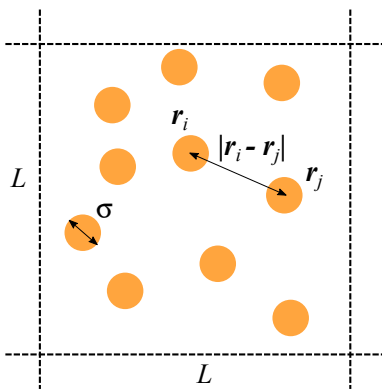


Dynamique brownienne d'une suspension colloïdale

Contact : pierre.illien@sorbonne-universite.fr

La dynamique brownienne est une méthode de simulation permettant de décrire la dynamique de particules en interaction dans un environnement qui amortit fortement leur mouvement, par exemple dans un fluide visqueux. Par exemple, la dynamique brownienne est particulièrement adaptée pour décrire des colloïdes (des particules sphériques micrométriques) dans un solvant comme l'eau. L'idée de la dynamique brownienne est de ne pas décrire chacune des molécules du solvant entourant les colloïdes, mais de représenter le solvant de manière simplifiée à travers une "force aléatoire" qui agit sur chacun des colloïdes. Dans ce projet, on se propose d'écrire un code de dynamique brownienne permettant de décrire une suspension de particules interagissant par un potentiel purement répulsif. On calculera le coefficient de diffusion d'une particule marquée dans ce système, et on étudiera l'influence de la densité de particules dans le système sur ce coefficient de diffusion.

1 Modèle



On considère N colloïdes dans une boîte à deux dimensions de taille $L \times L$. On définit la densité $\rho = N/L^2$. On note $\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)$ les positions des colloïdes à l'instant t . L'évolution de la position d'une particule est donnée par l'équation de Langevin dans la limite suramortie :

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = -\frac{D_0}{k_B T} \sum_{j \neq i} \nabla U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sqrt{2D_0} \boldsymbol{\eta}_i(t) \quad (1)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion d'un colloïde dans la limite où il est isolé des autres, k_B est la constante de Boltzmann et T la température. $\boldsymbol{\eta}_i(t)$ est un terme aléatoire qui modélise les chocs des molécules de solvant sur chacun des colloïdes. Ce terme est parfois qualifié de "bruit blanc" (moyenne nulle, pas de corrélation temporelle). On détaillera dans la partie suivante l'implémentation de ce terme aléatoire.

On suppose que le potentiel d'interaction est purement répulsif, et on utilisera le potentiel WCA (Weeks-Chandler-Andersen) :

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon \quad (2)$$

où le paramètre ϵ est homogène à une énergie. Tracer l'allure du potentiel WCA. Comment se compare-t-il au potentiel de Lennard-Jones? Adimensionner l'équation du mouvement en choisissant σ comme unité de longueur, σ^2/D_0 comme unité de temps, et $k_B T$ comme unité d'énergie.

2 Implémentation

Initialement, les N colloïdes sont placés au hasard dans la boîte de simulation ou bien placés sur un réseau régulier (on discutera les avantages et inconvénients de chacune de ces conditions initiales). On utilisera des conditions aux

limites périodiques. Les positions à un instant $t + \Delta t$ sont déduites de celles à l'instant t en intégrant l'équation du mouvement à l'aide de la méthode d'Euler :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{D_0}{k_B T} \sum_{i \neq j} \nabla U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Delta t + \sqrt{2D_0 \Delta t} \boldsymbol{\xi}_i \quad (3)$$

où $\boldsymbol{\xi}_i$ est un vecteur dont les composantes sont tirées selon des lois normales de moyenne 0 et de variance 1. On choisit un pas de temps Δt pour l'intégration suffisamment petit pour éviter des recouvrements entre particules (et donc des divergences du potentiel d'interaction), et suffisamment grand pour garder un temps de simulation raisonnable. Adimensionner l'équation qui permet de calculer $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ en fonction $\mathbf{r}_i(t)$. C'est cette équation qui permettra de générer une trajectoire à partir de la condition initiale.

Remarque : on pourra introduire une distance critique au-delà de laquelle le potentiel est nul. Expliquer en quoi ce choix peut accélérer la simulation, et proposer une valeur raisonnable pour cette distance critique.

3 Observations

1. **Déplacement carré moyen.** On s'intéressera pour commencer aux fluctuations de position d'un colloïde donné, définies comme $\langle \Delta \mathbf{r}_k(t)^2 \rangle = \langle [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]^2 \rangle$, où $\langle \dots \rangle$ désigne une moyenne sur les conditions initiales et sur les réalisations des bruits $\boldsymbol{\xi}_i$. Tracer $\langle \Delta \mathbf{r}_k(t)^2 \rangle$ en fonction de t pour plusieurs k , et moyenner sur toutes les particules, en définissant :

$$\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \Delta \mathbf{r}_k(t)^2 \rangle, \quad (4)$$

puis tracer $\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle$ en fonction de t . Qu'observe-t-on ? Comment l'interpréter ?

2. **Coefficient d'auto-diffusion.** On calculera le coefficient d'auto-diffusion, défini comme $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle$. Calculer D pour plusieurs valeurs de ρ et tracer D en fonction de la fraction surfacique occupée par les colloïdes. Commenter.

4 Pour aller plus loin

1. Ecrire un code en Python permettant de représenter la configuration de la suspension colloïdale à un instant donné, ainsi que de représenter des trajectoires animées.
2. On pourra considérer un potentiel d'interaction de Lennard-Jones :

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (5)$$

Tracer le potentiel de Lennard-Jones. A quels comportements peut-on s'attendre si ϵ est suffisamment grand ? Mettre en évidence les différentes structures possible pour le fluide dans le régime stationnaire en générant plusieurs trajectoires et en les représentant à l'aide du code écrit en réponse à la question précédente.

3. La fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélations de paires) décrit comment la densité varie en fonction de la distance à une particule de référence. Pour calculer la fonction de distribution radiale $g(r)$ à une distance r donnée, on considère une particule et une couronne circulaire d'épaisseur δr centrée sur la particule. En notant δn_r le nombre de particules ayant leur centre dans cette couronne, on définit

$$g(r) = \frac{\delta n_r}{2\pi r \delta r \cdot \rho}, \quad (6)$$

où ρ est la densité moyenne de la suspension. Tracer $g(r)$.