire le mouvement d'un fluide incompressible. Elle simule le comportement des fluides dans diverses conditions, fournissant ainsi un aperçu détaillé de leur dynamique [33, 34]. La DEM, quant à elle, est une technique numérique utilisée pour modéliser le comportement des particules discrètes. Elle calcule le mouvement et l'interaction des particules en résolvant les équations du mouvement de Newton, ce qui permet de simuler la dynamique des particules, y compris les collisions et les adhésions [35, 36].

Dans le cadre de la méthode CFD-DEM, il est essentiel de prendre en compte le couplage entre la DEM à l'échelle des particules et la CFD à l'échelle de la cellule de calcul [34]. Selon le modèle de sphère molle proposé initialement par Cundall et Strack [35, 37], une particule dans un système d'écoulement particule-fluide peut effectuer deux types de mouvements : linéaire et rotationnel. Les équations du mouvement pour calculer les vitesses translationnelle et rotationnelle, ainsi que la position de chaque particule au fil du temps sont les suivantes [33, 38] :

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_t + \mathbf{F}_{pf} + \mathbf{F}_g \tag{1.1}$$

$$I\frac{d\mathbf{\Omega}}{dt} = \mathbf{M}_t + \mathbf{M}_r \tag{1.2}$$

où m est la masse de la particule, I le moment d'inertie, \mathbf{v} la vitesse linéaire, Ω la vitesse angulaire. \mathbf{F}_n et \mathbf{F}_t sont les forces de contact tangentielle et normale respectivement entre deux particules i et j. \mathbf{F}_{pf} est la force d'interaction particule-fluide obtenue en CFD, représentant l'ensemble des forces d'interaction exercées par le fluide sur chaque particule individuelle. Parmi ces forces, on retrouve la force de traînée, la force de gradient de pression, la force visqueuse due à la contrainte de cisaillement, la force de masse virtuelle, ainsi que les forces de portance comme la force de Saffman et la force de Magnus [39]. \mathbf{F}_g est la force de gravité, \mathbf{M}_t et \mathbf{M}_r sont les moments de frottement tangentiels et de roulement agissant sur les particules i et j.

Cependant, la méthode CFD-DEM ne prend généralement pas en compte les fluctuations thermiques des particules, ce qui peut limiter sa précision pour certains systèmes sensibles
aux effets thermiques. Ainsi, cette méthode n'est pas adaptée aux colloïdes.

1.3.2 Dynamique Brownienne (DB)

La dynamique brownienne est une méthode de simulation utilisée pour modéliser les mouvements aléatoires des particules colloïdales en suspension, causés par l'agitation thermique [40]. Ce phénomène a été observé par le botaniste Robert Brown en 1827. Il a observé au microscope les mouvements de particules dans le pollen, d'où le nom (dynamique brownienne) [41].

Cette méthode consiste à suivre les trajectoires des particules en suspension tout en prenant compte de leurs déplacements aléatoires. Elle repose sur l'équation de Langevin en supposant que les particules i de masse m_i , sont isotropes. L'équation est la suivante:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{\Xi}_i(t) + \mathbf{\Gamma}_i(t) + \sum_j \mathbf{F}_{ij}[\mathbf{r}_{ij}(t)]$$
(1.3)

Le premier terme $\Xi_i(t)$ présente une force de friction qui peut être définie par:

$$\boldsymbol{\Xi}_i(t) = -\zeta_i \mathbf{v}_i(t) \tag{1.4}$$

où \mathbf{v}_i correspond à la vitesse de la particule *i* à un instant *t* et $\zeta_i = 6\pi\eta a_i$, le coefficient de friction dépendant de la viscosité du solvant η et du rayon a_i de la particule.

Le deuxième terme $\Gamma_i(t)$ présente une force aléatoire. Cette force représente les collisions des particules du fluide sur les colloïdes dite aussi agitation thermique.

Le troisième terme $\sum_{j} \mathbf{F}_{ij}[\mathbf{r}_{ij}(t)]$ représente la somme des forces exercées sur la particule *i* par toutes les autres particules *j*. Il est possible d'évaluer les forces en utilisant les potentiels d'interactions: $\vec{F} = -g\vec{rad} U$.

Dans la méthode DB, le fluide est implicite. Les effets hydrodynamiques ne sont pas bien décrits. Cette méthode est plutôt utilisée par des suspensions diluées et au repos.

1.3.3 Stokesian Dynamics (SD)

La simulation dynamique stokésienne est une méthode de simulation développée dans les années 1980, cette méthode vise à étudier les interactions des particules dans des suspensions hors équilibre [42, 43, 44]. Cette méthode repose sur les mêmes principes que la dynamique brownienne (DB), bien que la résolution soit différente.

Dans cette approche, le premier terme de l'équation de Langevin (1.3) est traité différemment : les interactions entre les particules du fluide sont calculées à l'aide de tenseurs de mobilité hydrodynamique à longue portée et de forces de lubrification à courte portée. Des tenseurs d'ordre 2 sont utilisés pour représenter à la fois l'amplitude et la direction de ces interactions, essentielles pour simuler avec précision la dynamique des particules dans divers systèmes [44, 45]. Le premier terme de l'équation de Langevin (1.3) est représenté suivant l'équation [42, 46]:

$$\Xi_i(t) = -\mathbf{R}_{FU} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{R}_{FE} : \mathbf{E}^\infty$$
(1.5)

avec V représente la vites se translationnelle/angulaire de la particule relativement à l'écoulement global, et \mathbf{E}^{∞} est le tenseur de déformation du fluide.

 \mathbf{R}_{FU} et \mathbf{R}_{FE} correspondent aux matrices de résistance dépendantes de la configuration qui déterminent la force/moment de force (couple) hydrodynamique exercés sur les particules en raison de leur mouvement relatif par rapport au fluide (\mathbf{R}_{FU}) et de l'écoulement de cisaillement imposé (\mathbf{R}_{FE}) [43].

Cette méthode est particulièrement utile pour étudier le comportement des particules en interaction hydrodynamique dans des suspensions soumises à diverses conditions d'écoulement. Elle est bien adaptée aux systèmes où les forces visqueuses dominent sur les forces d'inertie, autrement dit, dans les régimes de faible nombre de Reynolds [43]. Elle permet d'intégrer non seulement les interactions colloïdales et le mouvement brownien, mais également les effets hydrodynamiques ajoutés entre les particules [45, 47, 48]. Par ailleurs, plusieurs travaux ont été menés pour améliorer l'efficacité numérique de cette méthode [44, 49].

Cependant, cette approche reste coûteuse en temps de calcul pour des systèmes comportant un grand nombre de particules, ce qui peut limiter son application dans certains cas.

1.3.4 Dissipative Particle Dynamics (DPD)

La méthode de simulation mésoscopique appelée dynamique des particules dissipatives (DPD) a été introduite en 1992 par Hoogerbrugge et Koelman [50]. Cette méthode reproduit le comportement d'un écoulement de Navier-Stokes, elle permet de simuler le comportement hydrodynamique pour les particules de fluide à l'échelle mésoscopique en représentant le fluide comme un ensemble de particules en interaction [50, 51].

Les particules peuvent être perçues comme des "amas" statiques de molécules fluides qui interagissent avec des potentiels d'interaction faibles entre les particules [11]. Les particules obéissent aux équations de Newton:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad \text{et} \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_{ij} \tag{1.6}$$

avec m_i , r_i et v_i représentent respectivement la masse, la position et la vitesse de la particule i et $\mathbf{F}_{ij} = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}$ est la force d'interaction totale entre les particules i et j donnée par [8, 52]:

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^c + \mathbf{F}_{ij}^d + \mathbf{F}_{ij}^f \tag{1.7}$$

avec \mathbf{F}_{ij}^c : force entre les particules *i* et *j*, \mathbf{F}_{ij}^d : forces de friction dépendant de la vitesse:

$$\mathbf{F}_{ij}^{d} = -\sum_{j} \zeta(r_{ij}) [(\mathbf{v}_{i} - \mathbf{v}_{j}) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}] \hat{\mathbf{r}}_{ij}$$
(1.8)

avec $\zeta(r_{ij})$ est le coefficient de friction relatif pour les paires de particules et \hat{r}_{ij} est le vecteur unité dans la direction de \mathbf{r}_{ij} . Les forces stochastiques agissent également sur la ligne des centres :

$$\mathbf{F}_{ij}^{f} = \sum_{j} \varsigma(r_{ij}) \eta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}$$
(1.9)

avec η_{ij} représente le terme de bruit et $\varsigma(r_{ij})$ correspond à la puissance de la force stochastique exercée sur le couple de particules.

Cependant, comme cette méthode prend en compte toutes les interactions: fluide-colloïde, fluide-fluide et colloïde-colloïde, elle nécessite un temps de calcul plus long que d'autres méthodes de simulation [11].

1.3.5 Lattice-Boltzmann (LBM)

Le principe de Lattice-Boltzmann est issu de Lattice Gas Automata (LGA) qui exploitent des réseaux discrets et des durées discrètes [53]. Les collisions sont exécutées avec des probabilités choisies de telle sorte que la relaxation des fluctuations de vitesse hydrody-namique soit isotrope sur des échelles de longueur suffisamment grandes. Inspirée du modèle Broadwell en 1964 [54], l'approche Lattice-Boltzmann peut être perçue comme une extension de l'équation de Boltzmann adaptée à un réseau discret [55].

Dans la méthode LB, la densité du fluide à un point de réseau \mathbf{r} avec une vitesse $\mathbf{v}_i(t)$ juste avant la collision représentée par $n_i(\mathbf{r}, t)$. L'intervalle de temps est représenté par Δt_{LB} . L'évolution du système est décrite par une équation de Boltzmann linéarisée et pré-moyennée, discrétisée et résolue sur un réseau :

$$n_i(\mathbf{r} + \Delta t_{LB}\mathbf{v}_i, t + \Delta t_{LB}) = n_i(\mathbf{r}, t) - \frac{\Delta t_{LB}}{\tau_{LB}} \left[n_i(\mathbf{r}, t) - n_i^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) \right]$$
(1.10)

 $n_i^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)$ représente la valeur d'équilibre locale associée à un intervalle de temps τ_{LB} qui est lié à la viscosité du liquide [56]. À partir de $n_i(\mathbf{r}, t)$, on peut obtenir diverses quantités telles que le champ hydrodynamique, la masse volumique, la quantité du mouvement et la vitesse d'impulsion [8, 57]. En utilisant une contrainte adéquate de la fonction de distribution d'équilibre et un développement Chapman-Enskog, l'équation de Navier-Stokes est obtenue à partir de l'équation linéarisée de Boltzmann.

Un des atouts de LB réside dans sa capacité à modéliser efficacement les fluides, en particulier dans des géométries complexes. Bien que son élaboration initiale néglige les effets thermiques, des méthodes plus récentes, comme la méthode Fluctuating Lattice Boltzmann (FLB), intègrent désormais ces variations de température [56, 58, 59], rendant LB adaptée aux applications où ces effets sont significatifs.

Cependant, la méthode LBM présente des limitations. Elle exige un stockage important des distributions de particules sur chaque nœud, et la qualité des résultats dépend fortement de la résolution de la grille. Cela peut entraîner un coût de calcul élevé si une grande précision est nécessaire.

1.3.6 Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics (SRD-MD)

La méthode (SRD-MD) est une technique de simulation mésoscopique combinant la méthode (SRD), également connue sous le nom de Multi-Particle Collision Dynamics (MPCD) et la méthode (MD). Cette technique a été développée par Malevanets et Kapral en 1999 [60, 61].

Dans la méthode (SRD), la boîte de simulation est divisée en cellules cubiques, et le fluide est représenté par des particules ponctuelles évoluant en deux étapes : une étape de propagation et une étape de collision. Cette dernière conserve l'énergie et la quantité de mouvement et permet de décrire l'hydrodynamique en accord avec celle décrite par les équations de Navier-Stokes.

Un avantage important de la méthode SRD réside dans le fait que sa dynamique simplifiée a permis le calcul analytique de plusieurs coefficients de transport, ce qui facilite grandement son utilisation [62, 63, 64]. Cette méthode peut être appliquée pour simuler des écoulements [65, 66].

En parallèle, la dynamique moléculaire (MD) est utilisée pour décrire le comportement des colloïdes en utilisant l'algorithme de Verlet Vitesse pour calculer les positions et les vitesses des particules [67, 68].

Les deux méthodes peuvent être couplées à travers les interactions colloïde-fluide, permettant de simuler une suspension colloïdale tout en intégrant les effets hydrodynamiques qui sont prises en compte dans la méthode SRD. Cette approche est relativement facile à mettre en œuvre et plus rapide que la DPD, car les interactions entre particules de fluide ne sont pas calculées, contrairement à la méthode DPD [11].

Cependant, cette méthode présente des inconvénients comme l'approche à gros grains, bien qu'efficace pour simplifier la modélisation, peut entraîner des limitations en termes de précision, nécessitant un ajustement précis des paramètres pour reproduire correctement les propriétés physiques réelles.

1.4 Types de flux

Dans les recherches scientifiques portant sur l'écoulement des fluides dans des canaux, plusieurs types de flux sont couramment étudiés.

Par exemple, l'écoulement de Couette fait référence au physicien français du XIXe siècle Maurice Couette, inventeur du premier viscosimètre à rotation. Cet écoulement désigne le mouvement d'un fluide entre deux plaques planes infinies se déplaçant à des vitesses différentes, sous l'effet de la force d'entraînement visqueuse [69].

Le flux de Poiseuille est un écoulement laminaire où un fluide visqueux s'écoule sous l'effet d'une pression à travers un tube ou un canal, souvent utilisé pour modéliser le transport sanguin ou la microfluidique, initialement décrit par le physicien Jean Léonard Marie Poiseuille au XIXe siècle [70]. Nous nous intéressons à ce flux dans notre travail. La Fig.(1.1) illustre ce flux.



Figure 1.1 – Schéma illustratif en 2D d'un flux de Poiseuille entre deux plans.

1.5 Étude des systèmes agrégés par simulations

Kovac et al. [71] ont utilisé un modèle informatique en réseau carré bidimensionnel pour étudier le processus de croissance des clusters par agrégation irréversible dans une suspensions colloïdale soumise à un flux de cisaillement. Ils ont déterminé les trajectoires des particules agrégées en incorporant à la fois une composante de diffusion et les lignes d'écoulement, qui ont été dérivées de la solution itérative de l'équation de Navier-Stokes. Les résultats de l'étude indiquent que même un très faible flux modifie de manière significative la dynamique de croissance des clusters. Lorsqu'il n'y pas de flux, les agrégats présentaient des modèles de croissance symétriques. Cependant, même un léger flux ($v = 0.05\mu$ m.s⁻¹) appliqué provoquait une asymétrie notable dans la formation des amas, les branches se développant de manière inégale. Cette asymétrie a été attribuée à l'instabilité du processus d'agrégation à diffusion limitée (DLA), dans lequel les branches plus grandes se sont développées plus rapidement en raison d'un mécanisme de rétroaction qui a amélioré leur croissance par rapport aux branches plus petites. Les chercheurs ont conclu que les dimensions fractales des amas variaient en fonction des conditions du flux appliqué, ce qui suggère que les processus de croissance relèvent de régimes de croissance différents. L'étude reconnaît toutefois plusieurs limites. L'un des principaux problèmes était le recours à un modèle bidimensionnel, qui peut ne pas rendre pleinement compte de la complexité des systèmes tridimensionnels courants dans des situations réelles. En outre, l'étude s'est concentrée sur des concentrations de particules relativement faibles (0.01 et 0.05), qui peuvent ne pas refléter les comportements observés à des concentrations plus élevées lorsque les interactions deviennent plus complexes. La méthode itérative utilisée pour résoudre les équations de Navier-Stokes, bien qu'efficace, pourrait également introduire des inexactitudes numériques, en particulier dans des conditions de débit qui changent rapidement. Enfin, l'étude n'a pas exploré la stabilité à long terme des amas formés sous l'effet du cisaillement, laissant des questions sans réponse quant à leur comportement sur de longues périodes.

Torres et al. [72] ont étudié les propriétés structurales des agrégats formés par agrégation cluster-cluster (CCA) et par agrégation particule-cluster (PCA) dans des conditions hydrodynamiques simples et sous l'effet des attractions de particules attachées de façon irréversible. Les simulations montrent que l'agrégat obtenu par CCA sous cisaillement produit des agrégats rigides structurellement similaires, tandis que l'agrégation particulecluster forme des structures plus compactes. De plus, le type de flux n'affecte pas la structure des agrégats cluster-cluster. En revanche, les structures des agrégats particulecluster diffèrent de celles mesurées et dépendent faiblement du type de flux. Une observation clé est que les grands flocs ne s'interpénètrent pas significativement en flux, ce qui gouverne le développement de la structure des agrégats, en accord avec des études précédentes sur d'autres modes de coagulation [73, 74]. L'analyse fractale révèle que l'agrégation cluster-cluster présente une dimension fractale cohérente avec les résultats expérimentaux, tandis que l'agrégation particule-cluster affiche une dimension fractale plus élevée pour les plus grandes tailles de flocs. Les flocs cluster-cluster ne présentent un comportement fractal qu'à des échelles de longueur intermédiaires entre la taille des particules et des flocs, et des caractéristiques supplémentaires, telles que le nombre de voisins les plus proches et les asymétries, permettent une caractérisation plus complète. La bonne concordance entre les données expérimentales et les spectres de diffusion de lumière simulés valide un modèle simplifié qui néglige les interactions hydrodynamiques et remplace les forces colloïdales par une attraction de particules attachées de façon irréversible.

Lorenzo et al. [75] ont étudié l'effet couplé des interactions entre particules et du cisaillement (appliqué à travers un champ de vitesse dans la direction x, avec un gradient de vitesse le long de l'axe y) sur la structure des suspensions à l'aide de simulations de dynamique brownienne intégrant les interactions hydrodynamiques grâce à l'algorithme Positively Split Ewald (PSE). Leurs travaux se concentrent sur les particules colloïdales chargées soumises à un flux de cisaillement en régime permanent, mettant en évidence l'interaction complexe entre les forces hydrodynamiques, les forces répulsives modélisées par le modèle DLVO et la cinétique d'agrégation. Dans ce contexte, les forces DLVO jouent un rôle fondamental en décrivant les interactions répulsives, notamment via la double couche électrostatique et les forces de van der Waals. À faible nombre de Péclet (Pe $\ll 1$), où le mouvement brownien domine, les forces répulsives limitent l'agrégation des particules. Cependant, à des nombres de Péclet élevés (Pe $\gg 1$), les forces de cisaillement prédominent et surmontent la barrière répulsive, rendant l'agrégation indépendante du potentiel de surface des particules et du rapport de stabilité de Fuchs. En outre, à des fractions volumiques élevées et des nombres de Péclet élevés, une bi-modalité dans la distribution de masse des agrégats est observée, ce qui reflète un comportement d'agrégation complexe dans ces conditions. Bien que le modèle DLVO fournisse un cadre utile pour décrire ces interactions, ses limites sont reconnues, notamment son incapacité à prendre en compte des effets non-DLVO, tels que les interactions ion-ion ou les forces attractives à haute concentration. Ces effets pourraient influencer de manière significative la dynamique d'agrégation, surtout à haute concentration.

La méthode SRD-MD a déjà été employée pour étudier l'agrégation des suspensions dans un canal. Par exemple, Nikoubashman et al. ont exploré le comportement des suspensions de colloïdes Janus amphiphiles (Fig.(1.2)) capables de former des micelles [76]. En augmentant l'attraction entre les parois et les colloïdes Janus, une grande proportion de ces colloïdes s'est agrégée aux parois sous forme de particules isolées et de petits clusters, notamment lorsque l'attraction des parois était élevée ($\epsilon_{mur} = 5$). Dans ce cas, environ 40% des particules étaient localisées près des parois, la majorité formant des trimères et tétramères, avec une fraction notable en tant que colloïdes isolés. En revanche, pour des parois non sélectives ($\epsilon_{mur} = 0$) ou faiblement attractives ($\epsilon_{mur} = 2.5$), les colloïdes étaient presque uniformément répartis dans le canal, avec une légère accumulation près des parois due à une répulsion moindre des parois par rapport aux interactions dans le centre du canal.



Figure 1.2 – Illustration d'une particule Janus amphiphile.

Les simulations ont également révélé que ces particules forment spontanément des micelles sphériques afin de minimiser l'interface avec le solvant, et cette tendance persiste sous confinement. Lorsque le flux de Poiseuille a été appliqué au système à des débits faibles (Re < 1), la taille des clusters a augmenté uniformément dans tout le canal, avec une grande fraction de particules Janus organisées en clusters icosaédriques de 13 particules (maximisant le nombre de voisins les plus proches). Cependant, à des débits intermédiaires (Re < 10), une dissociation et une réorganisation induites par le cisaillement ont entraîné des micelles plus grosses et des amas icosaédriques. À des débits plus élevés ($Re \ge 10$), les clusters se sont fragmentés en particules individuelles et en fragments plus petits, entraînant une distribution non uniforme des tailles de clusters. Cette non-uniformité était particulièrement marquée près des parois.

Par ailleurs, l'effet Segré–Silberberg, a contribué à un déplacement des particules légèrement loin des parois sous flux. Cet effet décrit la tendance des particules en suspension dans un fluide à migrer et à se concentrer à une position spécifique entre le centre et les parois d'un canal lorsqu'elles sont soumises à un écoulement. Ce phénomène est causé par des forces résultant de la variation de la vitesse de l'écoulement du fluide à travers le canal, ce qui pousse les particules à se déplacer latéralement [77, 78].

En conditions de flux faible, les clusters dans la région centrale du canal ont atteint leur taille maximale, avant de diminuer à des débits plus élevés en raison de la fragmentation. Les simulations ont ainsi démontré que la distribution spatiale des clusters dépend à la fois du taux de cisaillement local et des interactions avec les parois.

Aussi, il ont montré que l'ajustement des interactions entre les colloïdes et les parois, ainsi que l'application d'un flux externe contrôlé, permettaient de diriger l'auto-assemblage des particules Janus vers des structures spécifiques. Ces observations soulignent le rôle des forces hydrodynamiques et des contraintes de confinement dans la structuration des colloïdes dans des environnements microfluidiques. Plus récemment, Han et al. [79] ont étudié la dynamique et la structure des agrégats colloïdaux dans des canaux microfluidiques à l'aide de simulations SRD-MD et un potentiel attractif de type Asakura-Oosawa. Leur travail explore les effets du cisaillement sur la cinétique et l'organisation des colloïdes, mettant en évidence une cristallisation assistée par cisaillement à des intensités modérées de flux, qui permet aux colloïdes de surmonter le blocage cinétique et de former des agrégats cristallins ordonnés. En revanche, des intensités de cisaillement élevées perturbent les attractions interparticulaires, entraînant la fusion et la désorganisation des agrégats. Dans la zone de transition entre ces deux régimes, une dynamique particulière est observée, caractérisée par un processus cyclique où des fils allongés d'agrégats colloïdaux se forment, se brisent et se reforment, conduisant à la croissance de cristallites. Des flux suffisamment forts et un confinement étroit influencent significativement la dynamique des agrégats colloïdaux. Dans des canaux larges, les clusters, plus petits que la largeur du canal, sont déplacés vers les parois par des forces de levée induites par le cisaillement non uniforme, un effet qui a été observé pour la première fois par Segré et Silberberg. Cet effet a déjà été observé dans des simulations (SRD-MD) pour des particules répulsives soumises à un écoulement [80]. Cependant, dans les travaux de Han et al. [79], cet effet n'est pas observé, car les auteurs ont choisi la longueur du canal de manière à l'éviter. Autrement dit, les agrégats formés sont suffisamment grands par rapport à la taille du canal. Ils ont observé que cet effet peut être évité lorsque la taille du canal est inférieure à $12a_c$ (a_c représente le rayon d'un colloïde). À l'inverse, dans des canaux étroits, les clusters atteignent des tailles comparables à la section du canal et sont recentrés par des effets de paroi, favorisant ainsi l'organisation cristalline. Ce processus cyclique de fusion et de fragmentation des clusters mène à la formation de cristaux compacts. Ces comportements sont liés à des effets de cisaillement, entraînant à la fois un amincissement à la surface des clusters et un épaississement au centre, en plus de l'instabilité de Plateau-Rayleigh, qui cause la fragmentation des fils en gouttelettes. Ces résultats, qui confirment les prédictions théoriques, montrent que la dynamique des colloïdes sous confinement microfluidique pourrait être utilisée pour mieux contrôler leur organisation dans des applications allant de l'impression 3D aux systèmes biologiques.

Shahzad et al. ont étudié en 2016 le mécanisme de bouchage des canaux microfluidiques à l'aide de la méthode (DEM) [81] en se concentrant sur les phénomènes d'agrégation et de fragmentation. Ils ont adopté une approche de couplage unidirectionnel, le fluide est simulé comme un champ d'écoulement préexistant exerçant uniquement une force de traînée sur les particules, sans rétroaction de ces dernières sur l'écoulement.

Dans leur simulations, le flux est généré par un débit constant imposé dans le canal. Ils mettent en lumière le problème critique du blocage des systèmes microfluidiques, qui peut résulter de l'adhésion des particules aux parois des canaux, et souligne la nécessité de comprendre comment divers paramètres, tels que le nombre de Reynolds et les forces d'adhésion, influencent le comportement des particules et la formation d'agrégats. Les particules, qui sont attractives, adhèrent également aux parois du canal. Les simulations ont été réalisées sans conditions périodiques mais avec un ajout progressif de particules. Par conséquent, le nombre de particules varie au cours des simulations. Les résultats indiquent que des nombres de Reynolds et des paramètres d'adhérence plus élevés améliorent significativement la formation d'agrégats, en particulier à proximité des parois des canaux. En 2018, Shahzad et al. [82], ont refait l'étude en couplant la (DEM) avec la (CFD). Cette méthode permet d'analyser plus précisément le fluide. Les conclusions sont similaires à celles obtenues en (DEM), mais ils montrent que le flux est perturbé par la présence des agrégats.

1.6 Rupture des agrégats

Dans les champs d'écoulement non uniformes, la rupture peut survenir indépendamment de l'agrégation lorsque les particules se déplacent d'une région de faible taux de déformation vers une région de taux de déformation plus élevé.

Vanni et al. [83] ont étudié le comportement d'agrégats soumis à un flux de cisaillement, en se concentrant sur les forces hydrodynamiques et les contraintes critiques. Ils ont employé la dynamique stokésienne pour déterminer les forces hydrodynamiques, alors que les interactions entre particules ont été évaluées en mettant en œuvre l'équilibre des forces et moments sur chaque particule des agglomérats. Ils ont examiné la distribution des forces hydrodynamiques et l'effet de la rotation induite par le gradient de vitesse sur les agrégats, identifiant les zones de contrainte maximale susceptibles de provoquer une rupture ou une restructuration. Les agrégats considérés ont été obtenus par des méthodes Monte Carlo dite de particule-cluster ou cluster-cluster. Dans ce contexte, les agglomérats obtenus par particule-cluster, qui ont des dimensions fractales plus élevées, se comportent comme des sphères poreuses qui tournent à une vitesse angulaire quasiment constante, tandis que les agglomérats cluster-cluster avec dimensions fractales plus petites réagissent de manière plus complexe avec le flux du fluide, avec de grandes variations de vitesses. L'écart qualitatif entre les deux types d'agglomérats est aussi perceptible à travers la répartition spatiale des contraintes, symétrique dans la première situation et nettement plus irrégulière dans la seconde. Les chercheurs démontrent que la distribution des contraintes radiales, une fois mise à l'échelle par rapport au rayon de giration, devient indépendante de la dimension des agglomérats et de leur composition. Cette caractéristique a facilité la localisation des zones les plus susceptibles de subir une défaillance dans la structure et l'évaluation du lien

entre le taux de cisaillement et la dimension des agglomérats, de l'émergence de la rupture à sa restructuration.

Frungieri et al. [5] ont étudié des suspensions mono-disperses soumises à des contraintes de cisaillement uniformes en utilisant la méthode de Monte-Carlo combiné à la méthode DEM dans le cadre de la dynamique stokésienne. Dans les simulations, le flux est généré en appliquant une contrainte de cisaillement uniforme aux suspensions liquide-solide. L'algorithme de Monte Carlo est utilisé pour échantillonner statistiquement la séquence d'événements de rencontre binaires entre les agrégats, afin de déterminer quand et comment se produit l'agrégation ou la rupture. Parallèlement, la dynamique stokésienne est utilisée pour modéliser les interactions hydrodynamiques entre les particules primaires, en tenant compte des forces et des couples agissant sur elles en raison de l'écoulement du fluide. Les particules sont liées par des interactions colloïdales, qui sont principalement régies par les forces de van der Waals et les forces élastiques dues à la déformation des contacts entre les particules. Ces interactions permettent aux particules primaires de s'agréger et de former des structures plus grandes, appelées agrégats.

Les simulations ont commencé avec des particules sphériques (rayon de 500 nm) dans une suspension avec une faible fraction volumique solide ($\phi = 10^{-4}$). À cette fraction, les collisions impliquent uniquement deux agrégats. En démarrant avec 200 particules, le volume d'échantillon et le nombre de particules ont été doublés chaque fois que l'agrégation réduisait le nombre de particules en dessous de 150, garantissant une signification statistique. Les simulations ont fait varier la viscosité du fluide ($\mu = 75 - 100$ cP) tout en maintenant un taux de cisaillement constant ($\gamma = 10^4 s^{-1}$). Dans ces conditions, les effets du mouvement brownien étaient négligeables (nombres de Péclet > 10^5).

La dynamique d'agrégation et de fragmentation dans une suspension soumise à un écoulement cisaillé entraîne des variations de la taille des agrégats. Au début, sous des contraintes de cisaillement modérées ($\mu\gamma = 750 - 875$ Pa), l'agrégation domine, augmentant la taille des agrégats. L'efficacité des collisions est faible en raison d'interactions hydrodynamiques intenses, et le taux d'augmentation de la taille s'accélère avec la formation des premiers agrégats. Cependant, la fragmentation devient significative avec le temps, menant à un état stationnaire dynamique où l'agrégation et la fragmentation s'équilibrent.

Des contraintes de cisaillement plus élevées (1000 Pa) réduisent la taille d'équilibre des agrégats, la fragmentation dominant alors le processus. Des fluctuations dans la taille des agrégats sont observées, influencées par la déformation des agrégats et la succession aléatoire des événements. Sous des contraintes de cisaillement plus faibles, on observe moins de particules isolées et des tailles d'agrégats plus dispersées.

En conclusion, la rupture des agrégats colloïdaux dans un flux fluide est dictée par l'équilibre entre les forces cohésives qui maintiennent les particules ensemble et les contraintes hydrodynamiques perturbatrices exercées par le milieu environnant. À mesure que la taille de l'agrégat augmente, les contraintes exercées augmentent également, jusqu'à ce qu'une taille critique soit atteinte, provoquant une fragmentation rapide de l'agrégat. La rupture se produit souvent immédiatement après l'agrégation, notamment lorsque l'agrégat s'aligne avec la direction de contrainte maximale du flux. Ce processus peut se produire par des collisions directes ou des rencontres rapprochées, où les perturbations hydrodynamiques induisent une contrainte suffisante pour provoquer la rupture.

Un état d'équilibre dynamique peut être atteint, où les propriétés de la suspension cessent de changer et où les effets de l'agrégation et de la fragmentation s'équilibrent. Cette évolution vers un état d'équilibre dynamique est typique des processus colloïdaux sous agitation intense, et a été démontrée expérimentalement et numériquement, tant dans des configurations d'écoulement laminaire simple [84, 85, 86, 87] que dans des champs d'écoulement turbulent complexes [88, 89, 90].

1.7 Agrégation avec deux types de colloïdes

L'hétéroagrégation est un processus essentiel dans de nombreux domaines scientifiques, tels que la physique, la chimie des colloïdes et la science des matériaux. Au cours de ce phénomène, des particules de nature différente se regroupent pour former des structures complexes. Il est crucial de comprendre les mécanismes qui régissent ce genre d'agrégation afin de prévoir et de contrôler la formation des agrégats dans des systèmes naturels.

C'est grâce aux progrès récents en modélisation numérique que ce phénomène a pu être simulé dans plusieurs recherches [91, 92, 93, 94]. Les simulations d'agrégation hétérogène permettent d'analyser les interactions entre les particules hétérogènes et leur dynamique d'assemblage dans différentes conditions. Ces méthodes offrent une meilleure compréhension des processus mis en jeu, ainsi qu'une prédiction du comportement des colloïdes dans des solutions complexes afin d'améliorer les procédés industriels.

Il est possible de manipuler les interactions des colloïdes pour créer une gamme de structures aux caractéristiques distinctes par expérimentation [92, 95]. Les colloïdes binaires, où deux types de particules colloïdales peuvent acquérir des charges opposées en suspension et interagir principalement par des forces électrostatiques, ont suscité un grand intérêt récemment. Dans l'article [92], les chercheurs ont utilisé des simulations de type dynamique brownienne (BD) pour étudier l'hétéroagrégation au repos. Il ont trouvé que la formation des cristaux de type NaCl était plutôt induite par des effets cinétiques, et non par des effets thermodynamiques et que les effets hydrodynamiques n'ont pas d'impact significatif sur la formation des cristallites.

López-López et al. [96] ont étudié l'agrégation binaire par la diffusion hors-réseau par simulation et expérimentalement au repos. Dans leur simulations, ils ont trouvé que des agrégats stables se forment et persistent dans le système pendant de longues périodes, ce qui constitue une observation essentielle pour comprendre la dynamique de l'hétéroagrégation. Ils ont découvert que des agrégats stables n'étaient pas présents pour des concentrations relatives supérieures à 0.17, ce qui a été déterminé en analysant le comportement à long terme des monomères et des agrégats. Le montage expérimental impliquait l'étude des processus d'hétéroagrégation électrostatique dans des conditions contrôlées, où la concentration d'électrolyte et le pH étaient modifiés pour manipuler les interactions électrostatiques entre les particules. Ils ont utilisé des techniques de détection d'agrégats uniques, telles que la diffusion de la lumière par faisceau unique (SCLS), pour observer le comportement des clusters en temps réel. Ils ont observé que des interactions attractives entre des particules de charges opposées peuvent améliorer les taux d'agrégation au-delà des limites de diffusion pour des faibles concentrations d'électrolytes. Les expériences ont confirmé la formation d'agrégats stables dans le temps. Ils ont également examiné les dimensions fractales des hétéroagrégats, ce qui permet de mieux comprendre leurs caractéristiques structurales où ils trouvent que la dimension fractale des hétéroagrégats est généralement plus petite que celle des homoagrégats, indiquant des structures ouvertes et en forme de filaments.

Dans une certaine mesure, la structure locale des agrégats peut être contrôlée en ajustant la taille et les interactions des particules colloïdales [97, 98]. Dans la référence [99], les chercheurs ont étudié l'hétéroagrégation de diverses particules de microplastiques et des nanoparticules dans des environnements aquatiques sous cisaillement. Leur étude révèle que la forme des particules de microplastiques influence considérablement à la fois l'agrégation et la résistance à la rupture induite par le cisaillement. Les particules plastiques sphériques ont tendance à former des structures compactes avec des connexions inter-particulaires faibles, ce qui les rend plus susceptibles de se désintégrer. Contrairement à cela, les particules cubiques créent des structures fractales avec des connections plus fortes et plus flexibles, en particulier dans le cas des cubes arrondis, qui montrent une plus grande résistance aux forces de cisaillement. Sous des conditions de cisaillement, les agrégats sphériques conservent largement leur taille, tandis que les agrégats cubiques subissent une réduction de leur rayon. Dans la référence [93], les chercheurs ont étudié l'hétéro-coagulation dans des suspensions binaires de particules d'alumine et de silice en utilisant des simulations en (2D) par méthode des éléments discrets (DEM). Leur recherche a exploré une large gamme de tailles de particules et de rapports de taille pour évaluer leur influence sur le degré d'hétéro-coagulation et la structure globale de la suspension. Ils ont particulièrement analysé des situations où les tailles des particules de silice et d'alumine sont comparables et inférieures à 300 nm. La simulation a intégré diverses forces externes, telles que les forces gravitationnelles, pour simuler avec précision les interactions des particules dans une suspension colloïdale. Les résultats montrent que, lorsque les tailles des particules de silice et d'alumine sont comparables, une structure en chaînes se forme, indiquant une forte tendance à l'agrégation spécifique dans ces conditions. En cas de forte asymétrie de taille, la composition de la suspension influe sur le degré d'hétéro-coagulation, avec des agrégats allongés observés lorsque la fraction de surface d'alumine augmente. En augmentant la fraction volumique d'alumine dans un rapport taille fixe alumine-silice, la structure de la suspension passe de la coagulation non uniforme à une configuration hétéro-coagulée plus uniforme. La quantification de l'hétéro-coagulation révèle que le plus grand degré se produit lorsque les tailles des particules sont comparables, soulignant l'importance des rapports de taille dans le processus de coagulation. Cependant, l'étude présente des limitations, telles que l'utilisation d'une méthode en (2D) qui ne reflète pas entièrement les interactions tridimensionnelles réelles, ainsi que des conditions de simulation spécifiques qui restreignent la généralisation des résultats. De plus, certaines variables externes importantes, comme les variations de température et la présence de surfactants, ne sont pas prises en compte.

Dans l'étude de la référence [91], les chercheurs ont étudié l'inter-diffusion et la cristallisation de colloïdes de charges opposées par hétéroagrégation entre deux plans en utilisant des simulations de dynamique brownienne sans écoulement. Les particules colloïdales interagissaient via un potentiel Yukawa. Les particules sont d'abord séparées, puis mises en contact à travers une interface plane. Plusieurs paramètres ont été variés, comme la profondeur du puits de potentiel et la portée d'interaction. De plus, ils ont exploré comment la concentration volumique affecte l'agrégation. Ils ont trouvé, pour une faible portée d'interaction et pour une fraction volumique de particules de 20%, qu'en augmentant le puits de potentiel, l'accumulation des particules est observée au milieu de la boîte au niveau du plan de rencontre. De plus, ils observent que pour cette faible portée d'interaction, la cristallisation n'est pas favorable, car la réorganisation locale des agrégats devient difficile. En augmentant la portée d'interaction avec un puits de potentiel fixé à $U = 9k_BT$ ils ont trouvé que pour une durée courte de t = 10 s, l'épaisseur du film de séparation devient est plus mince au milieu de la boîte et plus organisé. Mais en augmentant la durée des simulations à t = 300 s, le phénomène inverse est observé, où des cristaux de type NaCl sont observés pour une longue portée d'interaction (, alors que des courtes portées d'interaction favorisent la formation de patchs de cristaux de type CsCl. Aussi, ils ont varié la concentration des particules et ont trouvé que des densité plus élevées, la cristallisation est plus favorisée.

Sugimoto et al. [100] ont étudié les taux d'hétéroagrégation entre des particules sphériques de latex de polystyrène chargées de manière opposée dans un flux de mélange, en se concentrant sur l'influence de la densité de charge de surface et de la concentration en sel. Leur approche combine méthodes expérimentales et théoriques, en utilisant des expériences d'agrégation générées par rotation, au cours desquelles des mesures de turbidité ont permis d'évaluer les taux d'agrégation. Le dispositif expérimental consiste à préparer des suspensions de particules et à suivre l'évolution de l'absorbance pour déterminer les coefficients d'hétéroagrégation initiaux. Parallèlement, des calculs théoriques utilisant une analyse de trajectoire fondée sur la théorie DLVO modélisent l'agrégation colloïdale en écoulement. Ces calculs ont modélisé ces taux sous différentes conditions d'écoulement, notamment en comparant les flux de cisaillement simple et extensionnel.

Les résultats montrent que l'effet de l'augmentation de la densité de charge de surface sur les taux d'hétéroagrégation reste limité, tandis qu'à faible concentration en sel, l'attraction électrostatique à double couche étendue entraîne une hausse significative des taux d'agrégation. De plus, les valeurs obtenues sous écoulement extensionnel correspondent mieux aux mesures expérimentales que celles dérivées des modèles de cisaillement, suggérant que la dynamique des flux turbulents privilégie les caractéristiques des écoulements extensionnels. L'analyse théorique corrobore cette observation en montrant que la cinétique d'agrégation est mieux décrite par le flux d'extension, en particulier dans les plus petits tourbillons de turbulence, plutôt que par le flux de cisaillement.

López-López et al. [101] ont réalisé des simulations CCA (cluster-cluster aggregation), en faisant varier la proportion relative de particules cationiques et anioniques. En supposant que seules des événements d'agrégation entre particules distinctes peuvent se produire, ils ont identifié l'existence d'une concentration critique qui délimite deux régimes d'agrégation différents : Quand une suspension est formée par une fraction de particules d'un type se situant entre 0.825 et 0.875, ils ont prouvé que des agrégats stables sont générés ; ces derniers contenant quelques particules minoritaires disposées dans la région centrale et étant fortement recouverts par les particules majoritaires à la surface, ce qui assure une stabilisation contre toute croissance future. En revanche, pour les suspensions dont la composition est inférieure à cette concentration critique, ils affirment qu'aucun agrégat stable ne se forme jamais et que l'agrégation continue sans fin.

Frungieri et al. [102] ont étudié numériquement l'agrégation induite par le cisaillement de populations mixtes de particules colloïdales, conduisant à la formation de clusters. Ils ont simulé des suspensions comprenant différentes proportions de particules colloïdales chargées positivement et négativement. Pour analyser la cinétique d'agrégation et la structure des clusters formés, ils ont utilisé une approche combinant un algorithme de Monte Carlo pour l'échantillonnage statistique des rencontres entre particules et la méthode DEM, basée sur la dynamique stokésienne, pour simuler ces rencontres de manière anticipative.

Les résultats démontrent que la dynamique d'agrégation des particules colloïdales de charges opposées est influencée par les potentiels de surface, les taux de cisaillement et la composition des populations. En particulier, un phénomène de stabilisation de la taille apparaît lorsque la concentration relative des particules majoritaires se situe entre 80% et 85%. Après une phase initiale de croissance, l'agrégation cesse. L'analyse morphologique révèle que les agrégats sont formés de particules minoritaires au centre, tandis que les particules majoritaires recouvrent la surface, générant un effet protecteur qui limite la croissance ultérieure.

Les simulations utilisent des particules de polystyrène ayant des potentiels de surface de +40 mV pour les particules cationiques et -40 mV pour les particules anioniques. Le paramètre de Debye adimensionné a été fixé à 50, indiquant une double couche électrique relativement épaisse. Un taux de cisaillement de $10s^{-1}$ est appliqué, mettant en évidence l'impact du cisaillement par rapport au mouvement brownien. Des taux plus élevés, jusqu'à $50s^{-1}$, sont également explorés pour évaluer leur influence sur l'agrégation. L'étude montre que l'augmentation du taux de cisaillement accroît initialement les collisions en raison de sections transversales de rencontre plus grandes. Cependant, si les potentiels de surface sont suffisamment élevés, la double couche électrique stabilise les particules, empêchant toute nouvelle agrégation.

Les simulations indiquent que les sections d'agrégation efficaces, qui représentent la zone d'une particule ou d'un agrégat qui interagit avec d'autres particules dans un fluide, sont essentielles pour comprendre les probabilités de collision. Une section d'agrégation effective plus grande augmente la probabilité de rencontre et d'agrégation des particules. Lorsque les particules sont positionnées plus près des parois, leur vitesse relative est réduite, ce qui rend difficile pour l'énergie convective de surmonter les forces de répulsion dues à la lubrification et à la double couche électrique. En revanche, lorsque les particules sont plus éloignées de ces limites, l'énergie convective devient plus importante, ce qui facilite l'agrégation.

L'étude met également en évidence l'influence du potentiel de surface sur la dynamique d'agrégation. Lorsque le potentiel de surface dépasse un certain seuil, les forces de répulsion de la double couche électrique peuvent empêcher l'agrégation. Cet effet est encore amplifié par l'augmentation des taux de cisaillement, qui améliore la séparation des particules et augmente le seuil de stabilisation. En outre, la recherche explore comment la composition de la population de particules affecte l'agrégation. Dans les systèmes comportant des proportions variables de particules de charges opposées, la dynamique est principalement déterminée par les interactions entre ces particules. Aux premiers stades de l'agrégation, la concentration d'un type de particule diminue de façon linéaire, ce qui indique une croissance progressive des agrégats.

1.8 Conclusion

Parmi les méthodes couramment utilisées pour simuler le comportement des suspensions colloïdales confinées entre des parois, on trouve la méthode Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics (SRD-MD) [9, 60, 61]. Cette approche permet de modéliser les écoulements des suspensions en tenant compte des effets hydrodynamiques et des fluctuations thermiques. De plus, cette méthode a été validée pour reproduire des écoulements de type Poiseuille [66, 103] et est particulièrement adaptée pour étudier la focalisation inertielle dans les canaux microfluidiques [80, 104]. Dans cette thèse, la méthode SRD-MD sera utilisée pour étudier comment les colloïdes s'agrègent dans un écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles.

D'après la littérature, plusieurs paramètres influencent l'agrégation, notamment les effets hydrodynamiques, la vitesse d'écoulement, les potentiels d'interaction et les puits de potentiel. Ces facteurs peuvent modifier la morphologie des agrégats et leur dynamique. Nous étudierons leur impact dans notre système.

Tout d'abord, nous étudierons l'agrégation sous écoulement pour un seul type de particules. Ensuite, nous analyserons l'agrégation impliquant deux types de particules. La configuration de la boîte de simulation 3D restera la même tout au long de la thèse : une boîte parallélépipédique ayant deux plans parallèles représentant des murs infinis.

Nous examinerons, en l'absence d'écoulement dans un milieu confiné avec des parois répulsives, l'effet du puits de potentiel d'interaction entre les colloïdes sur la morphologie et la stabilité des agrégats, un aspect qui a également été étudié dans des travaux antérieurs de la référence [4]. Ensuite, nous analyserons cette variation en présence de différentes vitesses d'écoulement afin d'évaluer l'effet de la vitesse du flux sur la morphologie des agrégats, leur formation et leur rupture. L'influence des parois attractives sera également étudiée.

Dans la dernière partie, nous allons étudier l'hétéroagrégation. Nous commencerons par comparer les résultats obtenus sans écoulement à ceux de la référence [91], puis nous ajouterons l'écoulement afin d'examiner l'effet du flux sur l'hétéroagrégation et la cristallisation.

2 Méthode de simulation (SRD-MD)

Sommaire

Intro	oduction	1	58		
2.1	Principe de la méthode SRD 60				
	2.1.1	Méthode (SRD)	60		
	2.1.2	Paramètres SRD	61		
	2.1.3	Conditions aux limites périodiques	63		
	2.1.4	Invariance Galiléenne	65		
	2.1.5	Propriétés dynamiques	65		
2.2	Simulation d'une suspension colloïdale				
2.3	Principe de la méthode de Dynamique Moléculaire				
2.4	Couplage SRD-MD				
	2.4.1	Interactions colloïde - fluide: Potentiel répulsif uniquement	77		
	2.4.2	Interaction colloïde-colloïde	78		
	2.4.3	Choix des paramètres SRD-MD pour cette thèse	80		
2.5	Conclu	usion	84		

Introduction

En 1999, Malevanets et Kapral [60, 61] ont développé un algorithme permettant de simuler le comportement d'un fluide mésoscopique nommé Stochastic Rotation Dynamics (SRD). Cet algorithme, largement utilisé dans de nombreuses recherches, est également connu sous le nom de "Multi-Particle Collision Dynamics" (MPCD). Cette approche mésoscopique permet de décrire le comportement d'un fluide et aussi ses fluctuations thermiques pour l'étude de la diffusion des colloïdes. De plus, elle capture les couplages hydrodynamiques dans des fluides simples et complexes, couvrant différents régimes hydrodynamiques et s'appliquant à diverses géométries [9].

Une attention particulière est accordée à la dérivation de règles SRD appropriées pour prendre en compte les conditions aux limites souhaitées aux interfaces solide/fluide. De plus, pour comprendre le comportement du fluide en SRD, il est essentiel d'analyser des paramètres tels que le coefficient de diffusion, la viscosité du fluide et le nombre de Schmidt, en les comparant aux équations analytiques correspondantes. La méthode SRD permet également de comparer les résultats des simulations à des résultats analytiques, offrant ainsi un avantage considérable [63].

La méthode SRD vise à reproduire, à une échelle mésoscopique, les comportements macroscopiques prédits par les équations de Navier-Stokes. En mécanique des fluides, les équations de Navier-Stokes sont des équations partielles non linéaires aux dérivées partielles dans le domaine de l'approximation continue qui décrivent le mouvement des fluides "newtoniens". Ces équations peuvent être exprimées comme suit: L'équation de conservation de la masse:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{2.1}$$

avec ρ correspondant à la densité du fluide et \vec{v} au vecteur vitesse du fluide.

La conservation de la quantité de mouvement est exprimée selon l'équation suivante:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\otimes\vec{v}) = -\vec{\nabla}p + \vec{\nabla} \cdot \overline{\tau} + \rho\vec{f}$$
(2.2)

avec p la pression, $\overline{\overline{\tau}} = (\tau_{i,j})_{i,j}$ le tenseur des contraintes visqueuses et \vec{f} la résultante des forces massiques s'exerçant dans le fluide.

La conservation de l'énergie peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[(\rho e + p)\vec{v}\right] = \vec{\nabla} \cdot \left(\overline{\vec{\tau}} \cdot \vec{v}\right) + \rho \vec{f} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\dot{q}}\right) + r \tag{2.3}$$

avec *e* l'énergie totale par unité de masse, \vec{q} est le flux de chaleur perdue par conduction thermique et *r* représente la perte de chaleur volumique due au rayonnement.

La méthode SRD assure la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Afin d'introduire les colloïdes dans le système pour simuler un comportement d'une suspension colloïdale, on utilisera la méthode de Dynamique Moléculaire (MD) qui sera couplée à la méthode SRD. La méthode de Dynamique Moléculaire (MD) est une méthode de simulation numérique utilisée pour étudier le mouvement à l'échelle atomique. Elle consiste à intégrer numériquement l'équation du mouvement de Newton pour les particules colloïdales à l'aide de l'algorithme de Verlet Vitesse [105, 106].

Pour coupler ces deux méthodes, Malevanets et Kapral [60, 61] ont montré comment mettre en œuvre un schéma hybride SRD-MD, couplant les colloïdes aux particules de fluide SRD, permettant ainsi les échanges de quantités de mouvement entre les particules de solvant et les colloïdes. Ce couplage est réalisé à travers les interactions colloïde - fluide.

Dans la première partie de ce chapitre, la méthode SRD pour modéliser le fluide est décrite en détail. Ensuite, on explorera les paramètres clés de cette méthode, indispensables pour déterminer avec précision les valeurs du coefficient de diffusion, de la viscosité du fluide, ainsi que celles du nombre de Schmidt en les comparant avec leurs expressions analytiques.

Dans la deuxième partie, la méthode de Dynamique Moléculaire (MD) est décrite ainsi que le couplage SRD-MD. Les forces d'interaction utilisées dans cette étude entre les particules de fluide SRD et les colloïdes, ainsi que les interactions entre les colloïdes eux-mêmes, seront présentées.

2.1 Principe de la méthode SRD

2.1.1 Méthode (SRD)

L'algorithme SRD (Stochastic Rotation Dynamics) reproduit le champ de vitesse d'un fluide tel que décrit par les équations de Navier-Stokes, tout en prenant en compte l'agitation thermique (mouvement brownien) [107]. Le fluide est ainsi représenté par des particules ponctuelles dont la dynamique est simple, avec une évolution des positions et des vitesses en deux phases: une phase de propagation et une phase de collision. La Fig.(2.1) illustre le schéma de la boîte SRD.



Figure 2.1 – Schéma illustrant la boîte de simulation SRD.

2.1.1.1 Phase de propagation

La première phase correspond à l'écoulement libre, les positions sont propagées suivant le vecteur vitesse pendant un temps noté Δt_{SRD} [63].

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t_{SRD}) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t_{SRD}$$
(2.4)

 $\mathbf{r}_i(t)$ et $\mathbf{v}_i(t)$ représentent respectivement les position et vitesse de la particule *i*. Dans cette phase, les particules n'interagissent pas entre elles.

2.1.1.2 Phase de collision

La seconde phase correspond à la phase de collision. La boîte de simulation est divisée en cellules cubiques de même taille a_0 . Dans chaque cellule de collision, les particules de fluide échangent entre elles de la quantité de mouvement. Un axe orienté aléatoirement est défini pour chaque cellule de collision, et les vitesses des particules relatives à la vitesse du centre de masse de la cellule $\mathbf{v}_{c.m.}$ sont tournées d'un angle α fixe autour de cet axe [63]:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t_{SRD}) = \mathbf{v}_{c.m.}(t) + R_\alpha[\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_{c.m.}(t)]$$
(2.5)

où R_{α} correspond à la matrice de rotation.

L'étape de collision conserve la vitesse du centre de masse de la cellule.

Les deux phases de la méthode SRD garantissent la conservation locale de la quantité de mouvement et de matière. Cela permet de retrouver les équations de Navier-Stokes [108].

Selon la discussion approfondie de Padding et Louis [11], le fluide SRD présente les propriétés hydrodynamiques d'un fluide réel, notamment en termes de nombres hydrodynamiques sans dimension. La quantité de mouvement échangée dans une cellule par unité de temps, ainsi que la viscosité du fluide SRD, dépendent du nombre de particules de solvant par cellule γ , de l'angle de rotation α et de l'intervalle de temps entre les étapes de collision Δt_{SRD} .

2.1.2 Paramètres SRD

Dans cette section, nous discuterons de trois paramètres qui constituent une base pour le choix des autres paramètres de la méthode SRD: le libre parcours moyen adimensionné λ , γ et α .

 λ représente le nombre moyen de cellules qu'une particule peut parcourir entre deux collisions. Si ce nombre est supérieur à 1, cela signifie que le mouvement est rapide, et nous sommes alors dans un régime gazeux. En revanche, si $\lambda < 1$, les particules restent en moyenne dans la même cellule (moins d'une cellule parcourue), cela correspond au régime liquide, qui est le cas que nous recherchons. Nous allons donc choisir λ inférieur à 1 [109, 110].

Plus le nombre de particules de fluide par cellule (γ) est grand, plus les résultats seront précis, mais le temps de simulation sera plus long. Une bonne approximation est de

prendre entre 5 et 10 particules par cellule.

L'avantage de l'algorithme SRD permet de dériver des formules analytiques pour les coefficients de transport en fonction de γ , α et λ .

Les unités utilisées dans ce qui suit sont sans dimension et dépendent de la masse des particules de fluide comme unité de masse, de la taille des cellules de collision a_0 comme unité de longueur et de $k_B T$ comme unité d'énergie où T représente la température et k_B la constante de Boltzmann. L'unité de temps est alors [11]:

$$t_0 = a_0 \sqrt{\frac{m_f}{k_B T}} \tag{2.6}$$

L'intervalle temporel Δt_{SRD} séparant deux phases de collision permet de déterminer le libre parcours moyen adimensionné. Il est donné par l'équation suivante [11]:

$$\lambda = \frac{\Delta t_{SRD}}{t_0} \tag{2.7}$$

Les trois tableaux ci-dessous présentent les unités de base, les unités dérivées et les paramètres de la simulation SRD [11].

a_0	Taille d'une cellule de collision	
m_f	Masse des particules de fluide	
$k_B T$	Énergie	

Tableau 2.1 – Unités de base de la méthode SRD.

$t_0 = a_0 \sqrt{\frac{m_f}{k_B T}}$	Unité de temps
$D_0 = \frac{a_0^2}{t_0}$	Unité de transport diffusif
$\eta_0 = \frac{m_f}{a_0 t_0}$	Viscosité

Tableau 2.2 – Unités dérivées de la méthode SRD.

γ	Nombre moyen de particules par cellule			
α	Angle de rotation			
$\lambda = \frac{\Delta t_{SRD}}{t_0}$	Libre parcours moyen adimensionné			
Tableau 2.3 – Paramètres de la méthode SRD.				

2.1.3 Conditions aux limites périodiques

L'environnement des particules en périphérie est déformé lorsqu'un système explicite est considéré à l'intérieur d'une boîte en raison des effets de bords par rapport aux particules du centre. Des conditions périodiques aux limites sont ajoutées : il faut reproduire à l'infini un ensemble complet de particules relativement restreint dans une boîte centrale dans les trois directions de l'espace (Fig.(2.2)) pour que les forces agissant sur les particules soient équivalentes à celles d'un système plus grand et plus réaliste [107, 111].



Figure 2.2 – Représentation (en 2D) des conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation (en rouge) répliquée dans les deux directions de l'espace (en noir). La flèche correspond au déplacement d'une particule sortant de la boîte centrale a: ses images dans les cellules voisines se déplacent de manière analogue [111].

L'application de conditions aux limites périodiques entraîne la duplication exacte de la boîte de simulation principale dans tous les directions, créant ainsi une grille sans fin de boîtes de simulation, comme illustré à la Fig.(2.3). Cela implique deux effets sur la simulation [11, 112] :

- 1. Lorsqu'une particule sort d'une face de la boîte, elle rentre par la face opposée. Par exemple, si une particule a une coordonnée x qui devient supérieure à L_x , cela signifie qu'elle a quitté la frontière droite. Elle doit alors réapparaître à la frontière gauche avec une coordonnée x réduite de L_x . Inversement, si x devient inférieur à 0, il faut lui ajouter L_x pour obtenir sa nouvelle coordonnée.
- 2. Dans le calcul des forces, une particule n'interagit pas seulement avec les particules proches dans la boîte centrale, mais aussi avec les images de particules dans les copies voisines de la boîte. Pour éviter de prendre plusieurs fois en compte les mêmes interactions, nous appliquerons la convention d'image minimale, donc lors du calcul des interactions entre les particules i et j, nous ne considérons que la paire d'images la plus proche.



Figure 2.3 – Explication des conditions aux limites périodiques et de la convention d'image minimale en 2D. Le contenu de la boîte centrale (jaune) est répliqué dans toutes les directions. La particule rouge, avec une distance de coupure inférieure à la moitié de la boîte, n'interagit pas directement avec la particule bleue centrale, mais avec son image la plus proche à gauche. [11].

Par exemple, on suppose que deux particules i et j partagent la même coordonnée y, avec la particule i positionnée à $x_i = 0.1L_x$ et la particule j à $x_j = 0.8L_x$. Si $r_{coupure} = 0.4L_x$, la distance directe dans la boîte centrale est $|x_i - x_j| = 0.7L_x$, ce qui excède $r_{coupure}$. Par conséquent, elles n'interagissent pas directement dans la boîte centrale. Toutefois, l'image périodique la plus proche de j à i se situe à $x'_j = x_j - L_x = -0.2L_x$, ce qui entraîne une séparation $|x_i - x'j| = 0.3L_x$, un écart qui est inférieur au seuil de $r_{coupure}$. Ainsi, la force entre i et j doit être déterminée en fonction de cette distance minimale [11].

Il est essentiel de souligner que la convention d'image minimale ne devrait pas seulement être utilisée lors de l'évaluation des forces entre particules, mais aussi lors de la construction de la liste des voisins, étant donné que les particules positionnées aux extrémités opposées du cube peuvent en réalité se trouver à proximité l'une de l'autre.

2.1.4 Invariance Galiléenne

L'invariance Galiléenne n'est pas respectée pour certains jeux de paramètres dans la méthode SRD. En effet, lorsque le libre parcours moyen adimensionné $\lambda \leq 0.1$ ou en d'autres termes $\Delta t_{SRD} \ll t_0$, les particules restent dans la même cellule de collision pendant plusieurs pas de temps. Cela implique qu'elles participent à la rotation avec les mêmes particules plusieurs fois. La vitesse des particules devient ainsi corrélée à celle des autres particules présentes dans la même cellule. Le système n'est plus invariant par translations.

Afin de trouver une solution à ce problème, une translation aléatoire des cellules de collision est réalisée avant chaque phase de collision [108]. Un déplacement d'un vecteur aléatoire ayant des composantes appartenant à l'intervalle $[-a_0/2; +a_0/2]$ permet de réaliser la translation. Une fois l'étape de collision réalisée, les cellules sont remises à leur position initiale [113].

2.1.5 Propriétés dynamiques

2.1.5.1 Coefficient de diffusion

Forme analytique: Diffusivité de la masse

Le coefficient de diffusion est une grandeur caractéristique du phénomène de diffusion de la matière.

En considérant ce mouvement comme une marche aléatoire, le coefficient de diffusion d'une particule dans un fluide SRD pur est donc exprimé par $\frac{D_f}{D_0} \approx \lambda$ exprimé en unités de $D_0 = \frac{a_0^2}{t_0} = \frac{a_0 k_B T}{m}$ [11]. Une dérivation plus systématique du coefficient de diffusion d'une particule de fluide, tout en respectant l'hypothèse des collisions aléatoires, aboutit à

l'expression suivante [11, 114, 115]:

$$\frac{D_f}{D_0} = \lambda \left[\frac{3}{2(1 - \cos \alpha)} \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} - \frac{1}{2} \right]$$
(2.8)

L'équation (2.8) commence à montrer des écarts par rapport aux simulations pour $\lambda \leq 0.6$, lorsque des corrélations cinétiques commencent à se développer sur une période plus prolongée [11].

Calcul du coefficient de diffusion dans une simulation

Pour une simulation, le coefficient de diffusion peut être calculé de trois manières différentes, comme suit [11, 116, 117, 118]:

a. Fonction d'autocorrélation de la vitesse [119]: L'intégrale temporelle de la fonction d'autocorrélation de la vitesse : $\phi(t) \equiv \langle v_i(t).v_i(0) \rangle$, donne le coefficient de transport dépendant du temps suivant:

$$D_T(t) = \frac{1}{dN_f} \sum_{i=1}^{N_f} \int_0^t \langle v_i(t') . v_i(0) \rangle \, \mathrm{d}t'$$
(2.9)

La moyenne est prise sur les N_f particules identiques et d(=3) est la dimensionnalité du système. Le coefficient de diffusion traceur correspond à la limite hydrodynamique $D_T = \lim_{t \to \infty} D_t(t).$

b. Fonction d'autocorrélation du déplacement: La fonction d'autocorrélation du déplacement est $C_T(t) \equiv \langle \delta r_i(t) . \delta r_i(0) \rangle$, où $\delta r_i(t_m)$ est le changement de la position de la particule *i* entre deux pas de temps discrets consécutifs: $t_m = m\tau_0$ et $t_{m-1} = (m-1)\tau_0$. Le coefficient de diffusion traceur est donné par:

$$D_T = \frac{1}{\mathrm{d}\tau_0 N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \left[\frac{1}{2} \left\langle \delta r_i(0) \cdot \delta r_i(0) \right\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \left\langle \delta r_i(k\tau_0) \cdot \delta r_i(0) \right\rangle \right]$$
(2.10)

c. Déplacement carré moyen: Le coefficient de diffusion traceur peut également être calculé à partir du déplacement carré moyen:

$$D_T = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{2 \mathrm{d}N_f t} \sum_{i=1}^{N_f} \left\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle$$
(2.11)

2.1.5.2 Viscosité

Forme analytique: Diffusivité de la quantité de mouvement

La viscosité peut être définie comme un ensemble des phénomènes de résistance au mouvement d'un fluide pour un écoulement avec ou sans turbulence. La viscosité peut dissiper l'énergie du fluide et diminuer sa liberté d'écoulement.

Viscosité cinématique

La propagation d'une fluctuation de vitesse δv peut être décrite par une équation de diffusion [107, 108]:

$$\frac{\partial \delta v}{\partial t} = \nu_{cinématique} \nabla^2 \delta v \tag{2.12}$$

De façon analogue à la diffusion, on a [11, 120]:

$$\nu_0 = D_0 \tag{2.13}$$

La quantité de mouvement est transportée selon deux mécanismes [11, 115]:

a. Par le flux de particules entre les étapes de collision, conduisant à une contribution 'cinétique' ($\nu_{cinétique}$).

b. Par la redistribution de la quantité de mouvement entre les particules de chaque cellule pendant l'étape de collision, entraînant une contribution 'collisionnelle' ν_{col} .

L'expression analytique de la viscosité cinématique en SRD est la suivante:

$$\nu_{cinématique} = \nu_{cinétique} + \nu_{col} \tag{2.14}$$

où les deux expressions $v_{cinétique}$ et v_{col} sans dimensions, peuvent être écrites selon:

$$\frac{\nu_{cinétique}}{\nu_0} = \frac{\lambda}{3} \left[\frac{15\gamma}{(\gamma - 1 + e^{-\gamma})[4 - 2\cos(\alpha) - 2\cos(2\alpha)]} - \frac{3}{2} \right]$$
(2.15)

$$\frac{\nu_{col}}{\nu_0} = \frac{1}{18\lambda} [1 - \cos(\alpha)] \left(1 - \frac{1}{\gamma} + \frac{e^{-\gamma}}{\gamma} \right)$$
(2.16)

Viscosité dynamique

La relation entre la viscosité cinématique $\nu_{cinématique}$ et la viscosité dynamique η dépend de la masse volumique du fluide ρ_f :

$$\eta = \rho_f \times \nu_{cinématique} \tag{2.17}$$

avec $\rho_f = \frac{m_f \gamma}{a_0^3}$.

Calcul de la viscosité dans une simulation

Pour une simulation, la viscosité peut être calculée à partir de la fonction d'autocorrélation de la contrainte [61, 109, 121]:

$$\eta = \frac{m_f^2 n_f \Delta t_{SRD}}{N_f k_B T} \left(\frac{1}{2} \left\langle \sigma_{xy}^2(0) \right\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \left\langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \right\rangle \right)$$
(2.18)

où $n_f = \frac{N_f}{V_f} = \frac{\gamma}{a_0^3}$ est le nombre de particules par unité de volume.

$$\sigma_{xy}(t) = -\frac{1}{\Delta t_{SRD}} \sum_{i=1}^{N_f} \left[v_{ix}(t) \Delta \xi_{iy}(t) + \Delta v_{ix}(t) \Delta \xi_{iy}^S(t) \right]$$
(2.19)

avec $\Delta \xi_{iy}(t) = \xi_{iy}(t + \Delta t_{SRD}) - \xi_{iy}(t)$; $\Delta \xi_{iy}^S(t) = \xi_{iy}(t + \Delta t_{SRD}) - \Delta \xi_{iy}^S(t + \Delta t_{SRD})$ et $\Delta v_{ix}(t) = v_{ix}(t + \Delta t_{SRD}) - v_{ix}(t)$. La quantité $\xi_i(t)$ est la coordonnée de cellule de la particule *i* à l'instant *t* et $\xi_i(t)^S$ est sa coordonnée de cellule dans la grille translatée (en utilisant la procédure de translation de grille vue dans la section 2.1.4).

2.1.5.3 Nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt est une grandeur sans dimension, introduite par l'ingénieur allemand Ernst Heinrich Wilhelm Schmidt (1892-1975). Ce nombre est défini comme le rapport de la viscosité cinématique par rapport au coefficient de diffusion. Il sert à caractériser les écoulements de fluide où se produisent simultanément des processus de diffusion de la quantité de mouvement et de la masse. La formule est la suivante:

$$Sc = \frac{v_{cinématique}}{D_f} \tag{2.20}$$

Dans un gaz, les particules se rencontrent moins fréquemment, ce qui limite l'échange de quantité de mouvement causé par les chocs par rapport à un liquide, et favorise le transfert de matière. Donc le nombre de Schmidt d'un gaz doit être inférieur à 1 [122]. Le phénomène inverse se produit pour un liquide, où la viscosité joue un rôle prépondérant lorsque les particules sont en contact. Selon Padding et Louis [11], pour λ petit, on a la relation approchée:

$$Sc \approx \frac{1}{3} + \frac{1}{18\lambda^2} \tag{2.21}$$

2.1.5.4 Vérification des propriétés dynamiques

Le coefficient de diffusion et la viscosité dépendent de trois paramètres : l'angle de rotation α , le libre parcours moyen adimensionné λ , et le nombre moyen de particules par cellule γ . Dans les équations, nous allons observer les variations de ces propriétés en fonction de α et de Δt_{SRD} . Ainsi, lorsque l'un des paramètres est fixé, l'autre varie.

Le tableau (2.4) présente les paramètres des simulations nommées simulation 1 et simulation 2. Deux jeux de paramètres sont présentés, en faisant varier le nombre de particules par cellule γ . À noter que les résultats sont moyennés sur 8 simulations.

Ces paramètres sont utilisés uniquement dans cette section pour valider le fonctionnement du code, quelle que soit la valeur de γ , en comparant les résultats aux équations analytiques du coefficient de diffusion, de la viscosité et du nombre de Schmidt.

	Simulation 1	Simulation 2
Nombre total des particules ' N_f '	163 840	327 680
Nombre moyen de particules par cellule ' γ '	5	80
Taille de la cellule de collision cubique ' a_0 ' (m)	2	2
Taille de la boîte cubique (m)	$L_{x,y,z} = 64 \times a_0$	$L_{x,y,z} = 32 \times a_0$
$\beta = \frac{1}{k_B T} (J^{-1})$	3	3
Masse du fluide ' m_f ' (kg)	1	1

Tableau 2.4 – Paramètres des simulations 1 et 2.

Coefficient de diffusion

Nous allons voir dans cette section la variation du coefficient de diffusion, équation (2.8), en fonction de l'intervalle de temps entre deux collisions Δt_{SRD} pour les paramètres de simulation 1 et 2 pour un angle de rotation fixe $\alpha = 90^{\circ}$.



Figure 2.4 – Coefficient de diffusion en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. La courbe noire représente la solution analytique de l'équation (2.8).

Chaque point bleu de la Fig.(2.4) correspond à un résultat moyen sur 8 simulations.

Le coefficient de diffusion est plus important pour une valeur de Δt_{SRD} plus grande, ce qui correspond à une grande diffusion de particules pour un intervalle de temps plus large. En outre, plus la boîte contient de particules, plus le coefficient de diffusion est petit, ce qui est cohérent avec les deux graphiques de la Fig.(2.4) montrant que la valeur est plus élevée pour la simulation 1 qui inclut un nombre plus petit de particules. Les résultats des simulations sont cohérents avec les courbes théoriques.

Maintenant, nous allons voir la variation du coefficient de diffusion en fonction de l'angle de rotation α pour les paramètres de simulation 1 et 2 pour un intervalle de temps fixe $\Delta t_{SRD} = 1$.



Figure 2.5 – Coefficient de diffusion en fonction de α pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. La courbe noire représente la solution analytique de l'équation (2.8).

Le coefficient de diffusion et l'angle de rotation sont inversement proportionnels. Plus l'angle de rotation est grand, plus le coefficient de diffusion est petit. Cela signifie que les particules diffusent davantage pour des angles de rotation plus petits.

Les résultats des simulations sont cohérents avec les courbes théoriques.

Viscosité

Les équations (2.14), (2.15), (2.16) et (2.17) décrivent les différentes composantes de la viscosité d'un fluide. De même, nous allons observer la variation de la viscosité en fonction de l'intervalle de temps entre deux collisions Δt_{SRD} pour les paramètres de simulation 1 et 2 pour un angle de rotation fixe $\alpha = 90^{\circ}$.



Figure 2.6 – Viscosité en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. Les courbes analytiques représentent les solutions des équations (2.15), (2.16) et (2.14).

Pour des valeurs de $\Delta t_{SRD} \leq 1$, la moyenne est réalisée sur 10 simulations indépendantes. Sinon, elle est réalisée sur 8 simulations indépendantes.

Sur les graphiques de la Fig.(2.6), on remarque que pour des valeurs de pas de temps $\Delta t_{SRD} < 1$ (Fig.(2.6.a)) et $\Delta t_{SRD} \leq 1$ (Fig.(2.6.b)), la courbe de la viscosité collisionnelle est au-dessus de la courbe de viscosité cinétique. Cela nous permet de mieux comprendre comment choisir les bonnes valeurs pour simuler un état liquide, où la viscosité collisionnelle doit être prédominante par rapport à la viscosité cinétique.

Les résultats des simulations sont en accord avec les courbes analytiques.

Maintenant nous allons voir la variation de la viscosité en fonction de l'angle de rotation α pour les paramètres de simulation 1 et 2 pour un intervalle de temps fixe $\Delta t_{SRD} = 1$.


Figure 2.7 – Viscosité en fonction de α pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2. Les courbes analytiques représentent les solutions des équations (2.15), (2.16) et (2.14).

D'après les courbes de la Fig.(2.7.a), les valeurs de l'angle de rotation α comprises entre 90° et 180°, et de la Fig.(2.7.b) pour $\alpha > 40^{\circ}$, correspondent à un état liquide. Les résultats des simulations et les courbes analytiques sont cohérents.

Nombre de Schmidt

Nous allons voir la variation du nombre de Schmidt, équation (2.20), en fonction de l'intervalle de temps Δt_{SRD} et en fonction de l'angle de rotation α pour les paramètres de simulation 1 et 2.



Figure 2.8 – Variation du nombre de Schmidt en fonction de Δt_{SRD} pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2.



Figure 2.9 – Variation du nombre de Schmidt en fonction de α pour a) Simulation 1 et b) Simulation 2.

Dans la Fig.(2.8), on remarque que quand Δt_{SRD} augmente, la diffusion sera plus importante et donc le nombre de Schmidt diminuera.

Dans la Fig.(2.9), le nombre de Schmidt est grand pour des valeurs plus grandes de α . Ceci est due au terme de diffusion qui est petit pour des grandes valeurs de l'angle de rotation α .

En conclusion, les résultats des simulations montrent un bon accord avec les résultats analytiques pour deux paramètres de simulation différents. Il est essentiel de bien choisir les paramètres afin de simuler un état liquide et de produire les propriétés du fluide de manière réaliste. Nous avons choisi d'adapter $\gamma = 5$, avec un angle de rotation $\alpha = 130^{\circ}$ et $\lambda = 0.1$.

2.2 Simulation d'une suspension colloïdale

Pour modéliser une suspension colloïdale de manière réaliste, il est essentiel de considérer à la fois le comportement du fluide et celui des particules colloïdales qu'il contient.

Après avoir présenté la méthode de simulation SRD pour simuler le fluide tout en tenant compte de ses propriétés hydrodynamiques, il est nécessaire de modéliser les colloïdes pour reproduire fidèlement une suspension colloïdale. Ces colloïdes, dispersés dans le fluide, interagissent selon des potentiels spécifiques. Pour cela, la méthode de Dynamique Moléculaire (MD) est particulièrement adaptée, car elle permet de capturer les interactions à l'échelle des particules et d'examiner leur comportement dynamique. Le passage de la SRD seule à une approche couplée SRD-MD est donc important pour simuler les interactions complexes entre le fluide et les colloïdes, ainsi qu'entre les colloïdes eux-mêmes, et pour étudier la formation et la stabilité des agrégats colloïdaux dans un environnement confiné.

2.3 Principe de la méthode de Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire (MD) est une méthode connue et utilisée dans l'étude numérique des fluides et des solides [8, 67, 123]. Cette méthode de simulation servira à comprendre le comportement des colloïdes. La réalisation de cette méthode est simple. Dans sa formulation standard, dans une boîte de simulation fixe, les équations de mouvement newtoniennes des particules sont résolues numériquement:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad \text{et} \quad m_c \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \tag{2.22}$$

 m_c correspond à la masse du colloïde, \mathbf{r}_i et \mathbf{v}_i sont respectivement la position et la vitesse de la particule colloïdale i. $\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}$ où \mathbf{F}_{ij} correspond à la force exercée par la particule j sur la particule i et peut être évaluée à partir du potentiel d'interaction U_{ij} en utilisant:

$$\mathbf{F}_{ij} = \nabla U_{ij} \tag{2.23}$$

Les trajectoires des particules sont obtenues en résolvant le système d'équation (2.22) avec un intervalle de temps discret Δt_{MD} .

Pour intégrer les équations du mouvement, l'algorithme de Verlet vitesse (Velocity Verlet Algorithm) est utilisé. La position et la vitesse de chacune des particules sont mises à jour à chaque étape de temps de la simulation selon:

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t_{MD}) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t_{MD}\mathbf{v}_{i}(t) + \frac{(\Delta t_{MD})^{2}}{2}\mathbf{a}_{i}(t)$$
(2.24)

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t_{MD}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t_{MD}}{2} \left[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t_{MD}) \right]$$
(2.25)

où $\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i / m_c$ est l'accélération de la particule *i*.

2.4 Couplage SRD-MD



Figure 2.10 – Schéma illustratif de l'axe de temps montrant les interactions fluide, colloïde-colloïde et fluide-colloïde.

Le schéma de l'axe des temps de la Fig.(2.10) montre qu'entre chaque pas de temps SRD, il y a plusieurs pas de temps MD. Les étapes de collision des particules de fluide ont lieu aux pas SRD, tandis que durant les pas MD, les interactions entre les colloïdes eux-mêmes et entre les colloïdes et le fluide se produisent. Ainsi, le potentiel d'interaction est l'outil qui permet de coupler ces deux méthodes [8, 12, 124, 125].

Les interactions entre les particules de fluide n'ont lieu qu'au cours des étapes SRD. Étant donné que le nombre de particules de fluide est considérablement plus élevé que celui des colloïdes, l'approximation des interactions par SRD accélère grandement la simulation [10].

2.4.1 Interactions colloïde - fluide: Potentiel répulsif uniquement

Ce potentiel est utilisé pour décrire l'interaction répulsive colloïde-fluide $V_{cf}^{IP}(r)$ dans les équations de MD [8, 11, 118]:

$$V_{cf}^{IP}(r) = \begin{cases} \epsilon_{cf} \left(\frac{\sigma_{cf}}{r}\right)^{12}, & \text{si } r \le r_c = 2.5\sigma_{cf} \\ 0, & \text{si } r > r_c \end{cases}$$
(2.26)

Les paramètres de l'équation (2.26) sont présentés dans le tableau (2.5):

a_c	Rayon du colloïde
ϵ_{cf}	$2.5k_BT$
σ_{cf}	$0.8a_c$
r	Distance centre-centre

 ${\bf Tableau} \ {\bf 2.5-Paramètres} \ {\rm des} \ {\rm potentiels} \ {\rm d'interaction} \ {\rm collo\" \ddot{\rm o}de-fluide}.$

Il est important de choisir σ_{cf} légèrement inférieur au rayon du colloïde a_c afin d'éviter une attraction de déplétion entre les colloïdes [11, 126]. Dans ce travail, $\sigma_{cf} = 0.8a_c$ est utilisé. Les particules de fluide peuvent pénétrer légèrement la surface des colloïdes. Même lorsque les colloïdes sont en contact, les particules de fluide peuvent glisser entre les colloïdes, ajoutant ainsi de la lubrification aux interactions colloïde-colloïde.

2.4.2 Interaction colloïde-colloïde

2.4.2.1 Potentiel en puissance inverse (IP)

Ce potentiel est utilisé pour décrire l'interaction répulsive colloïde-colloïde $V_{cc}^{IP}(r)$ dans les équations de MD [8, 11, 118]:

$$V_{cc}^{IP}(r) = \begin{cases} \epsilon_{cc} \left(\frac{\sigma_{cc}}{r}\right)^{12}, & \text{si } r \le r_c = 2.5\sigma_{cc} \\ 0, & \text{si } r > r_c \end{cases}$$
(2.27)

Les paramètres de l'équation (2.27) sont présentés dans le tableau (2.6):

ϵ_{cc}	$2.5k_BT$	
σ_{cc}	$2a_c$	
a_c	Rayon du colloïde	
r	Distance centre-centre	

Tableau 2.6 – Paramètres des potentiels d'interaction colloïde-colloïde.

2.4.2.2 Potentiel de Lennard-Jones Généralisé (GLJ)

Pour étudier l'agrégation, différents potentiels attractifs peuvent modéliser les interactions entre les colloïdes, comme le potentiel de Lennard-Jones généralisé.

Ce potentiel est une fonction d'interaction utilisée pour modéliser l'énergie potentielle entre deux particules en fonction de leur distance relative. Cette fonction potentielle est définie par l'équation [127]:

$$U_{GLJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \right]$$
(2.28)

où n = 18, ϵ représente la profondeur du puits de potentiel qui correspond à l'énergie minimale d'interaction entre les particules, $\sigma = 2a_c$ et r est la distance entre deux colloïdes.



Figure 2.11 – Potentiel attractif de Lennard-Jones généralisé pour deux profondeurs de puits de potentiel $4k_BT$ et $10k_BT$.

La Fig.(2.11) montre un potentiel attractif de Lennard-Jones entre les colloïdes, avec deux puits de potentiel, $4k_BT$ et $10k_BT$. La profondeur du puits de $4k_BT$ est relativement faible et représente une liaison entre les colloïdes susceptible de se rompre assez facilement, tandis que le puits plus profond de $10k_BT$ indique une attraction plus forte, rendant la rupture des liaisons plus difficile.

Dans la référence [4], Bochicchio et ses collègues ont étudié le phénomène d'agrégation dans un milieu non confiné sans écoulement en utilisant la méthode de dynamique brownienne. Ils ont utilisé un potentiel (DLVO) comme potentiel attractif entre les particules [128, 129] en changeant la profondeur du puits de potentiel pour voir son impact sur le processus d'agrégation. Il ont trouvé que pour un puits faible, des agrégats compacts et bien ordonnés sont obtenus, tandis que pour un puits plus grand, ils ont observé des agrégats peu compacts avec des ramifications. La Fig.(2.12) illustre ces résultats. Cet effet a également été prouvé expérimentalement au sein de l'équipe et dans d'autres recherches [130, 131].



Figure 2.12 – Forme de l'agrégat à t = 4 min avec une fraction volumique de 6% pour une profondeur du puits de potentiel de: a) $9.6k_BT$ et b) $3.3k_BT$ [4].

2.4.2.3 Potentiel de Yukawa

Le potentiel de Yukawa a été développé en 1935 par le physicien japonais Hideki Yukawa [132]. Il représente l'interaction entre deux particules chargées. Le potentiel de Yukawa utilisé par la suite est le suivant [91]:

$$U_{Yukawa}(r) = 2U^* \times \frac{q_i q_j}{r} \times a_c \times e^{-\kappa(r-2a_c)}$$
(2.29)

avec a_c rayon de la particule, q_i et q_j représentent respectivement les charges des particules i et j ($q_i = \pm 1$). Lorsque les charges sont les mêmes, ou $q_i \times q_j = 1$, l'interaction est répulsive. En revanche, lorsque les charges sont de signe opposé, ou $q_i \times q_j = -1$, l'interaction est attractive.

 κ représente l'inverse de la longueur de Debye et U^* la profondeur du puits mesurée en unités de $k_B T$. La portée du potentiel est inversement proportionnelle à κ .

2.4.3 Choix des paramètres SRD-MD pour cette thèse

Notre objectif est de simuler le comportement d'une suspension colloïdale dans des conditions réelles [118]. Afin de choisir les différentes échelles, nous avons appliqué la correspondance entre les systèmes physiques et mésoscopiques, comme décrit dans la référence [11].

Échelle de longueur

Le rayon d'un colloïde est fixé à la taille de deux cellules de collision:

$$a_0 = \frac{a_c}{2} \tag{2.30}$$

C'est une valeur appropriée qui permettra d'obtenir un compromis satisfaisant entre la résolution et le coût de calcul [11, 118].

Échelle de masse

La masse du fluide et celle du colloïde sont calculées respectivement en utilisant les équations suivantes:

$$m_f = \frac{a_0^3 \rho_f}{\gamma} \tag{2.31}$$

$$m_c = \frac{4}{3}\pi a_c^3 \rho_c \tag{2.32}$$

avec ρ_f et ρ_c correspond respectivement aux masses volumiques du fluide et des colloïdes.

Échelle de temps

Étant donné que la SRD-MD réduit la grande hiérarchie physique des échelles de temps, il est impossible de reproduire toutes les échelles de temps associées [8, 11, 118]. Nous avons choisi de reproduire les grandes échelles temporelles, le temps de diffusion:

$$\tau_D = \frac{a_c^2}{\mathcal{D}_0} \tag{2.33}$$

C'est le temps nécessaire à la diffusion d'un colloïde sur une longueur équivalente à son rayon et où \mathcal{D}_0 est le coefficient de diffusion (de traceur) d'un colloïde. Afin d'évaluer τ_D , l'expression standard de Stokes-Einstein pour le coefficient de diffusion du colloïde est utilisé [118]:

$$\mathcal{D}_0 = \frac{k_B T}{\zeta} \tag{2.34}$$

où ζ est le coefficient de frottement hydrodynamique, $\zeta = 6\pi \eta a_c$.

Dans les simulations présentées, des conditions de glissement effectives sont induites en raison des interactions radiales entre les colloïdes et les particules fluides, qui ne transfèrent pas de moment angulaire à un colloïde sphérique. Le coefficient de friction généré par le liquide simulé peut être évalué en prenant en compte deux sources de friction. La première provient des collisions Browniennes locales avec les petites particules et peut être calculée par une théorie cinétique de type Enskog-Boltzmann simplifiée adaptée ici aux conditions de glissement:

$$\zeta_E = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi k_B T m_c m_f}{m_c + m_f} \right)^{1/2} n_f \sigma_{cf}^2 = \frac{8}{3} \left(2\pi \frac{m_c}{m_c + m_f} \right)^{1/2} \gamma \left(\frac{\sigma_{cf}}{a_0} \right)^{1/2} \frac{m_f}{t_0} = \xi_E \frac{m_f}{t_0} \quad (2.35)$$

avec $n_f=\gamma/a_0^3$ est la densité de particules de fluide.

La seconde contribution est la friction de Stokes, ζ_S , pour laquelle un effet significatif de la taille du système est attendu, car elle dépend d'effets hydrodynamiques à longue portée. Ces effets peuvent être exprimés en termes d'un facteur de correction $f(\sigma_{cf}/L)$:

$$\zeta_S = \frac{4\pi\eta\sigma_{cf}}{f(\sigma_{cf}/L)} \tag{2.36}$$

Le facteur de correction dépend de $\frac{\sigma_{cf}}{L}$ comme:

$$f(\sigma_{cf}/L) \approx 1 - 2.837 \frac{\sigma_{cf}}{L} \tag{2.37}$$

Si cette correction n'est pas prise en compte, et $\eta = \nu \rho_f = \nu \gamma m_f / a_0^3$ est utilisé, l'égalité sera:

$$\zeta_S = 4\pi \left(\frac{\nu_{cintique}}{\nu_0} + \frac{\nu_{collisionelle}}{\nu_0}\right) \gamma \frac{\sigma cf}{a_0} \frac{m_f}{t_0} = \xi_S \frac{m_f}{t_0}$$
(2.38)

Ces deux contributions à la friction doivent être ajoutées en parallèle pour obtenir la friction totale:

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\zeta_S} + \frac{1}{\zeta_E} \tag{2.39}$$

avec

$$\zeta = \left(\frac{1}{\xi_S} + \frac{1}{\xi_E}\right)^{-1} \frac{m_f}{t_0} = \xi \frac{m_f}{t_0}$$
(2.40)

Ainsi, le coefficient de diffusion des colloïdes est donné par:

$$\mathcal{D}_0 = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{1}{\xi} \frac{a_0^2}{t_0} \tag{2.41}$$

Et le temps de diffusion est le suivant:

$$\tau_D = \xi \left(\frac{a_c}{a_0}\right)^2 t_0 \tag{2.42}$$

D'où:

$$t_0 = \frac{\tau_D}{\xi} \left(\frac{a_0}{a_c}\right)^2 \tag{2.43}$$

Température

Lorsque les échelles de longueur, de masse et de temps sont fixées, l'échelle de température est également déterminée :

$$T = \frac{a_0^3 m_f}{k_B t_0^2} \tag{2.44}$$

Intervalle de temps

Comme vue dans la section 2.4 sur le couplage SRD-MD, $\Delta t_{MD} \ll \Delta t_{SRD}$. Suivant la référence [118], entre chaque pas de temps Δt_{SRD} , 8 pas de dynamique moléculaire (MD) sont effectués : $\Delta t_{SRD} = 8 \times \Delta t_{MD}$.

Nombre de particules

Le système de simulation comprend les particules de fluide et les colloïdes. Pour pouvoir fixer le nombre de fluide par cellule en tenant compte du volume occupé par les colloïdes, les équations suivantes sont utilisées [11, 118]:

Fraction volumique des colloïdes:

C'est le rapport entre le volume occupé par les colloïdes et le volume total de la boîte de simulation.

$$\phi = \frac{\frac{4}{3}\pi a_c^3 N_c}{L_x \times L_y \times L_z} \tag{2.45}$$

avec N_c le nombre des colloïdes.

Volume occupé par les particules de fluides:

Le volume du fluide dans la boîte est obtenu en soustrayant le volume occupé par les colloïdes du volume total de la boîte de simulation.

$$V_f = V_{\text{boîte}} - V_{\text{occupé par les colloïdes}}$$

$$V_f = L_x \times L_y \times L_z - \frac{4}{3}\pi\sigma_{cf}^3 N_c$$
(2.46)

Nombre des particules de fluide:

$$N_f = n_f \times V_f \tag{2.47}$$

2.5 Conclusion

La méthode de simulation Stochastic Rotation Dynamics (SRD) est une approche efficace pour étudier le comportement des particules de fluide. Ce chapitre décrit ses principales caractéristiques, notamment les phases de cette méthode et les paramètres importants pour simuler un fluide : le libre parcours moyen adimensionné (λ), le nombre moyen de particules par cellule (γ) et l'angle de rotation (α). Aussi les conditions aux limites, la périodicité et l'invariance galiléenne ont été discutées.

De plus, ce chapitre a examiné les propriétés dynamiques du fluide telles que le coefficient de diffusion, la viscosité et le nombre de Schmidt en les comparant avec leurs équations analytiques correspondantes. Ces propriétés ont été validées par des simulations comparées à des solutions analytiques.

Le choix des paramètres SRD est crucial pour une simulation efficace. Il est essentiel de choisir les paramètres adéquats pour simuler un état liquide. La contribution collisionnelle doit être dominante par rapport à la contribution cinétique, car dans un liquide, les particules entrent fréquemment en collision entre elles. Concernant l'intervalle de temps, il est important de choisir un paramètre adapté, car les particules liquides ne doivent pas être trop rapides pour traverser plusieurs cellules de collision à chaque pas de temps. Un intervalle de temps trop grand entraînerait un état gazeux, où les particules traversent plusieurs cellules de collision à chaque pas de temps.

La méthode de Dynamique Moléculaire (MD) pour simuler des colloïdes a été présentée ainsi que le couplage de ces deux méthodes SRD-MD, qui repose sur les interactions colloïde - fluide. En résumé, ce chapitre a fourni une description détaillée de la méthode de simulation SRD-MD pour simuler des suspensions colloïdales.

Dans le chapitre suivant, on verra comment on peut simuler avec la SRD-MD un flux de Poiseuille analytiquement connu.

3

Établissement du profil de Poiseuille entre deux plans infinis

Sommaire

Introduction			36
3.1	Simulations SRD de l'écoulement de Poiseuille dans un milieu confiné 87		
	3.1.1	Introduction des murs	87
	3.1.2	Conditions de non-glissement	39
	3.1.3	Mise en mouvement du flux	91
	3.1.4	Établissement du profil de Poiseuille pour le fluide SRD 9	95
3.2	2 Introduction des colloïdes)1
	3.2.1	Conditions aux limites: Murs répulsifs pour les colloïdes $\ .\ .\ .$ 10	01
	3.2.2	Établissement du profil de Poiseuille d'une suspension colloïdale 10)2
3.3	Conclu	1sion)5

Introduction

Les simulations en environnement confiné jouent un rôle significatif dans la modélisation d'applications microfluidiques et d'autres systèmes où les dimensions sont limitées et où les effets de surface deviennent importants.

L'écoulement de Poiseuille, également connu sous le nom d'écoulement parabolique ou d'écoulement laminaire entre deux plaques parallèles, constitue un domaine d'étude essentiel en mécanique des fluides. Ce phénomène, initialement décrit par le physicien Jean Léonard Marie Poiseuille au XIXe siècle [70], se concentre sur le comportement des fluides visqueux sous l'influence de forces de cisaillement et de gradients de pression. Dans ce type d'écoulement, le fluide est confiné entre deux plans infinis, et sous l'effet d'une différence de pression appliquée, il s'écoule parallèlement aux plans avec un profil de vitesse parabolique caractéristique. La vitesse maximale du fluide se situe au milieu de l'espace entre les plans, tandis qu'elle est nulle aux surfaces, en raison de la condition de non-glissement.

L'eau, en tant que fluide Newtonien avec des propriétés de viscosité définies, offre une opportunité unique d'étudier ces phénomènes dans des conditions simples et définies. L'avantage de l'écoulement de Poiseuille réside dans sa solution analytique connue, ce qui en fait un modèle de référence pour comprendre le comportement des fluides visqueux et valider des simulations numériques.



Figure 3.1 – Schéma illustratif d'un écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles.

La Fig.(3.1) montre un schéma du système étudié, où le fluide est confiné entre deux plans infinis le long de la direction z, qui représentent les murs. Des conditions périodiques sont appliquées dans les directions x et y, tandis que le flux est induit dans la direction x.

Pour simuler un flux de Poiseuille en SRD, le fluide doit être placé dans un milieu confiné et soumis à un cisaillement. Dans la première partie de ce chapitre, nous expliquerons comment confiner un fluide entre deux plans parallèles avec des conditions de non-glissement aux bords. Ensuite, nous verrons comment la méthode SRD reproduit l'écoulement de Poiseuille. Enfin, les colloïdes seront incorporés dans le système à l'aide de la méthode de dynamique moléculaire (MD) afin de simuler un écoulement de Poiseuille d'une suspension colloïdale entre deux plans infinis.

3.1 Simulations SRD de l'écoulement de Poiseuille dans un milieu confiné

Nous allons détailler ces techniques dans les paragraphes suivants. Pour confiner le fluide, plusieurs algorithmes sont décrits dans la littérature [2]. Parmi eux, la méthode du rebond ou "bounce-back" [11, 103, 133], souvent utilisée pour imposer des conditions aux limites où les particules rebondissent sur les parois. Une autre approche, l'algorithme "Stochastic Reflection Rules" (SRR), a été introduite par Inoue et al. [134] pour des simulations 2D, et étendue aux colloïdes sphériques en 3D par Padding et al. [135]. Cette méthode ajuste les vitesses des particules de manière stochastique tout en conservant la quantité de mouvement, offrant ainsi une modélisation des effets hydrodynamiques dans des systèmes complexes [10, 136].

3.1.1 Introduction des murs

3.1.1.1 Méthode Bounce-Back (BB)

La méthode du rebond ou bounce-back, décrite par Malevanets et Kapral [60, 61], est une technique simple à mettre en œuvre et a été largement utilisée dans diverses recherches au fil des années [11, 103, 133, 137].



Figure 3.2 – Schéma illustratif de la méthode 'BB' entre une particule de fluide et le mur.

Sur la Fig.(3.2), quand la particule de fluide traverse le mur de la position (A) vers la position (B) avec une vitesse \vec{v} :

- Elle est ramenée à la position (A),

- Le temps nécessaire pour arriver au mur est calculé. Donc la particule est positionnée ainsi en (C),

- Le sens du vecteur vitesse \vec{v} est inversé $(-\vec{v})$,

- La nouvelle position est obtenue en déplaçant la particule sur le temps restant. La position finale de la particule est en (D).

3.1.1.2 Méthode Stochastic Reflection Rules (SRR)

Cette section décrit la méthode des Stochastic Reflection Rules (SRR), qui modélise la réflexion stochastique des particules aux frontières. L'utilisation de cette méthode a été réalisée pour les nanoparticules solides mobiles par A. Nikoubashman et ses collègues [133].



Figure 3.3 – Schéma illustratif de la méthode 'SRR' entre une particule de fluide et le mur.

La Fig.(3.3) illustre cette méthode où le principe est le suivant:

Lorsqu'une particule de solvant situé au point (A) traverse le plan et atteint le point (B) après une étape de propagation, il devient nécessaire de déterminer approximativement le point de contact initial de la particule avec la surface solide avant qu'elle ne pénètre à l'intérieur.

On estime que la particule de fluide arrive au contact en $(\delta t/2)$, point C, si non elle sera projetée à la surface qui est le point (D). Ainsi, le point (D) représente une estimation approximative du point de collision, permettant une gestion efficace de l'interaction entre la particule de solvant et la surface solide. Ensuite la vitesse de cette particule est modifiée en prenant des composantes perpendiculaire et tangentielle distribuées selon les lois de probabilité suivantes:

$$P(v_n^*) = m\beta v_n^* \exp(-m\beta v_n^{*2}/2)$$
(3.1)

$$P(v_t^*) = \sqrt{m\beta/(2\pi)} \exp(-m\beta v_t^{*2}/2)$$
(3.2)

où v_n^* , v_t^* correspondent respectivement aux composantes normale et tangentielle de la nouvelle vitesse et $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Le nouveau vecteur de vitesse s'exprime ainsi:

$$v_i(t + \Delta t) = v_n^* \hat{e}_n + v_t^* \hat{e}_t \tag{3.3}$$

où \hat{e}_n , \hat{e}_t correspondent respectivement aux vecteurs normaux et tangentiels unitaires.

La particule se déplace alors à cette vitesse sur le demi-pas de temps restant. Après l'exécution de cet algorithme, la particule de fluide se trouve au point (E).

Cette méthode permet de réguler la température des particules de fluide lorsqu'elles entrent en contact avec les parois ou d'autres obstacles, agissant ainsi comme un thermostat pour les particules en contact avec les parois. Cette méthode a été testée dans notre code, mais elle ne sera pas utilisée car la génération de valeurs aléatoires prend du temps.

Deuxièmement, dans le cas où les particules sont soumises à un flux, un thermostat doit être utilisé (cette partie sera détaillée dans la suite), et donc le thermostat de cette méthode n'a pas d'intérêt.

3.1.2 Conditions de non-glissement

Des problèmes de glissement sont souvent rencontrés aux bords des deux plans parallèles dans la direction z. Dans la littérature, une méthode a été proposée pour résoudre ce problème et garantir les conditions de non-glissement aux bords, qui consiste à compléter les cellules par des particules virtuelles [113, 138, 139, 7]. En fait, les cellules partiellement occupées qui apparaissent aux parois provoquent une violation de la condition de non-glissement, car la viscosité n'est pas la bonne [65, 140].

Whitmer et al. [103] ont effectué des simulations de suspensions colloïdales à l'aide de la méthode de dynamique des collisions multiparticules (MPCD-MD). Ils ont étudié diverses hypothèses concernant les conditions aux limites adhérentes en analysant leurs caractéristiques selon deux scénarios : un écoulement de Poiseuille plan, où le fluide interagit avec la limite d'un solide macroscopique stationnaire, et des simulations colloïdales à base de particules, où les limites sont affectées thermiquement et en mouvement. Ils ont initialement mis en œuvre une méthode de réflexion stochastique, similaire à celle décrite par Huang et al. [136], mais ont découvert que cette approche entraînait un glissement significatif du flux de Poiseuille, ne permettant pas de représenter avec précision les conditions aux limites souhaitées. Ce glissement à proximité de surfaces solides a été attribué à une réduction de la viscosité causée par une densité de particules de fluide plus faible dans les cellules limites par rapport à celles présentes dans la masse.

Pour résoudre ce problème, ils ont exploré l'ajout de particules virtuelles, comme proposé par Lamura et al. [65], afin d'améliorer la prise en compte du transfert de quantité de mouvement vers la surface, notamment dans le cas de parois massives où celui-ci n'affecte pas le solide. Les particules virtuelles sont ajoutées à chaque cellule en intersection avec une paroi et occupée par N_c particules de fluide inférieur au nombre moyen de particules γ , de sorte que la densité moyenne de particules soit restaurée [113]. Cependant, ils ont constaté que cette approche pouvait introduire des écarts systématiques lorsque les surfaces étaient thermiquement sensibles, comme pour des colloïdes mobiles. Après avoir testé la méthode du rebond, ils ont conclu qu'elle constituait l'approche la plus adaptée pour représenter les conditions aux limites sur des surfaces mobiles et stationnaires.

Par la suite, nous utiliserons l'insertion de particules virtuelles dans les cellules autour des murs, ceci en calculant le nombre de particules virtuelles N_p nécessaires à ajouter dans les cellules qui sont partiellement remplies de sorte que $N_p + N_c = \gamma$ [65, 141]. Un vecteur vitesse $\vec{\mathbf{v}}^*(x, y, z)$ de la particule virtuelle est issu de la distribution de Maxwell-Boltzmann avec une variance de $\sigma = \sqrt{\frac{k_BT}{m_f}}$. La vitesse au centre de masse des cellules aux bords sera:

$$\vec{\mathbf{v}}_{c.m.} = \frac{1}{m_f (N_p + N_c)} \left(\sum_{i=1}^{N_c} m_f \vec{\mathbf{v}}_i + \sum_{j=1}^{N_p} m_f \vec{\mathbf{v}}_j^* \right)$$
(3.4)



Figure 3.4 – Schémas montrant comment sont ajoutées les particules virtuelles dans les simulations SRD-MD utilisées dans cette thèse: a) Configuration 1 et b) Configuration 2.

La Fig.(3.4) montre deux configurations différentes de murs, où les parties cochées "x" correspondent aux cellules qui seront traitées et remplies de particules virtuelles. Dans la configuration 1, les murs sont placés sur les bords des cellules SRD. Deux couches de cellules de SRD supplémentaires ont été ajoutées. Les particules virtuelles sont intégrées dans les couches notées "x". Dans la configuration 2, les murs sont placés au centre des cellules SRD et une seule couche de cellules supplémentaires est ajoutée. Nous allons testées les deux configurations.

3.1.3 Mise en mouvement du flux

Dans la littérature, un écoulement de Poiseuille peut être généré en appliquant des forces externes au fluide, ce qui produit un profil d'écoulement parabolique, appelé profil de Poiseuille [142, 143, 137, 141]. Cependant, il a été constaté que cette application de force externe constante peut entraîner une augmentation progressive de la température du système. Pour maintenir un équilibre thermique, des thermostats ont été intégrés aux simulations afin de garantir des conditions proches de l'équilibre [136, 138, 140, 144]. Deux types de thermostats seront utilisés dans cette étude et seront présentés dans les sections suivantes.

Diverses méthodes existent pour créer un écoulement de fluide SRD dans un milieu confiné. Les deux méthodes les plus utilisées sont les suivantes: a) Introduction de l'écoulement au début de la boîte de simulation : Le concept consiste à appliquer une vitesse constante au fluide dans une petite partie au début de la boîte de simulation. Cette vitesse est imposée à toutes les particules du fluide. Plus précisément, lorsque la particule de fluide se trouve dans cette zone, la vitesse de la particule est répartie de la manière suivante :

$$V_x = V_{flow} + \xi_x \tag{3.5}$$

$$V_y = \xi_y \tag{3.6}$$

- $V_z = \xi_z \tag{3.7}$
 - (3.8)

La vitesse imposée au fluide est indiquée par V_{flow} , tandis que ξ_x , ξ_y et ξ_z sont trois nombres aléatoires distribués selon une loi gaussienne qui varie en fonction de la température.

Cette technique a été utilisée dans plusieurs références [60, 145]. En revanche, son problème est qu'en entrée et sortie, le champ de vitesse du fluide n'est pas réaliste. Par conséquent, les résultats sont seulement valorisés au milieu de la boîte.

b) Écoulement induit par une accélération constante g. Cette technique va être utilisée dans la suite.

Une accélération constante g est imposée au fluide durant la phase de propagation [137]. La direction du flux est choisie selon x.

Les équations de la phase de propagation suivant la direction x seront modifiées comme suit [138]:

$$r_{i(x)}(t + \Delta t_{SRD}) = r_{i(x)}(t) + v_{i(x)}(t)\Delta t_{SRD} + g\frac{\Delta t_{SRD}^2}{2}$$
(3.9)

$$v_{i(x)}(t + \Delta t_{SRD}) = v_{i(x)}(t) + g\Delta t_{SRD}$$

$$(3.10)$$

Cette modification permet d'obtenir le profil de Poiseuille qui est analytiquement connu [103, 142, 143].

L'écoulement de Poiseuille est utilisé pour étudier les propriétés rhéologiques des fluides, telles que la viscosité et la résistance au flux [9, 143]. La forme analytique du profil de vitesse est:

$$V_x(z) = \frac{\rho g}{\eta} (L_z - z)z \tag{3.11}$$

où $V_x(z)$ est la vitesse du fluide selon la direction x, ρ est la masse volumique du fluide, g l'accélération constante imposée aux particules du fluide, η la viscosité dynamique du fluide et L_z la distance entre les deux plans.

3.1.3.1 Contrôle de la température à l'aide de thermostats

L'insertion d'une accélération constante entraîne une augmentation irréaliste de la température. Il est donc nécessaire d'utiliser un thermostat. Les thermostats correspondent à des modifications de l'algorithme visant à produire un ensemble statistique à température constante. En SRD, cette modification a lieu dans la phase de collision lors de la génération des nouvelles vitesses [138, 107].

Plusieurs types de thermostats on été utilisés dans la littérature [136, 144]. Il existe deux catégories de thermostats : global et local [138, 146]. Le thermostat global sert à équilibrer le système de manière globale, c'est-à-dire à réajuster les vitesses des particules de fluide par rapport à la vitesse moyenne du fluide dans toute la boîte. En revanche, un thermostat local permet de réajuster les vitesses dans chaque cellule SRD de la boîte.

On utilisera un thermostat local. Dans tous les cas, les vitesses relatives $\Delta v_i = v_i - v_{c.m.}$ des particules dans une cellule de collision sont actualisées par un facteur constant ξ , qui varie généralement pour chaque cellule et pour chaque étape de collision. Les vitesses relatives après collision $\Delta v'_i$ sont donc calculées en utilisant $\Delta v'_i = \xi \Delta v_i$.

Différentes expressions sont données dans la littérature pour ξ . Par la suite, on décrit celles données par les méthodes "Local Simple Scaling" et "Maxwell-Boltzmann Scaling".

a) Local Simple Scaling (LSS)

Ce type de thermostat a été utilisé dans plusieurs recherches [136, 138]. Le facteur constant pour réajuster les vitesses ξ est choisit comme suit :

$$\xi = \sqrt{\frac{3(N_f - 1)k_B T}{2E_k}}$$
(3.12)

où N_f correspond au nombre de particules de fluide par cellules et E_k représente l'énergie cinétique d'une cellule de collision:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} m_f \Delta v_i^2$$
 (3.13)

Le coefficient $(N_f - 1)$ prend en considération le fait que E_k est calculée selon le référentiel du centre de masse d'une cellule de collision.

b) Maxwell-Boltzmann Scaling (MBS)

Pour maintenir l'équilibre thermique de leur système, Huang et al. [136] ont utilisé un thermostat local appelé Maxwell-Boltzmann Scaling (MBS) qui ajuste les vitesses des particules en suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette approche modifie de manière stochastique les vitesses relatives des particules au sein d'une cellule de collision, tout en conservant les propriétés dynamiques du système. Huang et al. ont réalisé plusieurs simulations hors équilibre, notamment sur des fluides soumis à des écoulements induits par le cisaillement afin de valider l'efficacité de l'algorithme MBS. Ils ont montré le MBS assure l'équilibre des systèmes. Les résultats ont révélé des différences notables dans les facteurs de structure dynamique entre les systèmes avec et sans thermostat, notamment la suppression de la composante diffusive du transport d'énergie dans les systèmes isothermes.

La distribution de Maxwell-Boltzmann est une distribution statistique qui décrit la distribution des vitesses des particules d'un gaz idéal [138]. Dans cette approche, la distribution de l'énergie cinétique est donnée par:

$$P(E_k) = \frac{1}{E_k \Gamma(f/2)} \left(\frac{E_k}{k_B T}\right)^{f/2} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$$
(3.14)

avec N_f correspond au nombre de particules de fluide et $f = 3(N_c - 1)$ correspond au nombre de degrés de liberté des particules de fluides dans chaque cellule de collision. $\Gamma(x)$ correspond à la fonction Gamma. Pour une limite de $f \to \infty$, la distribution correspondra a une distribution gaussienne avec une moyenne de $\langle E_k \rangle = fk_BT/2$ et une variance de $f(k_BT)^2/2$. À chaque collision, une énergie cinétique aléatoire E_k est générée à partir de la distribution de l'équation (3.14) pour chaque cellule de collision afin de calculer le facteur ξ :

$$\xi = \sqrt{\frac{\hat{E}_k}{E_k}} \tag{3.15}$$

avec E_k définie dans l'équation (3.13).

3.1.4 Établissement du profil de Poiseuille pour le fluide SRD

Tomilov et al. [118] ont étudié le coefficient de diffusion pour des simulations d'une suspension réaliste. Dans un premier temps on va utiliser les paramètres de cet article dans nos simulations qui correspondent aux paramètres du cas 1 dans le tableau (3.1) $(\alpha = 90^{\circ})$.

D'autre part, un angle de rotation $\alpha = 130^{\circ}$ peut être utiliser avec profit pour la simulation d'un liquide [141]. Dans un état liquide, les particules interagissent principalement par collisions. Les paramètres du système correspondant à l'angle de 130° sont calculés en utilisant les équations de la section 2.4.3. Les paramètres sont reportés dans le cas 2 du tableau (3.1). Ces paramètres garantissent que la viscosité collisionnelle est bien supérieure à la viscosité cinétique, condition nécessaire pour un fluide.

Les simulations sont réalisées en utilisant un code Fortran90. Nous allons testé les deux configurations présentées sur la Fig.(3.4) et les deux thermostats LSS et MBS présentées dans la section 3.1.3.1.

Nous souhaitons vérifier si le profil de vitesse s'établit pour différentes valeurs du flux g. Le profil de vitesse $V_x(z)$ en fonction de la hauteur L_z est obtenu en moyennant les vitesses sur toute la longueur et profondeur du canal. Les vitesses sont calculées au centre de masse des cellules SRD. Les abréviations sur les graphes dans la suite sont présentes dans le tableau (3.2).

	Symbole	Cas 1	Cas 2
Nombre total de particules	N_f	2 500 000	
Nombre moyen de particules par cellule	γ	5	
Taille des cellules de collision cubique	a_0	$1.5 \times 10^{-7} { m m}$	
Taille de la boîte	(L_x, L_y, L_z)	$(200a_0, 5)$	$50a_0, 50a_0)$ m
Angle de rotation	α	90°	130°
$\frac{1}{k_BT}$	β	3.58×10^{25}	$2.01 \times 10^{25} J^{-1}$
Masse du fluide	m_f	6.75 >	$\times 10^{-19} \text{ kg}$
Intervalle de temps de collision	Δt_{SRD}	7.37×10^{-5}	$5.518 \times 10^{-5} \text{ s}$
Accélération constante	g	(0.2; 0.5; 1; 1;	$(.38) \times 10^{-3} \mathrm{m.s}^{-2}$

Table 3.1 – Paramètres des simulations cas 1 et cas 2.

Local simple scaling	LSS
Maxwell-Boltzmann Scaling	MBS
Configuration 1 (Fig.(3.4.a))	1
Configuration 2 (Fig. $(3.4.b)$)	2

Table 3.2 – Abréviations sur les figures.



Figure 3.5 – Évolution de la température en fonction du temps pour le cas 1 pour les deux thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2 avec: a) $g = 0.2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, b) $g = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, c) $g = 1 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, d) $g = 1.38 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ et e) $g = 2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$.



Figure 3.6 – Évolution de la température en fonction du temps pour le cas 2 pour les deux thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2 avec: a) $g = 0.2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, b) $g = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, c) $g = 1 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, d) $g = 1.38 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ et e) $g = 2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$.

Pour toutes les variations du flux g, les courbes de la Fig.(3.5) montrent une stabilisation de la température après environ 1.5s et pour la Fig.(3.6) après environ 1s. On observe une évolution de la température au début, avant qu'elle ne se stabilise. Sur la Fig.(3.7), nous avons présenté le profil de vitesse au cours du temps. Cette figure illustre l'évolution temporelle du profil de Poiseuille pour le cas 2, avec une valeur de $g = 1 \times 10^{-3} \,\mathrm{m.s^{-2}}$. Le thermostat utilisé est celui de type LSS.



Figure 3.7 – Évolution temporelle du profil de vitesse pour les particules de fluide, pour une accélération $g = 1 \times 10^{-3} \,\mathrm{m.s^{-2}}$. Le profil analytique de Poiseuille est représenté par la courbe noire. Thermostat LSS.

La Fig.(3.7) montre l'évolution temporelle du profile de vitesse du fluide à différents instants, jusqu'à atteindre le profil de Poiseuille théorique à t = 1.5 s.



Figure 3.8 – Profil de vitesse à t = 1.5 s pour les différentes valeurs du flux en utilisant les thermostats LSS et MBS et les configurations 1 et 2: (a) cas 1 et (b) cas 2. Les courbes en noir correspondent aux profils de Poiseuille analytiques équivalents à chaque valeur de g (exprimé en m.s⁻²).

D'après la Fig.(3.8), les profils de vitesse obtenus dans les deux cas sont proches des solutions analytiques du profil de Poiseuille pour toutes les variations du flux g. De plus, les vitesses sont nulles aux bords, ce qui garantit que les conditions de non-glissement aux parois sont respectées. Cependant, on remarque que pour le cas 1, Fig.(3.8.a), le profil de vitesse obtenu est légèrement en dessous de la solution analytique, alors que pour le cas 2, Fig.(3.8.b), les courbes se rapprochent davantage des profils de Poiseuille analytiques. Les deux thermostats LSS et MBS assurent le profil de Poiseuille pour toutes les valeur de g.

Après avoir étudié le comportement d'un fluide SRD seul et établi que les configurations 1 et 2 permettent d'assurer la condition de non-glissement aux parois, avec une vitesse nulle aux bords, nous avons choisi de poursuivre avec la configuration 2. Ce choix repose principalement sur la réduction du temps de calcul, car cette configuration nécessite moins de particules virtuelles, avec une seule couche en plus de cellules traitée dans sa globalité.

De plus, les thermostats LSS et MBS ont tous deux montré leur capacité à maintenir la température du système. Cependant, le thermostat LSS a été retenu pour la suite des simulations en raison de son approche consistant à réajuster les vitesses à chaque pas de temps sans recours aux générateurs de nombres aléatoires, contrairement au thermostat

de Maxwell-Boltzmann, réduisant ainsi le temps de calcul.

Les simulations suivantes seront réalisées sur des GPU (Graphics Processing Unit ou carte graphique), permettant de paralléliser les calculs et de réduire considérablement le temps de simulations. Les paramètres utilisés sont ceux du cas 2, où l'angle de rotation $\alpha = 130^{\circ}$.

3.2 Introduction des colloïdes

Dans cette section, nous allons introduire les colloïdes. Le potentiel "Inverse Power" (IP), présenté dans la section 2.4.2.1, sera utilisé comme potentiel répulsif à la fois entre les colloïdes eux-mêmes et entre les colloïdes et le fluide.

3.2.1 Conditions aux limites: Murs répulsifs pour les colloïdes

Pour modéliser les parois, une force répulsive est appliquée entre celles-ci et les colloïdes, selon l'équation suivante [10]:

Mur du haut :

$$U_{\text{répulsif - haut}}(z) = k_B T \left(\frac{a_c}{L_z - z}\right)^{36}$$
(3.16)

Mur du bas :

$$U_{\text{répulsif - bas}}(z) = k_B T \left(\frac{a_c}{z}\right)^{36}$$
(3.17)

Dans le cas où les particules de fluide après avoir rebondi sur les murs, se retrouvent à l'intérieur des colloïdes, elles seront projetées à la surface de ces derniers. Les conditions périodiques sont toujours appliquées dans les directions x et y.

3.2.2 Établissement du profil de Poiseuille d'une suspension colloïdale

Dans la section précédente, nous avons montré comment simuler le profil de Poiseuille pour les particules de fluide. Dans cette section, nous allons démontrer que l'ajout de colloïdes permet de simuler le profil de Poiseuille sans ajouter d'accélération aux colloïdes, car ils sont transportés naturellement par les particules de fluide.

Plusieurs fractions volumiques: 1%, 5%, 10%, 15% et 20%, seront présentées afin d'observer l'évolution du profil de Poiseuille en fonction du nombre de colloïdes dans la boîte de simulation.

Le tableau (3.3) présente, pour chaque fraction volumique ' ϕ ', le nombre correspondant de colloïdes ' N_c ' ainsi que le nombre de particules de fluide ' N_f ' utilisés. Le tableau (3.4) présente les paramètres utilisés pour l'introduction des colloïdes dans le système en utilisant les équations de la section 2.4.3 dans le chapitre 2.

ϕ	N_c	N_{f}
1%	149	$2 \ 487 \ 225$
5%	746	$2 \ 436 \ 035$
10%	1 493	$2 \ 371 \ 985$
15%	$2 \ 239$	2 308 020
20%	2 986	2 243 970

Tableau 3.3 – Nombre de colloïdes N_c et nombre de particules de fluide N_f correspondant aux fractions volumiques des colloïdes ϕ dans les simulations.

	Symbole	Valeur numérique
Rayon du colloïde	a_c	$2a_0 = 3 \times 10^{-7}m$
Masse du colloïde	m_c	$2.49 \times 10^{-16} \text{ kg}$
Intervalle de temps MD	Δt_{MD}	$\Delta t_{SRD}/8 = 0.68 \times 10^{-5} \text{ s}$
Accélération constante	g	$(0; 0.5; 1; 2) \times 10^{-3} m.s^{-2}$

Tableau 3.4 – Paramètres pour simuler une suspension colloïdale réelle.

Pour simplifier, les valeurs de g seront notées dans la suite selon: $g_1 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$, $g_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ et $g_3 = 2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$.



Figure 3.9 – a) Évolution temporelle du profil de vitesse pour 5% de colloïdes et les particules de fluide, pour une accélération $g_2 = 1 \times 10^{-3} \,\mathrm{m.s^{-2}}$. Les symboles pleins correspondent aux particules de fluide et les symboles vides pour les colloïdes. Le profil analytique de Poiseuille est représenté en courbe noire. b) Évolution de la température en fonction du temps.

La Fig.(3.9) montre l'évolution temporelle du profil de vitesse d'une simulation avec 5% de colloïdes. Un état transitoire est observé comme dans le cas précédent (avec seulement du fluide, voir Fig.(3.7)). On observe bien aussi que le profil de vitesse des colloïdes est similaire à celui des particules de fluide, montrant que les colloïdes sont bien entraînés par le fluide.



Figure 3.10 – a) Profil de vitesse obtenu à t = 1.5 s pour les particules de fluide et les colloïdes pour différentes fractions volumiques de colloïdes avec une accélération g_2 . Les symboles pleins correspondent aux particules de fluide et les symboles vides aux colloïdes. Le flux de Poiseuille analytique est présenté en courbe noire. b) Profil de vitesse pour les particules de fluide et les colloïdes pour différentes accélérations: g_1, g_2, g_3 pour $\phi = 5\%$.

Pour toutes les courbes de la Fig.(3.10), les simulations conduisent à des profils de vitesse paraboliques similaires pour les particules de fluide et les colloïdes. Le couplage entre la dynamique des colloïdes et celle des particules de fluide permet aux colloïdes d'être transportés par le fluide.

Sur la Fig.(3.10.a), les résultats montrent également qu'une augmentation de la fraction volumique des colloïdes ϕ entraîne une diminution de la vitesse. Ce phénomène est lié à une augmentation de la viscosité de la suspension. Il est connu que la viscosité des suspensions de sphères dures augmente avec la concentration colloïdale [147, 148], ce qui diminue la vitesse d'écoulement conformément à l'équation du profil de Poiseuille (3.11).

La Fig.(3.10.b) montre les profils de vitesse obtenus pour différentes valeurs d'accélération g et $\phi = 5\%$. La vitesse d'écoulement diminue avec la diminution de g, comme décrit par l'équation (3.11). Le profil est similaire au profil analytique ce qui montre que les simulations SRD-MD utilisées sont capables de reproduire le comportement sous écoulement de Poiseuille d'une suspension colloïdale composée de colloïdes répulsifs.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord établi le profil de Poiseuille d'un fluide SRD pour des paramètres réalistes entre deux plans infinis sous différents flux. Pour chaque valeur de g, le profil a été établi et la température a été maintenue dans le système. Deux thermostats, LSS et MBS, ont été testés ainsi que deux configurations de murs, 1 et 2, toutes montrant un profil de vitesse proche de celui analytique, avec une température maintenue dans les deux thermostats. Les profils de vitesses ont montré une vitesse nulle aux bords, ce qui assure ou garantit que les conditions de non-glissement fonctionnent aux bords.

Ensuite, le choix s'est porté sur la configuration 2, car elle réduit le temps de calcul grâce à une génération moins élevée de nombres aléatoires. Le thermostat LSS a été retenu, car il ne nécessite pas la génération de nombres aléatoires, ce qui réduit le temps de calcul de simulations.

Les paramètres avec un angle de rotation $\alpha = 130^{\circ}$ ont été choisis, car les profils de vitesse de cette configuration sont plus proches de la solution analytique que ceux de l'autre angle de rotation $\alpha = 90^{\circ}$. Enfin, nous avons introduit les colloïdes dans le système pour simuler une suspension colloïdale. Nous avons montré l'évolution du profil de vitesse des colloïdes et du fluide au cours du temps, en montrant comment les colloïdes suivent la trajectoire du fluide. Aussi, nous avons montré les profils de Poiseuille établis pour différentes valeurs de g; ces simulations serviront ainsi à étudier les mécanismes d'agrégation sous écoulement dans le chapitre suivant.

4

Agrégation sous un flux de Poiseuille

Sommaire

Introduction $\dots \dots \dots$			
4.1	Paramètres d'analyse des agrégats		
	4.1.1	Cinétique de l'agrégation	
	4.1.2	Morphologie des agrégats	
	4.1.3	Nombre de coordination	
	4.1.4	Paramètres d'ordre 112	
4.2 Analyse de la croissance des agrégats colloïdaux			
	4.2.1	Influence du flux sur la taille, morphologie et structure des	
		agrégats	
	4.2.2	Profil de vitesse après agrégation 122	
4.3	Variation de la fraction volumique de colloïdes $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 122$		
4.4	Variation de la taille de la boîte $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 123$		
4.5	Murs attractifs \ldots 130		
4.6	Conclusion		

Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons le phénomène d'agrégation des colloïdes après avoir établi le profil de Poiseuille pour une suspension colloïdale avec des particules répulsives. (comme dans le chapitre précédent). Une fois le profil de vitesse établi, le temps est fixé à t = 0 s, et les simulations sont réalisées pendant 30 s avec des interactions attractives entre colloïdes représentées par le potentiel de Lennard-Jones généralisé (U_{cc}^{GLJ}), voir section 2.4.2.2. Les simulations, réalisées avec des fractions volumiques de colloïdes allant de 1% à 20%, permettent d'analyser l'effet du flux imposé et de la profondeur du puits de potentiel sur l'agrégation et la morphologie des agrégats.

Les images des simulations dans la suite du chapitre sont prises avec Ovito [149] et les résultats des graphes sont moyennés sur 3 simulations.

Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans Colloids and Surfaces A [150].

4.1 Paramètres d'analyse des agrégats

Dans cette section, nous introduirons et définirons les principales grandeurs utilisées pour analyser les processus d'agrégation ainsi que les propriétés des agrégats dans le cadre des simulations. Pour caractériser avec précision l'évolution du système et la structure des agrégats formés, il est essentiel de recourir à des analyses spécifiques. Celles-ci permettent non seulement de suivre l'évolution dynamique du processus d'agrégation, mais également de quantifier des propriétés structurales clés telles que la taille des agrégats, leur compacité ou leur distribution spatiale.

Nous aborderons dans cette section plusieurs paramètres qui serviront à étudier la cinétique d'agrégation et la morphologie des agrégats. Ces outils sont indispensables pour comprendre les mécanismes sous-jacents à la formation des agrégats et à leur stabilité.

4.1.1 Cinétique de l'agrégation

Nombre d'agrégats, nombre de particules par agrégat et nombre de particules isolées

On peut suivre la cinétique d'agrégation d'une suspension colloïdale en mesurant l'évolution du nombre d'agrégats dans le système au cours du temps, en se référant aux positions des
particules.

Au cours des simulations, on enregistre les coordonnées cartésiennes des particules dans des fichiers XYZ. Les distances entre les particules sont ensuite calculées par le programme et, si deux particules sont à une distance inférieure à une valeur donnée, elles sont considérées comme agrégées.

Un agrégat est défini comme étant composé d'au moins deux particules. Ce processus est répété pour tous les fichiers de sauvegarde d'une simulation, produisant ainsi une courbe qui montre le nombre d'agrégats en fonction du temps de la simulation.

Aussi, le nombre de particules par agrégats et le nombre de particules isolées sont calculés au cours du temps de chaque simulation.

4.1.2 Morphologie des agrégats

Rayon de giration

Le rayon de giration R_g est fréquemment utilisé pour caractériser la taille des agrégats colloïdaux. Il correspond à la distance quadratique moyenne des particules primaires par rapport au centre de masse de l'agrégat.

Pour un agrégat composé de N_p particules primaires, le rayon de giration est donné par [5, 151]:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\rm cm}|^2} \tag{4.1}$$

où \mathbf{r}_i est le vecteur position de la *i*-ième particule primaire et \mathbf{r}_{cm} identifie la position du centre de masse de l'agrégat.

Ou aussi, le rayon de giration peut être obtenu à partir de:

$$R_g = \sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)} \tag{4.2}$$

où λ_1 , λ_2 et λ_3 ($\lambda_1 \ge \lambda_2 \ge \lambda_3$) correspondent aux valeurs propres du tenseur de giration défini par :

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{N_{ca}} \sum_{I=1}^{N_{ca}} (r_{\alpha,I} - r_{\alpha,\text{center}}) (r_{\beta,I} - r_{\beta,\text{center}})$$
(4.3)

avec $r_{\alpha,I}$ la coordonnée de la particule. I et $r_{\alpha,\text{center}}$ la coordonnée du centre de masse de l'agrégat contenant la particule I. α, β correspondent aux coordonnées cartésiennes (x, y ou z), et N_{ca} représente le nombre de particules contenues dans l'agrégat.

Une relation entre le rayon de giration et le nombre de particules primaires constituantes est établie au moyen d'une loi de puissance de la forme suivante:

$$N_p = k_g \times \left(\frac{R_g}{a}\right)^{d_f} \tag{4.4}$$

où k_g est un facteur et d_f représente la dimension fractale des agrégats.

Asphéricité

Pour caractériser la forme des agrégats, l'asphéricité est calculée selon les références [40, 130, 152, 153]:

$$A_{s} = \frac{(\lambda_{1} - \lambda_{2})^{2} + (\lambda_{2} - \lambda_{3})^{2} + (\lambda_{3} - \lambda_{1})^{2}}{2(\lambda_{1} + \lambda_{2} + \lambda_{3})^{2}}$$
(4.5)

Les valeurs de l'asphéricité sont comprises entre [0:1]. $A_s = 0$: agrégats parfaitement sphériques ; $A_s > 0$: agrégats plutôt en forme de chaîne.

Caractérisation de l'aplatissement des agrégats

Le degré de d'aplatissement est déterminé à partir de l'équation suivante [130, 152, 153]:

$$\Pr = \frac{(\lambda_1 - \bar{\lambda})(\lambda_2 - \bar{\lambda})(\lambda_3 - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}_3}$$
(4.6)

avec $\bar{\lambda} = \frac{1}{3}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3).$

Les valeurs du Pr sont comprises entre [-0.5:2]. $-0.5 \leq Pr \leq 0$: ellipsoïde aplati ; $0 \leq Pr \leq 2$: ellipsoïde allongé.

Rapport d'aspect

Les longueurs des axes semi-principaux de l'ellipsoïde équivalent $(a_{ell}, b_{ell}$ et $c_{ell})$ sont obtenues par [5, 154]:

$$a_{\rm ell} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{\lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_1}{N_{ca}}}, \quad b_{\rm ell} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{\lambda_3 + \lambda_1 - \lambda_2}{N_{ca}}}, \quad c_{\rm ell} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3}{N_{ca}}}, \quad (4.7)$$

avec N_{ca} le nombre de particules dans l'agrégat.

Densité des clusters

La fraction volumique effective permet de comparer la compacité [155]. Elle est définie en utilisant les équations du calcul du rapport d'aspect. L'équation est la suivante:

$$\phi_{eff} \equiv \frac{N_{ca}}{a_{ell}b_{ell}c_{ell}} \tag{4.8}$$

Pour observer la forme, le rapport de forme défini comme:

$$A_r = \frac{2a_{ell}}{b_{ell} + c_{ell}} \tag{4.9}$$

Ce paramètre permet d'observer la forme des agrégats. Ce paramètre tend vers 1 lorsque les agrégats deviennent sphériques.

4.1.3 Nombre de coordination

Le nombre de coordination représente le nombre de proches voisins de chaque particule dans un agrégat. Les valeurs du nombre de coordination sont comprises entre 0 et 12. Une valeur de 0 signifie qu'il n'y a aucun voisin, tandis qu'une valeur maximale de 12 correspond à un empilement compact.

4.1.4 Paramètres d'ordre

P6 et P12 caractérisent l'organisation des agrégats dans les structures cubiques à faces centrées (CFC) et hexagonales compactes (HC). Plus précisément, P12 correspond au pourcentage de particules qui ont 12 premier voisins. P6 correspond au pourcentage de particules qui ont 6 seconds voisins.

4.2 Analyse de la croissance des agrégats colloïdaux

Dans ce chapitre, nous considérons deux profondeurs de puits de potentiel U_{cc}^{GLJ} : $4k_BT$ et $10k_BT$.

4.2.1 Influence du flux sur la taille, morphologie et structure des agrégats

La fraction volumique de colloïdes est $\phi = 5\%$, et les accélérations imposées, notées g_1, g_2 et g_3 , correspondent respectivement aux valeurs numériques suivantes : $g_1 = 0.0005 \text{ m.s}^{-2}$, $g_2 = 0.001 \text{ m.s}^{-2}$ et $g_3 = 0.002 \text{ m.s}^{-2}$.

La Fig.(4.1) présente des images des simulations obtenues pour des profondeurs de puits potentiels de $4 k_{\rm B}T$ et $10 k_{\rm B}T$.



Augmentation du flux g

Figure 4.1 – Images des simulations à t = 30 s avec différentes accélérations : sans flux et avec un flux de g_1 , g_2 et g_3 : a) Colloïdes interagissant avec $\epsilon_{cc} = 4k_BT$ et b) Colloïdes interagissant avec $\epsilon_{cc} = 10k_BT$. Chaque agrégat est représenté par une couleur différente.



Figure 4.2 – Nombre de particules par agrégats en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$, b) $10k_BT$.



Figure 4.3 – Nombre de particules isolées en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$, b) $10k_BT$.



Figure 4.4 – Nombre d'agrégats en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.

Pour les deux profondeurs des puits de potentiel utilisés, l'écoulement modifie les structures des agrégats mais de manière différente.

Lorsque les colloïdes interagissent avec une profondeur de puits de $4k_{\rm B}T$, en l'absence d'écoulement, des agrégats plutôt compacts et organisés sont observés, Fig.(4.1.a). Ceci

est en accord avec des études antérieures qui montrent que pour cette faible profondeur de puits, la réorganisation colloïdale peut conduire à une cristallisation [4, 156, 157]. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, c'est à dire lorsque g augmente, les agrégats deviennent plus petits et s'alignent dans le flux en formant des chaînes d'agrégats comme le montre la Fig.(4.1.a), bien que le nombre de particules isolées augmente. Ceci est confirmé par les Fig.(4.2.a) et (4.3.a) qui montrent respectivement le nombre moyen de particules par agrégat et le nombre de particules isolées en fonction du temps. Cela aussi implique une diminution du nombre des agrégats en fonction du temps qui est en accord de la Fig.(4.4.a).

En l'absence d'écoulement, à 30 s, les agrégats sont composés de 200 particules en moyenne. Lorsque g augmente, le nombre moyen de particules par agrégat diminue. Il est divisé par un facteur d'environ 10 pour g_3 . Comme déjà connu expérimentalement, la forme et la taille des agrégats obtenus sous écoulement sont régies par la compétition entre l'agrégation due à l'attraction et la rupture due aux forces hydrodynamiques [157, 158]. Dans le cas d'une profondeur de puits de $4k_{\rm B}T$, l'agrégation entre particules n'est pas assez forte pour dominer et les forces hydrodynamiques induites par l'écoulement sont donc suffisantes pour favoriser plus de rupture dans ce système. Toutes ces observations sont en accord avec les observations expérimentales réalisées dans des suspensions faiblement agrégées [157].

Le cas de particules interagissant avec une profondeur de puits de $10k_{\rm B}T$ est différent. La Fig.(4.1.b) montre qu'en l'absence d'écoulement, les agrégats ne sont pas compacts, ils sont ramifiés et ils ne sont pas organisés. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, les agrégats deviennent plus petits, cependant la rupture est moins prononcée. À la fin des simulations, de gros agrégats sont toujours observés et des particules isolées ne sont visibles que pour g_3 .

Comme l'agrégation est plus forte avec une profondeur de puits de $10k_{\rm B}T$ qu'avec une profondeur de puits de $4k_{\rm B}T$, et que les forces hydrodynamiques ne sont pas dominantes ici, des agrégats peuvent se former sous écoulement et rester, même lorsque g est augmenté. Cependant, il est observé que pour des valeurs plus élevées de g (g_2 et g_3), le flux commence à briser les agrégats. Les figures (4.4.b) et (4.2.b) montrent clairement cela et mettent en évidence la différence de comportement par rapport à $4k_{\rm B}T$. De plus, la Fig.(4.3.b) montre un nombre de particules isolées plus petit que dans le cas de $4k_{\rm B}T$.

En fait, la Fig.(4.4.b) révèle également que la cinétique de croissance des agrégats à des temps courts (0 - 5 s) est plus rapide avec l'écoulement. À ce stade, les agrégats croissent par coalescence. Le gradient de vitesse dans la direction z les fait se déplacer à des vitesses différentes et augmente la probabilité de rencontre, alors qu'en l'absence

d'écoulement, les agrégats se rencontrent uniquement par diffusion. La Fig.(4.1.b) montre également que l'écoulement rend les agrégats plus compacts et également plus organisés.

Pour quantifier plus précisément la compacité des agrégats en fonction de la vitesse d'écoulement, leur fraction volumique effective ϕ_{eff} a été calculée, comme proposé dans la référence [155] et présenté dans la section 4.1.2 du chapitre 2.



Figure 4.5 – Fraction volumique effective des clusters en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.



Figure 4.6 – Rapport d'aspect en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.

Dans le système à $10k_{\rm B}T$, Fig.(4.5.b), en l'absence d'écoulement, la densité effective diminue avec le temps jusqu'à 10% après 20 s. Ceci reflète l'évolution de la morphologie des agrégats au cours du processus de coalescence et leur réorganisation difficile en raison des fortes liaisons entre les particules. Au fur et à mesure que les événements de coalescence progressent, les agrégats deviennent de plus en plus allongés et ramifiés.

Cependant, l'écoulement modifie complètement le comportement. La densité effective reste essentiellement au même niveau au cours du temps pour g_1 , juste en dessous de 30%, ou augmente légèrement de 30% à 40% pour g_2 . Cela signifie que l'écoulement est très efficace pour réorganiser les agrégats après les événements de coalescence, les rendant plus compacts. Avec g_1 , la valeur de densité effective montre que la réorganisation est aussi efficace qu'une profondeur de puits potentielle de $4k_{\rm B}T$ sans écoulement, Fig.(4.5.a). Avec g_2 , l'écoulement est encore plus efficace.

La Fig.(4.6.b) montre que le rapport d'aspect diminue de 3 à 1.5 entre la courbe sans écoulement et celles correspondant aux flux g_1 et g_2 . Cela indique que les agrégats passent d'une forme non sphérique vers une forme plus sphérique.

Dans le cas de $4k_{\rm B}T$, le plus petit écoulement g_1 améliore également la compacité des agrégats par rapport au cas sans écoulement, leur densité effective atteignant 40% (voir Fig.(4.5.a)). Mais en augmentant le flux, g_2 et g_3 , les courbes (4.6.a) présentent une augmentation des valeurs jusqu'à environ 3 montrant ainsi que le système passe d'une

forme compacte ou sphérique à une forme non sphérique.

Afin d'analyser en détail l'organisation des colloïdes au sen des agrégats formés, les paramètres d'ordre P12, P6 et le nombre de coordination présentés dans les sections 4.1.4 et 4.1.3, sont calculés et représentés en fonction du temps respectivement sur les Figures (4.7), (4.8) et (4.9).



Figure 4.7 – Paramètre d'ordre P_{12} en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.



Figure 4.8 – Paramètre d'ordre P_6 en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.



Figure 4.9 – Nombre de coordination en fonction du temps pour des colloïdes interagissant avec: a) $4k_BT$ et b) $10k_BT$.

Pour une profondeur de puits de potentiel de $4k_{\rm B}T$, Fig.(4.7.a), les agrégats sont ordonnés en l'absence d'écoulement, avec un $P_{12} = 12\%$. Comme pour la compacité, le plus faible écoulement g_1 améliore nettement l'ordre, et la valeur de P_{12} est deux fois plus élevée à 30 s. En revanche, des écoulements plus forts (g_2 et g_3) détruisent complètement l'ordre, P_{12} est proche de la valeur zéro.

La Fig.(4.9.a) montre que le nombre de coordination avec une accélération g_1 augmente légèrement par rapport au cas sans écoulement, indiquant que le système devient plus organisé, comme l'illustre la Fig.(4.1.a). On observe également une différence entre les courbes sans écoulement et celles avec un flux g_1 pour le paramètre d'ordre P_6 (voir Fig.(4.8.a)), les agrégats montrent un ordre élevé avec l'écoulement. Cependant, à mesure que le flux augmente (g_2 et g_3), le nombre de coordination diminue, ce qui indique un système non organisé.

En revanche, pour une profondeur de potentiel plus élevée, $10k_{\rm B}T$, en absence d'écoulement, le nombre de coordination est minimal par rapport aux cas avec flux, où P_6 et P_{12} présentent des valeurs nulles (Fig.(4.8.b) et Fig.(4.7.b) respectivement), indiquant un système non organisé. Les accélérations g_1 et g_2 entraînent une augmentation du nombre de coordination, Fig.(4.9.b), ce qui implique que le système devient mieux organisé en comparant avec le cas sans écoulement. Ceci est aussi observable dans les courbes de P_6 et P_{12} où les valeurs augmentent (voir Fig.(4.8.b) et Fig.(4.7.b) respectivement).

Analysons maintenant pourquoi l'écoulement est si efficace pour réorganiser les agrégats, quand il ne les détruit pas. Dans la littérature, la rotation et la rupture des agrégats ont été mentionnées pour expliquer la réorganisation des agrégats fractals dans les simulations de dynamique stokésienne [5, 159].

Nous examinons ici les simulations pour voir les mécanismes de réorganisation à l'œuvre dans nos simulations. Il est clair que l'écoulement génère un gradient de vitesse le long de l'axe z. En conséquence, les particules d'un agrégat sont transportées à des vitesses différentes en fonction de leur coordonnée z. Lorsque les agrégats sont petits et compacts, le gradient de vitesse les force à tourner. La Fig.(4.10) illustre ce comportement.



Figure 4.10 – Images d'un agrégat isolé (extrait d'une simulation complète) montrant sa rotation pendant 0.17 s de temps de simulation, alors qu'il se déplace de l'angle supérieur gauche à l'angle supérieur droit de la fenêtre d'observation sous l'effet du flux. L'agrégat est proche de la paroi supérieure de la boîte de simulation et tourne clairement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Si les agrégats sont plus grands et moins compacts, le gradient de vitesse favorise la rupture des liaisons et le repliement des agrégats sur eux-mêmes, les obligeant à se réorganiser de manière plus compacte et ordonnée, comme l'illustre la Fig.(4.11).



Figure 4.11 – Images d'un agrégat isolé (extrait d'une simulation complète). Cette succession d'images montre en particulier la réorganisation de la partie avant de l'agrégat alors qu'il se déplace à travers le canal, du bord gauche au bord droit de la boîte de simulation, pendant 0.41 s de temps de simulation.

4.2.2 Profil de vitesse après agrégation



Figure 4.12 – Profil de vitesse à t = 30s pour les particules de fluides et une fraction volumique de colloïdes de 5% avec une accélération $g_2 = 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$. Les colloïdes interagissent via un potentiel attractif avec $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$. Le profil analytique de Poiseuille est rapporté.

La présence d'agrégats dans les simulations a également des conséquences sur le profil de vitesse. Des particules de fluide ou les colloïdes, la vitesse maximale du profil de vitesse diminue avec l'agrégation. Le profil présente également un effet d'aplatissement, surtout pour les colloïdes (voir Fig.(4.12)). Ce phénomène est probablement attribué à un mouvement collectif de particules résultant d'un changement dans les interactions hydrodynamiques.

Un profil de vitesse aplati comparable a déjà été documenté dans des simulations de Lattice Boltzmann, où des modifications des forces de portance ont été observées [160].

4.3 Variation de la fraction volumique de colloïdes

Dans cette section, nous allons varier la fraction volumique des colloïdes afin d'étudier son impact. La Fig.(4.13) montre des images de simulation pour des fractions volumiques de colloïdes de 1%, 10%, 15% et 20%.

La Fig.(4.13) montre un comportement similaire à celui observé à 5%, à la différence près que la taille des agrégats augmente avec la fraction volumique de colloïdes. Les images montrent clairement que l'écoulement est très efficace pour produire des agrégats compacts et ordonnés. Il est observé qu'aux pourcentages de 15% et 20%, avec g_2 et g_3 , de grandes zones de cristaux colloïdaux sont obtenues.



Augmentation du flux g

Figure 4.13 – Images des simulations à t = 30s pour des fractions volumiques de colloïdes différentes interagissant avec $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$, sans flux et avec différentes accélérations: g_1, g_2 et g_3 : a) 1%, b) 10%, c) 15% et d) 20%. Chaque agrégat est représenté par une couleur. Les images sont obtenues par Ovito [149].

4.4 Variation de la taille de la boîte

Dans cette section, on s'intéresse à l'effet du confinement. Pour cela, des simulations ont été effectuées en faisant varier la distance entre les murs.

Comme l'équation de Poiseuille (3.11) dépend de la distance L_z entre les deux plans et de la force d'accélération imposée g, on a choisi d'adapter g afin de maintenir la vitesse

maximale au centre du profil de vitesse obtenue avec $g_2 = 10^{-3} \,\mathrm{m.s^{-2}}$ dans la boîte de dimension (200 a_0 , 50 a_0 , 50 a_0). La fraction volumique de colloïdes est fixée à 5%. La profondeur du puits de potentiel entre les colloïdes choisie est de $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$. Ces valeurs de g et ϵ_{cc} sont choisies car les simulations ont montré une bonne organisation des agrégats compacts.

Le tableau (4.1) montre les valeurs de l'accélération g qui correspondent à chaque dimension de boîte.

Longueur L_z	$30a_0$	$50a_0$	$70a_0$	$100a_0$	$150a_0$
Accélération	2.74×10^{-3}	1×10^{-3}	0.5×10^{-3}	0.25×10^{-3}	0.11×10^{-3}
constante $g (m.s^{-2})$					
Nombre de colloïdes	447	746	1044	1492	2238
N_c pour $\phi = 5\%$					
Rapport $L_z/(2a_c)$	7.5	12.5	17.5	25	37.5

Tableau 4.1 – Paramètres utilisés pour les différentes distances entre les murs. $L_x = 200a_0$ et $L_y = 50a_0$ pour toutes les simulations.



Figure 4.14 – Profil de vitesse pour les particules de fluide et les colloïdes des boîtes a) $L_z = 30a_0$, b) $L_z = 70a_0$, c) $L_z = 100a_0$ et d) $L_z = 150a_0$. Le profil analytique de Poiseuille est représenté en courbe noire.

La Fig.(4.14) montrent les profils de vitesse établis pour toutes les variations de L_z .



Figure 4.15 – Images des simulations à t = 30s et $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$, sans flux et avec flux, pour: a) $L_z = 30a_0$, b) $L_z = 70a_0$ et c) $L_z = 100a_0$.

Les cas sans écoulement, montrés sur la Fig.(4.15), présentent le même effet que celui observé dans la boîte $(200a_0, 50a_0, 50a_0)$, présenté dans la section précédente et illustré par la Fig.(4.1). Des ramifications sont observées et les agrégats ne sont pas ordonnés.

Les cas avec écoulement présentent également des agrégats compacts et sphériques, comme dans la boîte étudiée précédemment. Cependant, en présence d'écoulement, la distribution des particules est différente : on observe que, dans le cas de $L_z = 30a_0$, les particules sont concentrées au milieu, tandis que, pour la boîte ayant $L_z = 100a_0$, les particules se répartissent loin du centre, dans les régions proches des parois supérieure et inférieure. Pour mieux comprendre cette différence, nous avons tracé la distribution des particules dans la direction z pour ces conditions à plusieurs instants.



Figure 4.16 – Images de simulation obtenues avec un flux induit par $g_2 = 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ pour la boîte de taille $L_z = 50a_0$, à différents instants. Les particules interagissent via le potentiel de l'équation (2.28) avec une profondeur de puits de $\epsilon_{cc} = 10k_{\rm B}T$. Les graphes sous les images montrent la distribution moyenne des particules dans la direction z.



Figure 4.17 – Images d'une simulation pour la boîte de taille $L_z = 150a_0$ pour différents instants. Les graphes sous les images montrent la distribution moyenne des particules dans la direction z.

Les Figures (4.16) et (4.17) illustrent l'évolution des agrégats au cours du temps respectivement dans une boîte avec $L_z = 50a_0$ et $L_z = 150a_0$. Au début des simulations, les particules sont réparties aléatoirement dans la boîte. Ensuite, de petits agrégats se forment et une position préférentielle des particules dans la boîte est observée. Les agrégats sont organisés en deux couches distinctes entre les parois. Les agrégats continuent de croître et se trouvent principalement au centre de la boîte de simulation. Ce déplacement des agrégats pendant leur formation pourrait être dû aux effets de Segrè et Silberberg déjà rapportés dans des simulations SRD-MD [80].

Dans un écoulement confiné dans un canal, deux forces hydrodynamiques distinctes entrent en jeu : les forces d'interaction avec les parois et les forces de portance du gradient de cisaillement. Les interactions répulsives avec les parois repoussent les colloïdes (loin) des parois du canal. En revanche, les forces de portance du gradient de cisaillement agissent de la même façon, mais dans le sens contraire. La compétition entre ces deux forces opposées permet la formation d'un anneau de particules dans les canaux microfluidiques, connu sous le nom d'effet Segrè et Silberberg. L'observation de cet effet est liée au rapport de taille entre les particules et le canal [79, 161]. Trois situations différentes sont décrites dans la littérature [161]. Lorsque les particules sont petites, elles ne sont généralement pas significativement affectées par les forces hydrodynamiques, ce qui leur permet de rester dispersées dans le canal. En revanche, lorsqu'elles sont grandes, leurs interactions avec les parois du canal deviennent dominantes, entraînant souvent une concentration de particules le long de l'axe central de l'écoulement. Pour les particules de taille intermédiaire, la compétition entre les forces d'interaction avec les parois et les forces du gradient de cisaillement conduit à une concentration maximale des particules à une position intermédiaire dans le canal.

Dans les simulations présentées ici, l'effet de migration est lié à la taille des agrégats, ce qui laisse penser que les forces hydrodynamiques s'appliquent davantage aux agrégats qu'aux particules individuelles. Au début de la simulation, les particules ne sont pas agrégées et sont donc assez petites pour rester dispersées dans la boîte de simulation. Ensuite, les particules commencent à s'agréger. La taille des agrégats augmente et, en raison de la compétition entre les forces hydrodynamiques, ils migrent vers des positions intermédiaires où ils continuent de croître. S'ils croissent suffisamment, l'effet d'inertie diminue et ils peuvent à nouveau se répartir au centre du canal. Cette observation peut être corrélée avec les observations faites par Han et al. [79]. Dans leurs simulations, ils observent que les particules se localisent dans une région annulaire avant de cristalliser. Ici, étant donné que le système est seulement confiné entre 2 plans, les colloïdes s'alignent en 2 plans.

À t = 30 s, il est observé que, pour la boîte la plus grande ($L_z = 150a_0$), deux couches d'agrégats sont présentes, voir Fig.(4.17). Les agrégats restent suffisamment petits pour rester sur des positions intermédiaires entre les plans.

La migration des agrégats loin de la zone centrale au début de la coalescence peut également expliquer en partie l'agrégation plus rapide sous flux observée dans la Fig.(4.2.b). En effet, les petits agrégats étant confinés en deux couches, cela entraîne deux conséquences. Premièrement, ce confinement réduit leur distance de séparation et, deuxièmement, ils se trouvent dans une zone où ils sont soumis à un gradient de vitesse plus élevé. Ces deux effets contribuent à accélérer leur coalescence.

Les mêmes effets du flux sont observés dans toutes les différentes boîtes de simulation. Cependant, à cause du gradient de vitesse qui est plus faible avec l'augmentation de la distance entre les parois, les agrégats prennent plus de temps à atteindre une forme compacte et sphérique.

Prenons la boîte avec $L_z = 150a_0$. La Fig.(4.18.a) montre que le nombre d'agrégats diminue au cours du temps c'est à dire que des grands agrégats se forment, ce qui est

confirmé par le nombre de particules par agrégat (Fig.(4.18.b)), qui augmente rapidement entre 0 s et 13 s, puis diminue légèrement par la suite. La fragmentation d'un grand agrégat en deux peut expliquer la diminution du nombre de particules par agrégat observée.



Figure 4.18 – a) Nombre d'agrégats en fonction du temps et b) Nombre de particules/agrégat, pour un puits potentiel d'interaction entre les colloïdes de $10k_BT$.

4.5 Murs attractifs

Contrairement aux murs répulsifs qui ont été précédemment utilisés, les murs attractifs visent à favoriser une adhésion renforcée des particules colloïdales le long des parois. L'effet de ces murs attractifs est d'une importance primordiale pour comprendre le comportement des colloïdes sous l'influence du flux dans un tel système [8, 162, 163]. Pour obtenir un mur attractif, les interactions entre le mur et les colloïdes ont été remplacées par des interactions attractives définies par l'équation suivante [162]:

$$U_{\text{attractif}}(z) = \epsilon_{cm} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{murs}}{r_z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{murs}}{r_z} \right)^3 \right]$$
(4.10)

 ϵ_{cm} représente la profondeur du puits de potentiel entre les colloïdes exprimé en fonction de k_BT . Les simulations sont faites avec $\sigma_{murs} = 1.2a_c$. Les valeurs de ϵ_{cm} permet de moduler la force d'attraction entre les parois et les colloïdes. Les colloïdes peuvent ressentir l'attraction avec les murs jusqu'à une distance de $3.1a_c$.



Figure 4.19 – Potentiel attractif entre les murs et colloïdes.

La Fig.(4.19) présente le potentiel attractif $(U_{attractifs}/k_BT)$ pour différentes profondeurs du puits de potentiel : $\epsilon_{cm} = 6k_BT$, $\epsilon_{cm} = 10k_BT$, $\epsilon_{cm} = 12k_BT$ et $\epsilon_{cm} = 14k_BT$. Nous analyserons l'impact des forces attractives entre les colloïdes et les murs sur le processus d'agrégation.



Figure 4.20 – Images des simulations à t = 30s pour une accélération de $g = 1 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-2}$ où les colloïdes interagissent avec $\epsilon_{cc} = 10k_BT$. L'interaction entre colloïdes-murs: a) $\epsilon_{cm} = 6k_BT$, b) $\epsilon_{cm} = 10k_BT$, c) $\epsilon_{cm} = 12k_BT$ et d) $\epsilon_{cm} = 14k_BT$. Les graphes à côté des images montrent la distribution moyenne des particules dans la direction z.

Sur la Fig.(4.20), pour les valeurs de $\epsilon_{cm} = 6k_BT$ et $\epsilon_{cm} = 10k_BT$, les images des simulations montrent que la distribution des particules est plutôt centrée dans le canal de simulation et que des agrégats compacts et sphériques se forment. En augmentant cette interaction, pour $\epsilon_{cm} = 12k_BT$, la distribution des agrégats commence à se répartir le long des parois du canal, ce qui est encore plus visible pour une interaction plus forte de $\epsilon_{cm} = 14k_BT$, où la dominance de l'attraction des murs surpasse le gradient de vitesse dans le canal, modifiant ainsi la morphologie des agrégats et créant des espaces vides au milieu du canal.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des simulations SRD-MD pour simuler l'agrégation colloïdale sous un écoulement de Poiseuille entre deux plans infinis. Les résultats des simulations révèlent que la forme des agrégats est influencée par la concurrence entre les forces d'attraction entre les colloïdes, responsables de l'agrégation, et les forces d'écoulement provoquant la fragmentation, comme déjà observé dans la littérature [158, 157].

Dans le cas avec flux, les agrégats formés par les colloïdes interagissant via un potentiel attractif profond, c'est à dire avec une profondeur de puits de $10k_BT$, sont plus résistants à la rupture et peuvent adopter une forme compacte grâce à la réorganisation des agrégats et leur repliement. De plus, ces agrégats peuvent présenter une structure cristalline. À l'inverse, des forces d'attraction plus faibles, profondeur de puits de $4k_BT$, entraînent des ruptures fréquentes des agrégats, qui deviennent plus petits et s'alignent dans le flux en formant des chaînes d'agrégats. Les agrégats qui, en absence d'écoulement, seraient cristallins deviennent ainsi moins organisés.

Avec une profondeur de puits très élevée, la formation d'agrégats compacts entraîne une distribution spécifique des particules entre les parois, attribuable aux effets de Segré et Silberberg sur les agrégats. Cela pourrait accroître le phénomène de coalescence des agrégats aux premiers stades de l'agrégation. Par ailleurs, les simulations montrent que la taille des agrégats sous écoulement peut être ajustée en modifiant les concentrations de particules.

D'autres simulations ont été présentées avec flux mais avec des murs attractifs, où l'on trouve que la profondeur du puits d'attraction entre les murs et les colloïdes peut affecter la morphologie des agrégats. On a observé la formation d'agrégats sphériques pour une faible attraction avec les murs. En augmentant l'attraction des colloïdes avec les murs, on peut voir des colloïdes s'attacher aux murs, laissant des espaces vides au milieu de la boîte.

En conclusion, ce chapitre montre de manière plus générale comment l'écoulement modifie la forme et la taille des agrégats. Selon le rapport entre la force des interactions hydrodynamiques et des interactions colloïdales, des agrégats de formes et tailles variées peuvent être observés. Ces simulations soulignent l'importance de considérer l'effet de l'écoulement pour comprendre le comportement des suspensions mises en mouvement dans des environnements confinés, comme c'est souvent le cas dans les procédés céramiques. Néanmoins, les simulations présentées ici restent relativement simples puisqu'elles concernent uniquement des particules sphériques de même taille. En revanche, les suspensions expérimentales sont souvent plus complexes. Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'écoulement d'un système comportant deux types de colloïdes.



Sommaire

Intro	$\operatorname{reduction}$	
5.1	Méthodologie	
5.2	Choix des paramètres	
5.3	Résultats et analyses $\dots \dots \dots$	
	5.3.1 Influence de la profondeur du puits de potentiel 138	
	5.3.2 Variation de la portée d'interaction	
	5.3.3 Variation de la fraction volumique de colloïdes	
5.4	Expériences au laboratoire 169	
5.5	5 Conclusion $\ldots \ldots \ldots$	

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons le processus d'hétéroagrégation de colloïdes sous différentes conditions d'écoulement afin de comprendre son impact sur la formation des agrégats. L'interaction entre les particules colloïdales sera modélisée à l'aide du potentiel de Yukawa, en tenant compte de plusieurs paramètres comme les charges des particules, la portée de l'interaction et la profondeur du puits de potentiel. En faisant varier ces paramètres ainsi que le flux imposé, nous étudierons leur influence sur le comportement d'agrégation.

Dans un premier temps, nous comparerons le cas sans écoulement aux résultats des simulations de la référence [91], où la dynamique brownienne (BD) a été utilisée.

Dans cette étude, les particules sont initialement placées entre deux murs : la partie supérieure de la boîte contient des particules positives, tandis que la partie inférieure contient des particules négatives. Nous vérifierons d'abord que nos simulations SRD-MD reproduisent des résultats similaires à ceux obtenus avec la BD. Ensuite, nous introduirons un flux, que nous ferons varier, afin d'examiner son impact sur l'hétéroagrégation.

5.1 Méthodologie

Dans ce chapitre, nous utiliserons la méthode SRD-MD présentée au chapitre 3 pour étudier l'hétéroagrégation à l'interface de deux types de particules de même taille sous un écoulement de Poiseuille. Les simulations sont effectuées entre deux plaques infinies espacées d'une distance de $50a_0$.

Initialement, les particules sont distribuées aléatoirement dans la boîte de simulation. L'écoulement de Poiseuille est établi en considérant que toutes les particules sont positivement chargées. De cette façon, les interactions de Yukawa sont toutes répulsives (voir section 2.4.2.3). Une fois le flux établi, les particules sont réparties en deux types. La boîte est divisée en deux selon la direction z et, en fonction de leur position, chaque particule est assignée à la population 1 ou 2. Les particules dans la moitié supérieure possèdent une charge positive, tandis que celles dans la moitié inférieure ont une charge négative. La Fig.(5.1) illustre la configuration de la boîte de simulation avec les deux types de particules.



Figure 5.1 – a) Configuration initiale des particules dans la boîte de simulation. Les particules de la population 1, chargées positivement, sont situées dans la partie supérieure de la boîte (en rouge) et celles de la population 2, chargées négativement, se trouvent dans la partie inférieure (en bleu). b) Graphique montrant la distribution spatiale des deux populations dans la boîte de simulation selon l'axe z à t = 0 s.

À ce stade, le temps de simulation est fixé à t = 0 s, et le processus d'agrégation commence. Les colloïdes interagissent via un potentiel de Yukawa, les particules de même population se repoussent alors que les particules de natures différentes s'attirent. Tous les résultats dans ce chapitre sont moyennés sur trois simulations.

5.2 Choix des paramètres

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'effet des paramètres U^* (profondeur du puits de potentiel en unité de k_BT) et κ (inverse de la longueur de Debye) du potentiel de Yukawa (voir section 2.4.2.3). Pour cela, des simulations seront réalisées avec différentes valeurs de U^* : 5, 9 et 14, et différentes valeurs de κa : $\kappa a = 2.5$, 5, 10 et 30. Nous analyserons aussi l'effet de la concentration en particules ϕ .

Les paramètres utilisés dans les simulations sont les mêmes que ceux du tableau (3.1) qui ont été utilisés dans le chapitre 4 pour l'étude de l'agrégation d'un seul type de particule. Les valeurs d'accélération imposées sont notées g_1 , g_2 et g_3 correspondant respectivement aux valeurs numériques suivantes $g_1 = 0.0005 \text{ m.s}^{-2}$, $g_2 = 0.001 \text{ m.s}^{-2}$ et $g_3 = 0.002 \text{ m.s}^{-2}$.



Figure 5.2 – Potentiel de Yukawa pour $U^* = 9$ et $q_1 \cdot q_2 = -1$, avec différentes valeurs de κa .

La Fig.(5.2) représente le potentiel de Yukawa pour différentes valeurs de l'inverse de la longueur de Debye utilisées dans ce chapitre. D'après cette figure, nous utiliserons les rayons de coupure suivants :

 $r_{cut_1}=2.00a_c$ avec a_c le rayon du colloï de quelque soit κa ;

 $r_{cut_2} = 3.9a_c$ pour $\kappa a = 2.5$;

 $r_{cut_2} = 3.2a_c$ pour les autres valeurs de κa : 5, 10 et 30.

Si les particules sont à une distance $r \leq r_{cut_1}$, une force répulsive est appliquée de type IP. Et si $r > r_{cut_2}$, le potentiel de Yukawa est nul.

5.3 Résultats et analyses

5.3.1 Influence de la profondeur du puits de potentiel

Dans cette section, la fraction volumique de colloïdes est fixée à $\phi = 20\%$, la portée d'interaction à $\kappa a = 30$, tandis que la profondeur du puits de potentiel U^* varie ($U^* = 5$, 9 et 14). Une valeur de $\kappa a = 30$ est choisie car elle a été précédemment observée expérimentalement dans des suspensions de particules d'alumine-silice [164].

Par la suite, nous regarderons plus particulièrement le système à l'interface. Pour cela, nous analyserons une tranche de $6a_c$ au centre de la boîte de simulation (voir Fig.(5.3)).

Cette même tranche sera utilisée tout au long de ce chapitre dans les figures des simulations pour analyser le couche au centre, mais elle sera représentée en vue de dessus.



Figure 5.3 – Représentation de la boîte de simulation en 3D avec une tranche centrale de $6a_c$.

Sans écoulement

Tout d'abord, des simulations sont effectuées avec $U^* = 5$, en supposant que les deux populations ont des charges de même signe $(q_1 \cdot q_2 = q_1 \cdot q_1 = q_2 \cdot q_2 = 1)$ et donc toutes les interactions entre les particules sont répulsives. Ensuite, des variations de U^* à 5, 9 et 14 sont explorées pour des populations ayant des charges de signes opposés $(q_1 \cdot q_2 = -1;$ $q_1 \cdot q_1 = 1$ et $q_2 \cdot q_2 = 1$).

Des images des simulations et la distribution spatiale des particules dans la boîte de simulation selon l'axe z à t = 10s sont représentées sur la Fig.(5.4).



Figure 5.4 – Images des simulations à t = 10s avec $\phi = 0.2$ et $\kappa a = 30$ sans écoulement: (a) $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = 1$, (b) $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$, (c) $U^* = 9$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$ et (d) $U^* = 14$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3ème colonne: Nombre de particules selon la direction z.

Cerbelaud et al. [91] ont étudié des systèmes similaires en utilisant la méthode de dynamique brownienne (BD). Ils ont constaté que lorsque toutes les particules avaient la même charge, la répartition des particules était cohérente avec un comportement classique d'interdiffusion. Lorsque les particules avaient des charges opposées, deux comportements différents ont émergé. Avec une faible attraction ($U^* = 5$), il y avait une interdiffusion rapide entre les populations et une légère accumulation au centre de la boîte de simulation, mais l'agrégation est réversible. Avec une attraction forte, une accumulation significative au centre a conduit à la formation d'une couche compacte à l'interface. Cette couche, où les deux types de particules se mélangeaient, ralentissait significativement l'interdiffusion. En conséquence, les particules ne se mélangeaient qu'à l'intérieur de la couche, créant des régions distinctes de particules positives et négatives de part et d'autre.

Dans nos simulations SRD-MD, nous avons obtenu un comportement similaire. Sur la Fig.(5.4), pour une faible attraction $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$, les particules se mélangeaient davantage que dans le cas où toutes les particules sont répulsives ($U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = 1$). Les courbes de distribution des particules montrent que dans le cas répulsif, les particules se mélangent, mais la population 1 demeure majoritairement en haut de la boîte, tandis que la population 2 reste majoritairement en bas. En revanche, dans le cas attractif, les courbes des deux populations se superposent, indiquant un mélange entre les particules dans toute la boîte. En augmentant l'attraction U^* à 9 et 14, la distribution des particules se concentre davantage au centre, où un pic apparaît sur la courbe de distribution. Le mélange des particules est observé entre les distances $17a_0$ et $33a_0$.

Les particules se mélangent difficilement, l'agrégation au niveau du plan central ralentit considérablement l'interdiffusion.

Avec écoulement

On va comparer, pour chaque profondeur du puits de potentiel U^* , la variation de l'écoulement.



Figure 5.5 – Images des simulations à t = 10 s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = 1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3ème colonne: Nombre de particules selon la direction z.



Figure 5.6 – Images des simulations à t = 10 s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3ème colonne: Nombre de particules selon la direction z.



Figure 5.7 – Images des simulations à t = 10 s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 9$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3ème colonne: Nombre de particules selon la direction z.


Figure 5.8 – Images des simulations à t = 10 s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et $U^* = 14$ avec $q_1 \cdot q_2 = -1$ sous flux : a) g_1 , b) g_2 et c) g_3 . 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. 3ème colonne: Nombre de particules selon la direction z.

Le nombre de Péclet (Pe) est un nombre sans dimension qui quantifie le rapport entre le transport convectif (associé à l'écoulement du fluide) et le transport diffusif (lié aux fluctuations thermiques). Il est exprimé par l'équation suivante [9, 10]:

$$Pe = \frac{v_{moy} \times L_z}{\mathcal{D}_0} \tag{5.1}$$

avec v_{moy} la vitesse moyenne du flux et \mathcal{D}_0 le coefficient de diffusion calculé à partir de l'équation (2.34). Quand $Pe \ll 1$, la diffusion domine alors que quand $Pe \gg 1$ la convection domine.

Le tableau (5.1) présente les valeurs du nombre de Péclet pour chaque flux g. On observe que les valeurs de Pe sont bien supérieures à 1, ce qui indique que la convection domine largement sur la diffusion dans nos simulations.

Flux g	Pe
g_1	485
g_2	960
g_3	1913

Tableau 5.1 – Valeur du nombre de Péclet (Pe) pour chaque flux g.

Sur la Fig.(5.5), pour une profondeur de puits de potentiel $U^* = 5$ avec $q_1 \cdot q_2 = 1$, les courbes montrent que les particules se mélangent mais le mélange n'est pas total. Une augmentation de g semble améliorer ce mélange.

Sur la Fig.(5.6), pour le cas attractif ($U^* = 5$, $q_1 \cdot q_2 = -1$), un meilleur mélange est observé comme dans le cas sans écoulement.

En augmentant la profondeur du puits de potentiel à $U^* = 9$ (Fig.(5.7)), un meilleur mélange des particules est observé avec la présence de flux. Avec g_1 , ce mélange reste partiel et se produit au centre de la boîte principalement entre $15a_0$ et $35a_0$ dans le plan z. À g_2 , le mélange s'intensifie, s'étendant entre $10a_0$ et $40a_0$. Les pics correspondant à la répartition de chaque population, finissent par se superposer pour un flux g_3 . Pour g_3 , on observe une accumulation de particules au centre, formant un agrégat en forme de chaîne. Pour un puits de potentiel encore plus profond, $U^* = 14$ (Fig.(5.8)), le mélange des particules est moins prononcé qu'à $U^* = 9$. On observe deux pics distincts sur les courbes de distribution des particules pour toutes les variations du flux. À mesure que le flux augmente, les particules s'accumulent davantage au centre : pour g_1 , entre une distance de $20a_0$ et $30a_0$ du plan z; pour g_2 , entre $15a_0$ et $35a_0$; et encore plus pour g_3 , entre $12a_0$ et $38a_0$. Toutefois, à t = 10 s, le mélange n'est pas encore complet dans le cas de g_3 .

Étant donné que nous observons un couche de particules à l'interface, nous choisissons de calculer son épaisseur. La différence entre la coordonnée z maximale des particules de la population 1 et la coordonnée z minimale des particules de la population 2 à t = 10 s est utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche :

$$l_f = z_{2_{max}} - z_{1_{min}} \tag{5.2}$$

Pour plus de précision et afin d'éviter les erreurs dues à l'échappement de certaines particules, le calcul est effectué sur des tranches, puis moyenné. Les tranches correspondent à une division de la longueur L_x en 5 parties égales, chacune ayant une taille de $40a_0$. La valeur de l_f est calculée dans chaque tranche avant d'être moyennée. Le tableau (5.2) présente les valeurs de l'épaisseur de la couche l_f pour le cas sans écoulement et sous différents écoulements g_1 , g_2 et g_3 .

			Épaisseur $l_f(\mu m)$				
	U^*	$q_1 \cdot q_2$	sans flux	g_1	g_2	g_3	
	5	1	6.82	6.78	6.80	6.80	
	5	-1	6.71	6.75	6.74	6.84	
	9	-1	2.12	3.27	4.72	5.53	
	14	-1	1.36	1.65	3.06	4.24	

Tableau 5.2 – Épaisseur moyenne de la couche $l_f(\mu m)$ à t = 10 s pour des simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, ka = 30 et différentes profondeurs de puits U^* .



Figure 5.9 – Évolution de l'épaisseur de la couche l_f pour des simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, ka = 30 et différentes profondeurs de puits U^* : a) sans flux, b) g_1 , c) g_2 and d) g_3 .

Prenons d'abord le cas sans écoulement, le tableau (5.2) et la Fig.(5.9.a) montrent que l'épaisseur de la couche devient plus fine lorsque la profondeur du puits de potentiel augmente. On peut dire que l'épaisseur de la couche est liée au processus d'agrégation qui dépend de la force d'interaction entre les particules. Quand U^* augmente, la liaison entre les colloïdes agrégés devient plus intense réduisant ainsi la réorganisation et génère une barrière contre la diffusion. Toutefois, si U^* est faible, la réorganisation des agrégats est plus simple ce qui favorise une croissance lente de la couche. Ceci est en accord avec des recherches précédentes [91, 165].

Un effet similaire est observé dans les cas sans écoulement et avec écoulement : plus U^* augmente, plus l'épaisseur de la couche devient fine, et la valeur de l_f diminue. Si l'on compare les puits de potentiel $U^* = 9$ et $U^* = 14$, on remarque qu'en augmentant le flux, les valeurs augmentent. Ceci est en accord avec les images des simulations des Figures (5.7) et (5.8), où les particules s'agrègent et s'accumulent au milieu, formant une structure en forme de chaîne.

Dans cette section, on a remarqué que pour les cas $U^* = 9$ et $U^* = 14$, certaines sections de la couche de séparation présentent une organisation cristalline (voir Fig.(5.10)), ce qui est en accord avec les résultats des travaux précédents sur l'hétéroagrégation [91]. En général, des valeurs élevées de κa ne favorisent pas la cristallisation, car elles compliquent la réorganisation locale des agrégats. Par la suite, nous allons vérifier l'effet de la variation de κa . Nous nous concentrerons sur le cas $U^* = 9$, où une organisation cristalline a été observée.



Figure 5.10 – Images des simulations à t = 10 s avec $\phi = 0.2$, $\kappa a = 30$ et : a) g_0 et $U^* = 9$, b) g_1 et $U^* = 9$, c) g_0 et $U^* = 14$ et d) g_1 et $U^* = 14$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte. Les cercles noirs mettent en évidence des zones cristallisées.

5.3.2 Variation de la portée d'interaction

Dans cette section, κa varie de 2.5 à 30. La densité de colloïdes est $\phi = 0.2$ et la profondeur du potentiel est $U^* = 9$. Des images de simulation sont présentées sur les Figures (5.11), (5.12), (5.13) et (5.14), représentant respectivement les cas sans écoulement et avec écoulement g_1 , g_2 et g_3 .



Figure 5.11 – Images des simulations à t = 10s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.12 – Images des simulations à t = 10s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.13 – Images des simulations à t = 10s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.14 – Images des simulations à t = 10s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.

En l'absence de flux, sur la Fig.(5.11), à t = 10 s on observe quelques zones cristallisées pour des valeurs élevées de κa .

En présence de flux, pour g_1 , une faible valeur de $\kappa a = 2.5$ favorise le mélange des particules dans la boîte. En augmentant κa , un mélange des particules s'observe au centre de la boîte, formant une couche, et la vue de dessus révèle une organisation plus marquée pour des valeurs plus élevées de κa (voir Fig.(5.12)). En augmentant le flux à g_2 (voir Fig.(5.13)), les particules se mélangent davantage pour les deux plus faibles valeurs de κa , soit $\kappa a = 2.5$ et 5. Pour un flux encore plus élevé, g_3 , les particules sont mélangées dans toute la boîte; l'effet du flux devient dominant, rendant l'organisation de la couche au centre plus difficile, comme le montrent les images des simulations de la Fig.(5.14).

On peut en conclure qu'un flux g_2 commence à détacher les particules à partir de $\kappa a = 2.5$, tandis que le flux g_3 produit un effet similaire pour $\kappa a = 5$ et $\kappa a = 10$.



Figure 5.15 – Évolution de l'épaisseur de la couche l_f pour des simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et différentes valeurs de κa : a) sans flux, b) g_1 , c) g_2 and d) g_3 .

Sur la Fig.(5.15), sans flux et pour toutes les variations du flux, les valeurs de l_f diminuent à mesure que κa augmente. De plus, en présence du flux, on observe que le flux favorise le mélange des particules dans la boîte, même pour de grandes valeurs de κa . À mesure que le flux g augmente, le mélange devient plus rapide.

Afin de mieux comprendre la cinétique d'organisation, un phénomène qui peut prendre plusieurs centaines de secondes, nous avons prolongé le temps de simulation jusqu'à 300 s.

Temps plus long

Les images des simulations sont présentées sur les Figures (5.16), (5.17), (5.18) et (5.19), représentant respectivement les cas sans écoulement et avec écoulement g_1 , g_2 et g_3 .



Figure 5.16 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.17 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.18 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.19 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.

Dans le cas sans écoulement, Fig.(5.16), la cristallisation apparaît pour toutes les valeurs de κa à 300 s. Mais contrairement aux images pour un temps t = 10 s, la cristallisation est plus marquée pour un faible $\kappa a = 2.5$, comme le montre la deuxième colonne de la vue de dessus de la coupe d'épaisseur $6a_c$ au centre de la boîte, où une structure ordonnée est observée avec des zones cristallines.

Lorsqu'un écoulement est introduit, différentes observations apparaissent : pour les flux g_1 (Fig.(5.17)) et g_2 (Fig.(5.18)), la concentration de particules la plus élevée au centre est observée pour $\kappa a = 5$. Le système présente des structures cristallines plus marquées pour des valeurs élevées de κa ($\kappa a = 10$ et $\kappa a = 30$), contrairement au cas sans écoulement. De plus, pour les valeurs de κa de 2.5 et 5, l'agrégation se produit à l'interface le long du canal, tandis que pour $\kappa a = 10$ et 30, on observe des clusters isolés.

Pour un flux encore plus grand, g_3 (Fig.(5.19)), le système devient désordonné et ne présente aucune cristallisation. Ce flux semble trop élevé pour favoriser l'organisation et la formation de structures cristallisées.

Certaines structures ordonnées sont clairement observées dans plusieurs cas. La formation de ces structures est analysée en utilisant le paramètre d'ordre P_2 [91, 162]. L'équation de

 P_2 est présentée ci-dessous:

$$P_2 = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{12} \exp\left(-\frac{(r_{ij} - r_{2N})^2}{2\sigma^2}\right) - \frac{1}{6} \exp\left(-\frac{(r_{ij} - r_{2C})^2}{2\sigma^2}\right) \right]$$
(5.3)

où r_{ij} représente la distance entre les colloïdes i et j (avec i et j étant du même type), $r_{2N} = 2a_c\sqrt{2}$ et $r_{2C} = 4a_c/\sqrt{3}$ sont les distances moyennes d'équilibre des seconds voisins respectivement dans les structures NaCl et CsCl, et $\sigma = 0.15a_c$. Des valeurs proches de 1 et -1 indiquent respectivement des structures de type NaCl et CsCl [92].



Figure 5.20 – Évolution du paramètre d'ordre P_2 pour des simulations effectuées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et différents κa : a) sans écoulement, b) g_1 , c) g_2 et d) g_3 .

Pour le cas sans écoulement, la Fig.(5.20.a) montre que, en prolongeant le temps de simulation, une domination de la structure cristalline de NaCl dans l'ensemble de la couche est observée pour une faible valeur de $\kappa a = 2.5$. Les images de simulation de la Fig.(5.16) montrent également une cristallisation de type NaCl à t = 300 s. Pour $\kappa a = 5$, les valeurs de P_2 diminuent, ce qui correspond à une domination de la cristallisation de type CsCl. En augmentant $\kappa a = 10$ et 30, la cristallisation de type CsCl est plus marquée, avec des valeurs de P_2 qui diminuent davantage.

En suivant l'évolution de la structure de la couche en fonction du temps, comme illustré dans la Fig.(5.21), nous observons que pour $\kappa a = 2.5$, les structures NaCl apparaissent et évoluent au fil du temps, montrant les zones de cristallisation de NaCl qui s'agrandissent. En revanche, pour un $\kappa a = 10$ plus élevé, les zones de cristaux formées sont de type CsCl, qui croissent également au cours du temps. Ces observations sont en accord avec les valeurs de P_2 dans les courbes de la Fig.(5.20).



Figure 5.21 – Vue de dessus de l'évolution de la structure cristalline d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte, pour les simulations effectuées sans écoulement avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$, à différents temps et pour différentes valeurs de κa . Les zones cristallisées sont entourées.

En présence d'écoulement, pour g_1 et g_2 , on remarque que pour κa faible ($\kappa a = 2.5$) les particules s'agrègent au centre, mais aucune zone cristalline n'est observée dans les images des simulations (voir Figures (5.17) et (5.18) respectivement).

Pour $\kappa a = 5$, les particules s'agrègent davantage au centre après 300 s. Pour g_1 , des zones cristallines apparaissent au centre (Fig.(5.17)), et elles sont confirmées par les valeurs de

 P_2 (Fig.(5.20.b)), qui montrent une diminution vers une valeur négative, indiquant ainsi la dominance de la croissance de cristaux de type CsCl. Pour un flux g_2 , il n'y a pas de zones cristallines au centre (Fig.(5.18)).

Pour $\kappa a = 10$, les images des simulations à t = 300 s montrent une cristallisation marquée de type CsCl, comme illustré dans les Figures (5.17) et (5.18) respectivement aux flux g_1 et g_2 . Les valeurs de P_2 montrent une diminution significative au cours du temps, s'approchant de -1, indiquant une domination de la présence de cristaux de type CsCl. Nous avons observé l'évolution de la croissance cristalline au cours du temps, comme le montrent les Figures (5.22) et (5.23), où apparaissent et se développent progressivement des zones cristallines de type CsCl.



Figure 5.22 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_1 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu.



Figure 5.23 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_2 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu.

La Fig.(5.20) montre également un changement de pente pour g_1 et g_2 avec $\kappa a = 10$. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons analysé les 3 simulations indépendantes individuellement. On peut remarquer que ce changement de pente correspond au moment où l'agrégat planaire central se coupe (voir par exemple entre 160 s et 220 s sur la Fig.(5.22)). Une fois coupé, le flux permet un fort réarrangement et donc une diminution de P_2 .

Pour $\kappa a = 30$ et des flux g_1 et g_2 à t = 300 s, les Figures (5.17) et (5.18) révèlent des systèmes avec des structures cristallisées, contrairement aux images à t = 10 s, qui ne montrent aucune cristallisation (voir Figures (5.12) et (5.13)). Les valeurs de P_2 sont supérieures à celles obtenues pour $\kappa a = 10$, et elles restent toujours négatives. Sur les Figures (5.17) et (5.18), on observe toujours des zones cristallines. Pour comprendre ce changement de valeurs, des images de simulations illustrant la formation et la croissance des cristaux au cours du temps sont présentées dans les Figures (5.24) et (5.25), correspondant respectivement aux flux g_1 et g_2 .



Figure 5.24 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_1 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu.



Figure 5.25 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_2 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu.

Les Figures (5.24) et (5.25) illustrent l'évolution des cristaux à différents instants pour

 $\kappa a = 30$ et les flux g_1 et g_2 . À t = 50 s, de petites zones de cristaux de type CsCl commencent à se former. Avec le temps, sous un flux g_1 , ces cristaux poursuivent leur croissance par la formation de petites zones cristallines de type NaCl, tandis que sous un flux g_2 , des structures de type NaCl plus grandes sont observées et continuent à se développer en parallèle avec des cristaux de type CsCl. Pour $\kappa a = 30$, les flux g_1 et g_2 entraînent un réarrangement des particules à la fois sous forme NaCl et CsCl.

Pour le système avec un flux plus élevé, g_3 , le système reste désorganisé et aucune cristallisation n'est observée, quelle que soit la valeur de κa , comme l'illustrent les images de la Fig.(5.19). Ces résultats indiquent que l'effet du flux est dominant et suffisamment fort pour empêcher la formation de structures cristallines.

Distribution aléatoire

Afin d'examiner l'impact de la distribution initiale des deux populations, nous avons choisi de tester une configuration initiale différente, en disposant les particules aléatoirement après l'établissement du profil de Poiseuille (voir Fig.(5.26)).



Figure 5.26 – Configuration initiale des particules disposées aléatoirement dans la boîte de simulation. Les particules positives et négatives sont différenciées par des couleurs différentes.

Les images des simulations à t = 300 s sont montrées sur les Figures (5.27), (5.28), (5.29) et (5.30), correspondant respectivement aux cas sans écoulement, et sous les flux g_1, g_2 et g_3 .



Figure 5.27 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sans écoulement : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.28 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_1 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.29 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_2 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.30 – Images des simulations à t = 300s avec $\phi = 0.2$ et $U^* = 9$ sous flux g_3 : (a) $\kappa a = 2.5$, (b) $\kappa a = 5$, (c) $\kappa a = 10$ et (d) $\kappa a = 30$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.31 – Évolution du paramètre d'ordre P_2 pour des simulations effectuées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et différents κa : a) sans écoulement, b) g_1 , c) g_2 et d) g_3 .

Selon les observations des images de simulation sans écoulement et avec écoulement, Figures (5.27), (5.28), (5.29) et (5.30), les types de cristallisation formés sont similaires à ceux observés avec la distribution des particules à l'interface.

La seule différence entre ces deux distributions est l'importance du mélange des particules dans le système. Lorsque l'hétéroagrégation commence sur une interface, des particules non agrégées peuvent rester dans les deux parties de la boîte. En revanche, lorsque les particules sont bien mélangées, presque aucune particule ne reste non agrégée. Par exemple, pour $\kappa a = 10$ et 30, sans écoulement, les particules s'accumulent au centre, formant une structure agrégée en chaîne (Fig.(5.27))). En revanche, avec la distribution à l'interface, des particules isolées sont présentes dans la boîte de simulation (voir Fig.(5.16)).

Le mélange initial des particules accélèrent aussi les processus de cristallisation. Pour un flux g_1 et $\kappa a = 10$, les valeurs de P_2 sur la Fig.(5.31.b) diminuent plus rapidement que dans le cas de la distribution à l'interface (Fig.(5.20.b)). Nous avons présenté des images de simulation à différents instants sur la Fig.(5.32) mettant en évidence une cristallisation plus rapide. En comparant les Figures (5.22) et (5.32) respectivement pour la distribution à l'interface et la distribution aléatoire, on constate qu'à t = 50 s, la cristallisation de type CsCl commence déjà à apparaître dans la distribution aléatoire. Cette structure se développe davantage à t = 100 s et devient plus marquée après t = 150 s, tandis que dans la distribution à l'interface, le processus de cristallisation reste plus lent.



Figure 5.32 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous un flux g_1 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu. (Distribution aléatoire)

Cette observation est également valable pour un flux g_2 avec $\kappa a = 30$ (Figures (5.25) et (5.33) respectivement pour la distribution à l'interface et la distribution aléatoire). À t = 170 s, on observe que les zones cristallines formées dans la distribution aléatoire sont

plus étendues que celles issues de la distribution à l'interface.

Ce phénomène peut être attribué à un mélange plus efficace des particules, une condition essentielle pour initier la phase de cristallisation.



Figure 5.33 – Vue de face de l'évolution de la structure cristalline pour les simulations réalisées avec $\phi = 0.2$, $U^* = 9$ et $\kappa a = 30$ sous un flux g_2 . 1ère colonne : les particules sont colorées selon leur type de population. 2ème colonne : analyse des structures réalisée avec Ovito [149] pour identifier les types de structures ; NaCl : vert, CsCl : bleu. (Distribution aléatoire)

Mais globalement le comportement final ne dépend pas de la configuration initiale.

5.3.3 Variation de la fraction volumique de colloïdes

Dans la section précédente, nous avons observé que des valeurs de $\kappa a = 10$ et $\kappa a = 30$ révèlent des structures cristallisées. Dans cette section, nous avons choisi la valeur $\kappa a = 10$ pour $U^* = 9$ et nous souhaitons étudier l'impact de la concentration en colloïdes. Nous ferons varier les concentrations volumiques de colloïdes ϕ entre 5% et 20%. Les images de simulations avec différentes concentrations, sans et avec écoulement, sont représentées respectivement dans les Figures (5.34), (5.35), (5.36) et (5.37).



Figure 5.34 – Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sans écoulement pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.35 – Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_1 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.36 – Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_2 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.



Figure 5.37 – Images des simulations à t = 10s avec $U^* = 9$ et $\kappa a = 10$ sous flux g_3 pour différentes ϕ : (a) $\phi = 5\%$, (b) $\phi = 10\%$, (c) $\phi = 15\%$ et (d) $\phi = 20\%$. 1ère colonne: Images de la boîte de simulation vue de face. 2ème colonne: Vue de dessus d'une coupe d'épaisseur $6a_c$, centrée au milieu de la boîte.

Pour le cas sans écoulement, Fig.(5.34), la concentration la plus faible, $\phi = 5\%$, entraîne la formation de petits agrégats. Pour une concentration de $\phi = 10\%$, on commence à observer une couche au centre sur tout le plan *x-y*, mais la concentration n'est toujours pas suffisante pour obtenir une couche de séparation compacte, et de grands trous apparaissent dans cette couche. Pour un temps t = 10 s, une couche de séparation compacte peut être obtenue à partir de $\phi = 15\%$, avec une compacité qui augmente à mesure que ϕ augmente, mais ce temps reste insuffisant pour conclure.

Pour le cas avec écoulement, g_1 et g_2 (Figures (5.35) et (5.36), respectivement), on observe également qu'une concentration $\phi \ge 15\%$ favorise la formation d'une couche compacte, avec une structuration plus marquée à $\phi = 20\%$. Un flux plus élevé, g_3 (Fig.(5.37)), perturbe l'organisation des particules, empêchant la formation d'une structure ordonnée. À t = 10 s, la durée est trop courte pour permettre une conclusion fiable. Il aurait été nécessaire de prolonger les simulations, mais je n'ai pas eu suffisamment de temps pour le faire.

5.4 Expériences au laboratoire

Dans l'équipe du laboratoire, les collègues ont mis au point un nouveau procédé d'impression utilisant l'hétéroagrégation dans des canaux microfluidiques [166]. Des suspensions colloïdales simples et stables, composées de particules ayant des charges de surface opposées, sont introduites séparément dans un canal microfluidique sans utilisation d'additifs organiques. Elles se rencontrent alors et s'hétéroagrègent pour former un filament imprimable. Une preuve de concept a été réalisée avec des systèmes alumine/silice, démontrant que ce procédé permet de moduler les concentrations relatives et les tailles des particules. De plus, l'ajout d'un séchage laser in situ permet d'imprimer des formes complexes, telles que des structures comportant des aplombs.

Parallèlement, une étude numérique utilisant la méthode SRD-MD a été menée pour comprendre le phénomène d'agrégation dans le canal microfluidique. Les deux types de particules interagissent via un potentiel de Yukawa, avec une répulsion pour les particules de même charge et une attraction pour celles de charges opposées. Des modifications ont été apportées au système par rapport aux simulations présentées dans ce chapitre. Les nouvelles simulations ont été réalisées dans une boîte parallélépipédique avec des conditions périodiques appliquées dans le sens de l'écoulement, tandis que des murs étaient imposés dans les deux autres directions. Les particules sont initialement dans une configuration coaxiale. La Fig.(5.38) montre les résultats des simulations. Sous l'effet de l'écoulement, l'hétéroagrégation commence à l'interface entre les deux populations de particules, formant une structure annulaire avec des particules isolées au centre et sur les bords. Avec le temps, l'agrégation progresse pour aboutir à un agrégat compact au centre. L'écoulement et les interactions hydrodynamiques qui en résultent accélèrent le mélange et la concentration de l'agrégat. Les simulations indiquent que des débits plus élevés améliorent le mélange, tandis que des débits plus faibles conduisent à une agrégation incomplète. Ces observations confirment que les effets hydrodynamiques jouent un rôle déterminant dans la formation de filaments consolidés.



Figure 5.38 – a) Images de simulation en fonction du temps pour une boîte 3D de taille (90µm, 15µm, 15µm). Sur la première ligne, les particules sont colorées selon leur charge (positives en vert, négatives en rouge). Sur la deuxième, les clusters sont distingués par des couleurs. Un écoulement est appliqué ayant une vitesse maximale de 2.3×10^{-4} m.s⁻¹. b) Images de simulations obtenues à 8 s pour différents écoulements de Poiseuille : wf) sans écoulement, et avec une vitesse maximale de v1) 2.0×10^{-5} m.s⁻¹, v2) 4.0×10^{-5} m.s⁻¹, v3) 9.0×10^{-5} m.s⁻¹, v4) 1.4×10^{-4} m.s⁻¹, v5) 2.3×10^{-4} m.s⁻¹.

Ces simulations ont permis de mieux comprendre le comportement du système expérimental. Ces travaux sont soumis pour publication.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'hétéroagrégation entre deux suspensions composées de colloïdes de même taille mais de charges opposées, avec une distribution à l'interface ainsi qu'une distribution aléatoire des particules dans la boîte. Les interactions entre les colloïdes sont de type Yukawa : les colloïdes de même type se repoussent, tandis que ceux de types différents s'attirent.

Nous pouvons conclure que l'écoulement favorise davantage l'hétéroagrégation des suspensions par rapport au cas sans écoulement. Il existe une plage de vitesses, inférieure à g_3 , qui facilite la cristallisation. Les deux configurations initiales étudiées (interface et aléatoire) montrent des résultats similaires.

Pour une distribution des deux types de particules formant une interface, dans le cas sans écoulement, pour de faibles valeurs de κa , la réorganisation dans la couche au centre est bien plus simple. Au fil du temps, ce phénomène entraîne la formation d'une couche plus épaisse. Lorsque toutes les particules se regroupent dans la couche au centre (environ t = 100 s dans nos simulations), une réorganisation se produit. La cristallisation complète de la couche s'effectue dans la phase NaCl pour les petites valeurs de $\kappa a = 2.5$ en accord avec les références [91, 162]. D'autre part, lorsqu'on augmente κa , la réorganisation des colloïdes devient plus compliquée. Lors de la formation de la couche, les colloïdes s'organisent localement en petits patchs de CsCl (qui est la phase privilégiée pour les grandes valeurs de κa [91, 162]). L'évolution de ces patchs organisés est très lente, comme l'indique la faible variation de P_2 .

En présence d'un écoulement $(g_1 \text{ et } g_2)$, les simulations avec une faible valeur de $\kappa a = 2.5$ ne montrent pas d'organisation dans le système, même à t = 300 s. Pour une valeur de $\kappa a = 10$, des structures de type CsCl se forment et croissent au cours du temps pour g_1 et g_2 . En revanche, pour $\kappa a = 30$, des structures de type NaCl commencent à se former, suivies de cristaux de type CsCl après environ t = 150 s. Le système peut être détruit par un flux plus élevé (g_3) , pour lequel aucune cristallisation n'est observée.

Pour une distribution aléatoire, un comportement similaire est observé, à l'exception des structures cristallines, qui commencent à se former plus tôt que dans la configuration en interface. Cela suggère que le mélange entre les deux populations constitue une phase nécessaire avant le début de la cristallisation, et ce processus se déroule plus rapidement pour la distribution aléatoire.

À t = 10 s, une concentration colloïdale élevée ($\geq 15\%$) favorise la formation d'une couche compacte et le développement de structures cristallines au centre de la boîte. Il serait intéressant de prolonger ces simulations pour confirmer cette tendance à des temps plus longs.

Les simulations développées pour un flux entre 2 plans ont été modifiées pour étudier un système expérimental où des suspensions se rencontrent suivant une configuration coaxiale. Elles ont permis de montrer comment les particules se mélangent et s'hétéroagrègent en fonction par exemple de la vitesse du flux.

Les simulations présentées dans ce chapitre montrent la formation des couches colloïdales compactes, avec des épaisseurs contrôlées, pouvant être modifiées en introduisant un flux, en ajustant l'intensité et/ou la portée des interactions entre colloïdes, ou encore en variant la concentration des suspensions initiales pour certaines valeurs de flux. En présence d'un flux, des valeurs élevées de κa sont importantes pour favoriser la cristallisation. Ces résultats ouvrent des perspectives pour le développement de nouveaux procédés colloïdaux capables de contrôler l'hétéroagrégation et de créer des matériaux aux microstructures innovantes.

Conclusion générale

Cette thèse a exploré l'agrégation de suspensions colloïdales soumises à un écoulement en milieu confiné, en utilisant la méthode de simulation Stochastic Rotation Dynamics couplée à la Dynamique Moléculaire (SRD-MD). L'objectif principal était de comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent la formation et l'évolution des agrégats colloïdaux sous l'influence d'un flux de Poiseuille, dans un système confiné entre deux plans parallèles.

En premier, nous avons sélectionné les paramètres de simulations capables d'assurer une modélisation réaliste d'un état liquide, en ajustant notamment l'intervalle de temps et l'angle de rotation. Nous avons ensuite vérifié les propriétés physiques du système, telles que le coefficient de diffusion, la viscosité et le nombre de Schmidt, en les comparant aux solutions analytiques. Après avoir validé ces paramètres, nous avons introduit en SRD un écoulement pour le fluide entre deux plans parallèles, établissant ainsi un profil de Poiseuille et vérifiant son adéquation avec les solutions analytiques. Cette étape a permis de déterminer les conditions adaptées à la simulation des écoulements tout en garantissant la conservation de la température et des propriétés dynamiques du fluide.

Par la suite, nous avons montré comment introduire les colloïdes dans le système et comment ils suivent la trajectoire imposée par l'écoulement. Une fois le profil de Poiseuille obtenu avec une température stable, nous avons étudié l'agrégation des colloïdes sous écoulement en analysant l'impact des forces hydrodynamiques, des interactions attractives et des conditions aux limites sur la formation et la stabilité des agrégats. Les résultats montrent que la morphologie des agrégats dépend de l'intensité des forces attractives et de la vitesse du flux. Sous écoulement, pour les interactions ayant un faible puits de potentiel, les agrégats ont tendance à se désorganiser et se rompre. Cependant pour des puits de potentiel profonds, la formation d'agrégats compacts et résistants à la rupture, est observée pour des flux modérés. Des flux trop élevés peuvent perturber, voire détruire, le système. La distance entre les parois influence la position et la croissance des agrégats, en modulant l'équilibre entre les forces hydrodynamiques et les interactions avec les parois. L'influence des parois a également été explorée, révélant que des interactions attractives avec les murs modifient significativement la distribution spatiale des agrégats.

Nous nous sommes aussi intéressés au phénomène d'hétéroagrégation sous flux. Les simulations ont mis en évidence l'impact de l'écoulement sur la cristallisation des colloïdes de charges opposées. D'une façon générale, l'écoulement favorise le mélange des colloïdes qui initialement sont introduits de façon séparée (selon un plan). Pour certaines vitesses et des portées d'interaction faibles, l'écoulement favorise aussi la cristallisation. La formation de structures de type NaCl ou CsCl dépend des conditions de vitesse du flux et des portées d'interaction. Les simulations développées entre deux plans ont ensuite été modifiées pour se rapprocher d'un système réel étudié à l'IRCER. Il s'agit d'un procédé d'impression basé sur l'hétéroagrégation dans des canaux microfluidiques. Les simulations ont montré comment le phénomène d'hétéroagrégation avait lieu. L'hétéroagrégation débute à l'interface entre les populations de particules, formant une structure annulaire qui évolue vers un agrégat compact sous l'effet de l'écoulement. Celui-ci accélère le mélange et la consolidation de filaments. Les simulations montrent aussi l'impact du débit : un flux élevé favorise le mélange, tandis qu'un flux plus faible limite l'agrégation. Ces résultats ouvrent des perspectives pour l'optimisation des procédés d'impression et le contrôle des microstructures colloïdales en microfluidique.

Cette étude a fourni une analyse approfondie des mécanismes d'agrégation sous écoulement de colloïdes assez simples ayant des tailles identiques. L'extension des simulations à des colloïdes de formes et de tailles variées, ainsi qu'une prise en compte plus détaillée des interactions électrostatiques et des effets de charge de surface, constitueraient des pistes de développement pour une compréhension encore plus fine des comportements des suspensions colloïdales dans des environnements complexes.

Bibliographie
Références

- J. A. Lewis. "Colloidal Processing of Ceramics". Journal of the American Ceramic Society 83.10, (2000), pp. 2341–2359.
- [2] A. van Dinther, C. Schroën, F. Vergeldt, R. van der Sman, and R. Boom. "Suspension flow in microfluidic devices - A review of experimental techniques focussing on concentration and velocity gradients". Advances in Colloid and Interface Science 173, (2012), pp. 23–34.
- [3] Y. Li, Y. Huo, and Y. Zhang. "Two dimensional colloidal crystals formed by particle self-assembly due to hydrodynamic interaction". *Colloid and Polymer Science* 293, (2015), pp. 2575–2583.
- [4] D. Bochicchio, A. Videcoq, A. R. Studart, and R. Ferrando. "Compact and ordered colloidal clusters from assembly-disassembly cycles: A numerical study". *Journal* of Colloid and Interface Science 440, (2015), pp. 198–203.
- [5] G. Frungieri and M. Vanni. "Aggregation and breakup of colloidal particle aggregates in shear flow: A combined Monte Carlo-Stokesian dynamics approach". *Powder Technology* 388, (2021), pp. 357–370.
- [6] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Oxford University Press, 2017.
- [7] C. Holm and K. Kremer. Advanced computer simulation approaches for soft matter sciences III. Vol. 221. Springer, 2008.
- [8] A. M. Laganapan. "Rheology and structure of ceramic suspensions under constraints: a computational study". PhD thesis. Université de Limoges, 2015.

- [9] G. Gompper, T. Ihle, D. M. Kroll, and R. G. Winkler. "Multi-Particle Collision Dynamics: A Particle-Based Mesoscale Simulation Approach to the Hydrodynamics of Complex Fluids". Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences III. Ed. by C. Holm and K. Kremer. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 1–87.
- [10] I. J. Padding. "Particle-based Simulations (6KM59)", (2013).
- [11] J. Padding and A. Louis. "Hydrodynamic interactions and Brownian forces in colloidal suspensions: Coarse-graining over time and length scales". *Physical Review* E 74.3, (2006), p. 031402.
- [12] M. Hecht, J. Harting, M. Bier, J. Reinshagen, and H. J. Herrmann. "Shear viscosity of claylike colloids in computer simulations and experiments". *Physical Review E* 74.2, (2006), p. 021403.
- [13] M. Smoluchowski. "Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions". Zeitschrift für Physikalische Chemie 92, (1917), pp. 129–168.
- [14] A. Barcellos. "The fractal geometry of Mandelbrot". The Two-Year College Mathematics Journal 15.2, (1984), pp. 98–114.
- [15] T. A. Witten Jr and L. M. Sander. "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon". *Physical Review Letters* 47.19, (1981), p. 1400.
- [16] T. Vicsek. Fractal growth phenomena. World Scientific, 1992.
- [17] R. Ball, M. Nauenberg, and T. Witten Jr. "Diffusion-controlled aggregation in the continuum approximation". *Physical Review A* 29.4, (1984), p. 2017.
- [18] P. Meakin. "Fractal aggregates". Advances in Colloid and Interface Science 28, (1987), pp. 249–331.
- P. Meakin, T. Vicsek, and F. Family. "Dynamic cluster-size distribution in clustercluster aggregation: Effects of cluster diffusivity". *Physical Review B* 31.1, (1985), p. 564.

- [20] P. Meakin. "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusionlimited aggregation". *Physical Review Letters* 51.13, (1983), p. 1119.
- [21] M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien. "Scaling of kinetically growing clusters". *Physical Review Letters* 51.13, (1983), p. 1123.
- [22] L. Finegold. "Cell membrane fluidity: Molecular modeling of particle aggregations seen in electron microscopy". *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 448.2, (1976), pp. 393–398.
- [23] H. Sunada, A. Otsuka, Y. Yamada, Y. Kawashima, H. Takernaka, and J. Carstensen. "Agglomeration kinetics of monodisperse systems—computer simulation of agglomeration by a two-dimensional random walk model". *Powder Technology* 38.3, (1984), pp. 211–216.
- [24] R. Botet and R. Jullien. "Diffusion-limited aggregation with disaggregation". Physical Review Letters 55.19, (1985), p. 1943.
- [25] M. Kolb. "Aggregation phenomena and fractal structures". Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 140.1-2, (1986), pp. 416–420.
- [26] D. t. Schaefer and K. Keefer. "Fractal geometry of silica condensation polymers". *Physical Review Letters* 53.14, (1984), p. 1383.
- [27] A. Becke. "Accurate local approximation to the exchange-correlation density functional: the MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics". Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics 38, (1988), pp. 3098–3100.
- [28] R. Jullien and P. Meakin. "Simple models for the restructuring of three-dimensional ballistic aggregates". *Journal of Colloid and Interface Science* 127.1, (1989), pp. 265– 272.
- [29] W. Heinson, C. Sorensen, and A. Chakrabarti. "Computer simulation of aggregation with consecutive coalescence and non-Coalescence stages in Aerosols". Aerosol Science and Technology 44.5, (2010), pp. 380–387.

- [30] S. Jungblut, J.-O. Joswig, and A. Eychmüller. "Diffusion-and reaction-limited cluster aggregation revisited". *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.10, (2019), pp. 5723–5729.
- [31] D. Weitz and M. Oliveria. "Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids". *Physical Review Letters* 52.16, (1984), p. 1433.
- [32] D. Weitz, J. Huang, M. Lin, and J. Sung. "Dynamics of diffusion-limited kinetic aggregation". *Physical Review Letters* 53.17, (1984), p. 1657.
- [33] K. Shahzad, G. D'Avino, F. Greco, S. Guido, and P. L. Maffettone. "Numerical investigation of hard-gel microparticle suspension dynamics in microfluidic channels: Aggregation/fragmentation phenomena, and incipient clogging". *Chemical Engineering Journal* 303, (2016), pp. 202–216.
- [34] Z. Zhou, S. Kuang, K. Chu, and A. Yu. "Discrete Particle simulation of particle-fluid flow: model formulations and their applicability". *Journal of Fluid Mechanics* 661, (2010), pp. 482–510.
- [35] P. A. Cundall and O. D. Strack. "A discrete numerical model for granular assemblies". geotechnique 29.1, (1979), pp. 47–65.
- [36] J. W. Landry, G. S. Grest, L. E. Silbert, and S. J. Plimpton. "Confined granular packings: structure, stress, and forces". *Physical Review E* 67.4, (2003), p. 041303.
- [37] P. A. Cundall and O. Strack. "The development of constitutive laws for soil using the distinct element method". Numerical Methods in Geomechanics 1, (1979), pp. 289–317.
- [38] C. You, G. Li, H. Qi, and X. Xu. "Motion of micro-particles in channel flow". Atmospheric Environment 38.11, (2004), pp. 1559–1565.
- [39] C. Crowe, M. Sommerfeld, Y. Tsuji, and C. Crowe. "Multiphase Flows with Droplets and Particles CRC". *Boca Raton, FL*, (1998).
- [40] K. Lebdioua, M. Cerbelaud, A. Aimable, and A. Videcoq. "Study of the aggregation behavior of Janus particles by coupling experiments and Brownian dynamics simulations". Journal of Colloid and Interface Science 583, (2021), pp. 222–233.

- [41] J. K. Dhont. An introduction to dynamics of colloids. University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands. Elsevier, 1996.
- [42] G. Bossis and J. F. Brady. "Dynamic simulation of sheared suspensions. I. General method". The Journal of Chemical Physics 80.10, (1984), pp. 5141–5154.
- [43] J. F. Brady, G. Bossis, et al. "Stokesian Dynamics". Annual Review of Fluid Mechanics 20.1, (1988), pp. 111–157.
- [44] A. Sierou and J. F. Brady. "Accelerated Stokesian Dynamics simulations". Journal of Fluid Mechanics 448, (2001), pp. 115–146.
- [45] A. Sand, T. Nopola, T. Hjelt, and M. Toivakka. "A particle motion model for the study of consolidation phenomena". *Computers and Chemical Engineering* 33.7, (2009), pp. 1227–1239.
- [46] X. Cao, H. Cummins, and J. Morris. "Hydrodynamic and interparticle potential effects on aggregation of colloidal particles". *Journal of Colloid and Interface Science* 368.1, (2012), pp. 86–96.
- [47] M. Toivakka, P. Salminen, Y. Chonde, and D. Bousfield. "Consolidation of particulate suspension-model study with plastic pigments". *Proceedings of 1997 TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium*. TAPPI Press Atlanta, GA, USA. 1997, p. 89.
- [48] T. Nopola. "Simulation of particle motion in concentrated colloidal suspensions". Department of Mathematics, University of Turku, Turku, Finland. PhD thesis. 2004.
- [49] D. Bousfield. "The simulation of pigment motion during blade coating". Proceedings of TAPPI Coating Conference. Tappi Press Atlanta, GA. 1990, pp. 325–334.
- [50] P. Hoogerbrugge and J. Koelman. "Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with Dissipative Particle Dynamics". *Europhysics Letters* 19.3, (1992), p. 155.

- [51] E. Moeendarbary, T. Y. Ng, and M. Zangeneh. "Dissipative particle dynamics: introduction, methodology and complex fluid applications—a review". *International Journal of Applied Mechanics* 1.04, (2009), pp. 737–763.
- [52] V. Pryamitsyn and V. Ganesan. "A coarse-grained explicit solvent simulation of rheology of colloidal suspensions". *The Journal of Chemical Physics* 122.10, (2005).
- [53] S. Succi. The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond. Oxford University Press, 2001.
- [54] J. E. Broadwell. "Study of rarefied shear flow by the discrete velocity method". Journal of Fluid Mechanics 19.3, (1964), pp. 401–414.
- [55] S. Chen and G. D. Doolen. "Lattice Boltzmann Method for fluid flows". Annual Review of Fluid Mechanics 30.1, (1998), pp. 329–364.
- [56] S. T. Ollila, C. Denniston, M. Karttunen, and T. Ala-Nissila. "Fluctuating Lattice-Boltzmann model for complex fluids". *The Journal of Chemical Physics* 134.6, (2011).
- [57] A. J. Ladd. "Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 1. Theoretical foundation". *Journal of Fluid Mechanics* 271, (1994), pp. 285–309.
- [58] R. Adhikari, K. Stratford, M. Cates, and A. Wagner. "Fluctuating Lattice Boltzmann". *Europhysics Letters* 71.3, (2005), p. 473.
- [59] B. Dunweg, U. D. Schiller, and A. J. Ladd. "Statistical mechanics of the fluctuating Lattice Boltzmann equation". *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 76.3, (2007), p. 036704.
- [60] A. Malevanets and R. Kapral. "Mesoscopic model for solvent dynamics". The Journal of Chemical Physics 110.17, (1999), pp. 8605–8613.
- [61] A. Malevanets and R. Kapral. "Solute Molecular Dynamics in a mesoscale solvent". *The Journal of Chemical Physics* 112.16, (2000), pp. 7260–7269.

- [62] T. Ihle and D. Kroll. "Stochastic Rotation Dynamics. II. Transport coefficients, numerics, and long-time tails". *Physical Review E* 67.6, (2003), p. 066706.
- [63] N. Kikuchi, C. Pooley, J. Ryder, and J. Yeomans. "Transport coefficients of a mesoscopic fluid dynamics model". *The Journal of Chemical Physics* 119.12, (2003), pp. 6388–6395.
- [64] C. Pooley and J. Yeomans. "Kinetic theory derivation of the transport coefficients of stochastic rotation dynamics". The Journal of Physical Chemistry B 109.14, (2005), pp. 6505–6513.
- [65] A. Lamura, G. Gompper, T. Ihle, and D. Kroll. "Multi-Particle Collision Dynamics: Flow around a circular and a square cylinder". *Europhysics Letters* 56.3, (2001), p. 319.
- [66] E. Allahyarov and G. Gompper. "Mesoscopic solvent simulations: Multiparticle-Collision Dynamics of three-dimensional flows". *Physical Review E* 66, (2002), p. 036702.
- [67] B. J. Alder and T. E. Wainwright. "Phase transition for a hard sphere system". The Journal of Chemical Physics 27.5, (1957), pp. 1208–1209.
- [68] B. J. Alder and T. E. Wainwright. "Studies in molecular dynamics. I. General method". The Journal of Chemical Physics 31.2, (1959), pp. 459–466.
- [69] V. A. Romanov. "Stability of plane-parallel Couette flow". Functional Analysis and its Applications 7.2, (1973), pp. 137–146.
- [70] J. L. Poiseuille. Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. Imprimerie Royale, 1844.
- [71] T. Kovács and G. Bárdos. "Cluster growth by diffusion-limited aggregation in shear flow". Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 247.1, (1997), pp. 59–66.
- [72] F. E. Torres, W. B. Russel, and W. R. Schowalter. "Simulations of coagulation in viscous flows". Journal of Colloid and Interface Science 145.1, (1991), pp. 51–73.

- [73] P. Meakin. "Computer simulation of cluster-cluster aggregation using linear trajectories: Results from three-dimensional simulations and a comparison with aggregates formed using brownian trajectories". *Journal of Colloid and Interface Science* 102.2, (1984), pp. 505–512.
- [74] F. Family and D. P. Landau. *Kinetics of aggregation and gelation*. Elsevier, 2012.
- [75] T. Lorenzo and L. Marco. "Brownian Dynamics simulations of shear-induced aggregation of charged colloidal particles in the presence of hydrodynamic interactions". *Journal of Colloid and Interface Science* 624, (2022), pp. 637–649.
- [76] A. Nikoubashman. "Self-assembly of colloidal micelles in microfluidic channels". Soft Matter 13.1, (2017), pp. 222–229.
- [77] G. Segre and A. Silberberg. "Radial particle displacements in Poiseuille flow of suspensions". *Nature* 189.4760, (1961), pp. 209–210.
- [78] G. Segre and A. Silberberg. "Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 2. Experimental results and interpretation". *Journal of Fluid Mechanics* 14.1, (1962), pp. 136–157.
- [79] M. Han, J. K. Whitmer, and E. Luijten. "Dynamics and structure of colloidal aggregates under microchannel flow". Soft Matter 15.4, (2019), pp. 744–751.
- [80] C. Prohm, M. Gierlak, and H. Stark. "Inertial microfluidics with Multi-Particle Collision Dynamics". *The European Physical Journal E* 35, (2012), pp. 1–10.
- [81] K. Shahzad, G. D'Avino, F. Greco, S. Guido, and P. L. Maffettone. "Numerical investigation of hard-gel microparticle suspension dynamics in microfluidic channels: aggregation/fragmentation phenomena, and incipient clogging". *Chemical Engineering Journal* 303, (2016), pp. 202–216.
- [82] K. Shahzad, W. V. Aeken, M. Mottaghi, V. K. Kamyab, and S. Kuhn. "Aggregation and clogging phenomena of rigid microparticles in microfluidics: Comparison of a Discrete Element Method (DEM) and CFD–DEM coupling method". *Microfluidics and Nanofluidics* 22, (2018), pp. 1–17.

- [83] M. Vanni and A. Gastaldi. "Hydrodynamic forces and critical stresses in low-density aggregates under shear flow". *Langmuir* 27.21, (2011), pp. 12822–12833.
- [84] G. Frappier, B. Lartiges, and S. Skali-Lami. "Floc cohesive force in reversible aggregation: a Couette laminar flow investigation". *Langmuir* 26.13, (2010), pp. 10475– 10488.
- [85] V. Oles. "Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles". Journal of Colloid and Interface Science 154.2, (1992), pp. 351–358.
- [86] T. Serra, J. Colomer, and X. Casamitjana. "Aggregation and breakup of particles in a shear flow". Journal of Colloid and Interface Science 187.2, (1997), pp. 466–473.
- [87] L. Wang, D. Marchisio, R. Vigil, and R. Fox. "CFD simulation of aggregation and breakage processes in laminar Taylor–Couette flow". *Journal of Colloid and Interface Science* 282.2, (2005), pp. 380–396.
- [88] J. C. Flesch, P. T. Spicer, and S. E. Pratsinis. "Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates". *AIChE Journal* 45.5, (1999), pp. 1114–1124.
- [89] D. L. Marchisio, M. Soos, J. Sefcik, and M. Morbidelli. "Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes". AIChE Journal 52.1, (2006), pp. 158–173.
- [90] M. Soos, A. S. Moussa, L. Ehrl, J. Sefcik, H. Wu, and M. Morbidelli. "Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank". *Journal of Colloid and Interface Science* 319.2, (2008), pp. 577–589.
- [91] M. Cerbelaud, C. T. Tran, R. Ferrando, B. Crespin, and A. Videcoq. "Interdiffusion and crystallization of oppositely charged colloids". *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.46, (2017), pp. 31094–31102.
- [92] D. Bochicchio, A. Videcoq, and R. Ferrando. "Kinetically driven ordered phase formation in binary colloidal crystals". *Physical Review E—Statistical, Nonlinear,* and Soft Matter Physics 87.2, (2013), p. 022304.

- [93] S. Dodange, R. Riahifar, B. Raissi, M. S. Yaghmaee, and A. Alhaji. "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle dispersion using Discrete Element Method". *International Journal of Materials Research* 113.4, (2022), pp. 259–270.
- [94] H. Wang, A. S. Adeleye, Y. Huang, F. Li, and A. A. Keller. "Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids". Advances in Colloid and Interface Science 226, (2015), pp. 24–36.
- [95] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A.-P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. Van Roij, and A. Van Blaaderen. "Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles". *Nature* 437.7056, (2005), pp. 235–240.
- [96] J. Lopez-Lopez, A. Schmitt, A. Moncho-Jorda, and R. Hidalgo-Alvarez. "Stability of binary colloids: kinetic and structural aspects of heteroaggregation processes". *Soft Matter* 2.12, (2006), pp. 1025–1042.
- [97] P. D. Yates, G. V. Franks, and G. J. Jameson. "Orthokinetic heteroaggregation with nanoparticles: effect of particle size ratio on aggregate properties". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 326.1-2, (2008), pp. 83–91.
- [98] J. Lee, S. J. Lee, K. H. Ahn, and S. J. Lee. "Nanoparticle-induced gelation of bimodal slurries with highly size-asymmetric particles: effect of surface chemistry and concentration". *Langmuir* 31.51, (2015), pp. 13639–13646.
- [99] B. R. Argun and A. Statt. "Influence of shape on heteroaggregation of model microplastics: a simulation study". Soft Matter 19.42, (2023), pp. 8081–8090.
- [100] T. Sugimoto, Y. Adachi, and M. Kobayashi. "Heteroaggregation rate coefficients between oppositely charged particles in a mixing flow: Effect of surface charge density and salt concentration". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 632, (2022), p. 127795.
- [101] J. López-López, A. Moncho-Jordá, A. Schmitt, and R. Hidalgo-Álvarez. "Formation and structure of stable aggregates in binary diffusion-limited cluster-cluster aggregation processes". *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 72.3, (2005), p. 031401.

- [102] G. Frungieri, M. U. Babler, and M. Vanni. "Shear-induced heteroaggregation of oppositely charged colloidal particles". *Langmuir* 36.36, (2020), pp. 10739–10749.
- [103] J. K. Whitmer and E. Luijten. "Fluid-solid boundary conditions for multiparticle collision dynamics". Journal of Physics: Condensed Matter 22.10, (2010), p. 104106.
- [104] M. P. Howard, A. Z. Panagiotopoulos, and A. Nikoubashman. "Inertial and viscoelastic forces on rigid colloids in microfluidic channels". *The Journal of Chemical Physics* 142.22, (2015).
- [105] K. Chen, Y. Wang, S. Xuan, and X. Gong. "A hybrid Molecular Dynamics study on the non-Newtonian rheological behaviors of shear thickening fluid". *Journal of Colloid and Interface Science* 497, (2017), pp. 378–384.
- [106] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". *The Journal of Chemical Physics* 76.1, (1982), pp. 637–649.
- [107] X. Zhao. "Simulation mésoscopique pour le transport d'électrolytes asymétriques en taille et en charge". PhD thesis. Paris 6, 2016.
- [108] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, and P. G. de Gennes. Hydrodynamique physique. EDP sciences Les Ulis, 2001.
- [109] T. Ihle, E. Tüzel, and D. M. Kroll. "Resummed Green-Kubo relations for a fluctuating fluid-particle model". *Physical Review E* 70.3, (2004), p. 035701.
- [110] J. Chakrabarti and H. Löwen. "Dressing of driven colloidal particles in a subcritical liquid suspension". *The Journal of Chemical Physics* 129.13, (2008).
- [111] P. Bacle. "Organisation et dynamique d'espèces chargées au voisinage de surfaces solides par modélisation de l'échelle atomique à l'échelle micromètrique". PhD thesis. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2017.
- [112] C. T. Tran. "Simulations de fluides complexes à l'échelle mésoscopique sur GPU". PhD thesis. Université de Limoges, 2018.

- [113] R. G. Winkler and C.-C. Huang. "Stress tensors of multiparticle collision dynamics fluids". The Journal of Chemical Physics 130.7, (2009), p. 074907.
- T. Ihle and D. M. Kroll. "Stochastic Rotation Dynamics. I. Formalism, Galilean invariance, and Green-Kubo relations". *Physical Review E* 67, (6 June 2003), p. 066705.
- [115] M. Ripoll, K. Mussawisade, R. Winkler, and G. Gompper. "Dynamic regimes of fluids simulated by Multiparticle-Collision Dynamics". *Physical Review E* 72.1, (2005), p. 016701.
- [116] E. Falck, J. Lahtinen, I. Vattulainen, and T. Ala-Nissila. "Influence of hydrodynamics on many-particle diffusion in 2d colloidal suspensions". *The European Physical Journal E* 13.3, (2004), pp. 267–275.
- [117] S. Ying, I. Vattulainen, J. Merikoski, T. Hjelt, and T. Ala-Nissila. "Memory expansion for diffusion coefficients". *Physical Review B* 58.4, (1998), p. 2170.
- [118] A. Tomilov, A. Videcoq, T. Chartier, T. Ala-Nissilä, and I. Vattulainen. "Tracer diffusion in colloidal suspensions under dilute and crowded conditions with hydrodynamic interactions". *The Journal of Chemical Physics* 137.1, (2012), p. 014503.
- [119] M. Theers, E. Westphal, G. Gompper, and R. G. Winkler. "From local to hydrodynamic friction in Brownian motion: A multiparticle collision dynamics simulation study". *Physical Review E* 93.3, (2016), p. 032604.
- [120] T. Hiller, M. S. de La Lama, and M. Brinkmann. "Stochastic Rotation Dynamics simulations of wetting multi-phase flows". *Journal of Computational Physics* 315, (2016), pp. 554–576.
- [121] T. Ihle and D. Kroll. "Stochastic Rotation Dynamics: A Galilean-invariant mesoscopic model for fluid flow". *Physical Review E* 63.2, (2001), p. 020201.
- [122] V. Symeonidis, G. E. Karniadakis, and B. Caswell. "Schmidt number effects in dissipative particle dynamics simulation of polymers". *The Journal of Chemical Physics* 125.18, (2006), p. 184902.

- [123] B. Alder, D. Gass, and T. Wainwright. "Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard-Sphere Fluid". *The Journal of Chemical Physics* 53.10, (1970), pp. 3813–3826.
- [124] M. Hecht, J. Harting, T. Ihle, and H. J. Herrmann. "Simulation of claylike colloids". *Physical Review E* 72.1, (2005), p. 011408.
- [125] C. Pooley and J. Yeomans. "Kinetic theory derivation of the transport coefficients of Stochastic Rotation Dynamics". *The Journal of Physical Chemistry B* 109.14, (2005), pp. 6505–6513.
- [126] A. Louis, E. Allahyarov, H. Lowen, and R. Roth. "Effective forces in colloidal mixtures: From depletion attraction to accumulation repulsion". *Physical Review E* 65.6, (2002), p. 061407.
- [127] Lennard-Jones Potential. [Online; accessed 2024-06-18]. Apr. 2023.
- [128] B. V. Derjaguin. "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sol and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes". Acta Physicochimica U.R.S.S. 14, (1941), p. 633.
- [129] E. J. W. Verwey. "Theory of the stability of lyophobic colloids." The Journal of Physical Chemistry 51.3, (1947), pp. 631–636.
- [130] M. Cerbelaud, K. Lebdioua, C. T. Tran, B. Crespin, A. Aimable, and A. Videcoq. "Brownian Dynamics simulations of one-patch inverse patchy particles". *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.42, (2019), pp. 23447–23458.
- [131] D. Nykypanchuk, M. M. Maye, D. Van Der Lelie, and O. Gang. "DNA-guided crystallization of colloidal nanoparticles". *Nature* 451.7178, (2008), pp. 549–552.
- [132] H. Yukawa. "On the interaction of elementary particles. I". Progress of Theoretical Physics Supplement 1, (1955), pp. 1–10.
- [133] A. Nikoubashman, C. N. Likos, and G. Kahl. "Computer simulations of colloidal particles under flow in microfluidic channels". Soft Matter 9.9, (2013), pp. 2603– 2613.

- [134] Y. Inoue, Y. Chen, and H. Ohashi. "Development of a simulation model for solid objects suspended in a fluctuating fluid". *Journal of Statistical Physics* 107, (2002), pp. 85–100.
- [135] J. Padding, A. Wysocki, H. Löwen, and A. Louis. "Stick boundary conditions and rotational velocity auto-correlation functions for colloidal particles in a coarsegrained representation of the solvent". *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.45, (2005), S3393.
- [136] C.-C. Huang, A. Chatterji, G. Sutmann, G. Gompper, and R. G. Winkler. "Celllevel canonical sampling by velocity scaling for Multiparticle Collision Dynamics Simulations". *Journal of Computational Physics* 229.1, (2010), pp. 168–177.
- [137] M. Yang, M. Theers, J. Hu, G. Gompper, R. G. Winkler, and M. Ripoll. "Effect of angular momentum conservation on hydrodynamic simulations of colloids". *Physical Review E* 92.1, (2015), p. 013301.
- [138] C.-C. Huang, A. Varghese, G. Gompper, and R. G. Winkler. "Thermostat for nonequilibrium Multiparticle-Collision-Dynamics simulations". *Physical Review E* 91.1, (2015), p. 013310.
- [139] M. P. Howard, A. Nikoubashman, and J. C. Palmer. "Modeling hydrodynamic interactions in soft materials with Multiparticle Collision Dynamics". *Current Opinion in Chemical Engineering* 23, (2019), pp. 34–43.
- [140] D. S. Bolintineanu, J. B. Lechman, S. J. Plimpton, and G. S. Grest. "No-slip boundary conditions and forced flow in Multiparticle Collision Dynamics". *Physical Review E* 86.6, (2012), p. 066703.
- [141] R. G. Winkler. "Flow simulations with multiparticle collision dynamics". *Hierarchical Methods for Dynamics in Complex Molecular Systems* 10, (2012), p. 417.
- [142] C. K. Batchelor and G. K. Batchelor. An introduction to fluid dynamics. Cambridge University Press, 1967.
- [143] L. D. Landau, E. M. Lifšic, E. M. Lifshitz, A. M. Kosevich, and L. P. Pitaevskii. *Theory of elasticity: volume 7.* Vol. 7. Course of theoretical physics. Butterworth-Heinemann, 1986.

- [144] C.-C. Huang and R. G. Winkler. "Hydrodynamic Correlations in Multiparticle Dynamics Fluids and their Effect on the Dynamics of Polymers in Solutions". *Hybrid Particle-Continuum Methods in Computational Materials Physics*, (2013), p. 41.
- [145] A. Nikoubashman and C. N. Likos. "Branched polymers under shear". Macromolecules 43.3, (2010), pp. 1610–1620.
- [146] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. "Canonical sampling through velocity rescaling". *The Journal of Chemical Physics* 126.1, (2007).
- [147] J. F. Brady. "Computer simulation of viscous suspensions". Chemical Engineering Science 56.9, (2001), pp. 2921–2926.
- [148] P. N. Segrè, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon. "Viscosity and Structural Relaxation in Suspensions of Hard-Sphere Colloids". *Physical Review Letters* 75, (5 1995), pp. 958–961.
- [149] A.Stukowski. "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18, (2010), p. 015012.
- [150] H. Semaan, M. Cerbelaud, J. Gerhards, B. Crespin, R. Ferrando, and A. Videcoq.
 "Colloid aggregation simulation in a Poiseuille flow using SRD-MD simulations". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 707, (2025), p. 135896.
- [151] W. B. Russel, W. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. Colloidal dispersions. Cambridge University Press, 1991.
- [152] P.-Y. Hsiao. "Chain morphology, swelling exponent, persistence length, like-charge attraction, and charge distribution around a chain in polyelectrolyte solutions: effects of salt concentration and ion size studied by molecular dynamics simulations". *Macromolecules* 39.20, (2006), pp. 7125–7137.
- [153] A. K. Das and P.-Y. Hsiao. "Charged dendrimers in trivalent salt solutions under the action of DC electric fields". *The Journal of Physical Chemistry B* 118.23, (2014), pp. 6265–6276.

- [154] L. S. Fellay, C. Twist, and M. Vanni. "Motion of rigid aggregates under different flow conditions". Acta Mechanica 224.10, (2013), pp. 2225–2248.
- [155] V. Becker, E. Schlauch, M. Behr, and H. Briesen. "Restructuring of colloidal aggregates in shear flows and limitations of the free-draining approximation". *Journal* of Colloid and Interface Science 339.2, (2009), pp. 362–372.
- [156] H. Semaan, M. Cerbelaud, F. Mortier, J. Gerhards, B. Crespin, R. Ferrando, and A. Videcoq. "Numerical study of the effect of particle size dispersion on order within colloidal assemblies". *Materials Today Communications* 38, (2024), p. 107973.
- [157] V. A. Tolpekin, M. H. G. Duits, D. van den Ende, and J. Mellema. "Aggregation and Breakup of Colloidal Particle Aggregates in Shear Flow, Studied with Video Microscopy". *Langmuir* 20.7, (2004), pp. 2614–2627.
- [158] J. Vermant and M. J. Solomon. "Flow-induced structure in colloidal suspensions". Journal of Physics: Condensed Matter 17.4, (Jan. 2005), R187.
- [159] Y. M. Harshe and M. Lattuada. "Universal Breakup of Colloidal Clusters in Simple Shear Flow". The Journal of Physical Chemistry B 120.29, (2016), pp. 7244–7252.
- [160] C. Prohm and H. Stark. "Feedback control of inertial microfluidics using axial control forces". Lab on a Chip 14.12, (2014), pp. 2115–2123.
- [161] K. M. Smith and L. C. Hsiao. "Migration and morphology of colloidal gel clusters in cylindrical channel flow". *Langmuir* 37.34, (2021), pp. 10308–10318.
- [162] A. Laganapan, D. Bochicchio, M. Bienia, A. Videcoq, and R. Ferrando. "Aggregation of binary colloidal suspensions on attractive walls". *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.4, (2016), pp. 3073–3079.
- [163] S. Ichimaru. "JP Hansen and IR McDonald: Theory of Simple Liquids, Academic Press, London and New York, 1976". Journal of the Physical Society of Japan 33.2, (1978), pp. 167–168.
- [164] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, and R. Ferrando. "Heteroaggregation between Al2O3 submicrometer particles and SiO2 nanoparticles: Experiment and simulation". *Langmuir* 24.7, (2008), pp. 3001–3008.

- [165] M. A. Piechowiak, A. Videcoq, R. Ferrando, D. Bochicchio, C. Pagnoux, and F. Rossignol. "Aggregation kinetics and gel formation in modestly concentrated suspensions of oppositely charged model ceramic colloids: a numerical study". *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.4, (2012), pp. 1431–1439.
- [166] G. Michaud, M. Cerbelaud, F. Dumas-Bouchiat, F. Rossignol, and A. Videcoq. Method for producing and depositing a composition. Patent application n° WO2023/194348A1, April 4th, 2023.

B - Bibliographie

Liste des Travaux

Publications

H. Semaan, M. Cerbelaud, J. Gerhards, B. Crespin, R. Ferrando, and A. Videcoq. "Colloid aggregation simulation in a Poiseuille flow using SRD-MD simulations". *Colloids* and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 707, (2025), p. 135896.

M. Cerbelaud, F. Mortier, H. Semaan, J. Gerhards, B. Crespin, R. Ferrando, and A. Videcoq. "Numerical study of the effect of particle size dispersion on order within colloidal assemblies". *Materials Today Communications* 38, (2024), p. 107973.

Conférences

- H. Semaan, M. Cerbelaud, J. Gerhards, B. Crespin, R. Ferrando, and A. Videcoq.
 "Study of Colloidal Aggregate Morphology in a Confined Environment using SRD-MD". *CIMTEC, Montecatini Terme, Italy.* 20-24 juin 2024. (Contribution orale).
- H. Semaan, M. Cerbelaud, A. Videcoq, and B. Crespin. "SRD-MD simulations of colloidal suspensions in flow". *Conference and Exhibitation of the European Ceramic Society (ECerS), Lyon (Centre des Congrès), France.* 2-6 juillet 2023. (Contribution orale).
- H. Semaan, M. Cerbelaud, A. Videcoq, and B. Crespin. "Simulations de suspensions colloïdales en écoulement". Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC), Limoges, France. 21-23 mars 2023. (Contribution orale).
- H. Semaan, M. Cerbelaud, B. Crespin, and A. Videcoq. "SRD-MD simulations of colloidal suspensions in confined environments". *Journées de la Matière Condensée* (*JMC*), *Lyon, France*. 22-26 août 2022. (Contribution par poster).

Étude numérique de l'agrégation de colloïdes en écoulement dans un milieu confiné

Résumé : L'objectif de cette thèse est d'étudier numériquement l'agrégation de suspensions colloïdales soumises à un écoulement de Poiseuille. Les simulations sont réalisées avec la méthode de "Stochastic Rotation Dynamics - Molecular Dynamics" (SRD-MD) qui permet de simuler les suspensions à l'échelle des colloïdes en prenant en compte les différentes interactions hydrodynamiques pouvant intervenir sous flux dans un milieu confiné. Dans un premier temps, nous avons montré comment la SRD-MD permet de simuler le comportement d'une suspension stable dans un écoulement de Poiseuille entre deux plans infinis. Puis nous avons étudié comment les agrégats se forment sous flux pour des colloïdes qui ont des interactions attractives. Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'hétéroagrégation sous flux de colloïdes de charge opposée initialement répartis de façon séparée entre les murs (particules positives dans la partie supérieure et négatives dans la partie inférieure de la boîte de simulation). Dans tous les cas, la forme et l'organisation des agrégats sont discutées en fonction des interactions colloïdales et des paramètres du flux appliqué.

Mots clés : suspensions colloïdales, SRD-MD, agrégation, hétéroagrégation, écoulement de Poiseuille.

Numerical study of colloidal aggregation in flow in a confined environment

Abstract: The objective of this thesis is to numerically study the aggregation of colloidal suspensions subjected to Poiseuille flow. Simulations are performed using the Stochastic Rotation Dynamics – Molecular Dynamics (SRD-MD) method, which enables the simulation of suspensions at the colloidal scale while accounting for the various hydrodynamic interactions that may arise under flow in a confined environment. First, we demonstrate how the SRD-MD method can be used to simulate the behavior of a stable suspension in a Poiseuille flow between two infinite planes. Then, we investigate how aggregates form under flow when the colloids experience attractive interactions. Finally, we focus on heteroaggregation under flow conditions for oppositely charged colloids initially distributed separately along the walls (positively charged particles in the upper region and negatively charged ones in the lower region of the simulation box). In all cases, the shape and organization of the aggregates are discussed as functions of the colloidal interactions and the applied flow parameters.

Keywords: colloidal suspensions, SRD-MD, aggregation, heteroaggregation, Poiseuille flow.