



THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie-Physique

Suspensions colloïdales concentrées sous écoulement ; l'importance des contacts

Mouhamad KHALIL

Soutenu le 30/10/2010

Jury composé de :

Pascal HEBRAUD : Directeur de thèse

Jean-François TASSIN : Rapporteur externe

Tayssir HAMIEH : Rapporteur externe

Carlos MARQUES : Examineur

Tetsuharu NARITA : Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé au Département d'Optique et Nanophotonique (DON) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je remercie Messieurs M. Drillon, son directeur et A. Fort, chef du département de m'y avoir accueilli.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à Pascal Hébraud qui a dirigé cette thèse. Tout en me laissant une très grande liberté de travail, il a toujours essayé de me faire aller à l'essentiel. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, pour le soutien et pour sa patience. Son expertise dans le domaine de la chimie-physique a permis de mener à bien un projet ouvert et ambitieux. Merci.

Les membres de mon jury de thèse ont eu la gentillesse d'examiner mon travail, et d'échanger des critiques pertinentes et constructives. Merci aux rapporteurs Jean-François Tassin et Tayssir Hamieh, aux examinateurs Carlos Marques et Tetsuharu Narita, et au président du jury Carlos Marques.

Je voudrai également remercier Sébastien Harlepp pour son aide précieuse sur les manip.

S'il est un fait admis, c'est que ces trois années resteront inoubliables. Je tiens ici à citer l'ensemble des contributeurs à cet heureux séjour de trois ans, mes adorables amis de bureau : Marcelina MROCZEK, Piotr KLAJNER et Sébastien HARLEPP.

Je n'oublie pas tous mes amis à IPCMS, surtout les libanais grâce à qui ces années ont passé de façon très agréable. Merci pour tous les repas, pauses-café et

discussions impromptues de fin d'après-midi qui soulagent le stress des manip ratées et de la rédaction qui traîne...

Merci à tous ceux que je n'ai pas cités mais qui ont éclairé mon chemin contribuant à faire de ces trois années de labeur une formidable aventure...

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches pour leur confiance et leur soutien constant.

Table des matières

1	Les suspensions colloïdales	6
1.1	Généralités sur les suspensions colloïdales	7
1.1.1	Les colloïdes	8
1.1.2	Suspensions concentrées et faiblement concentrées	9
1.2	Les forces qui régissent les suspensions colloïdales	14
1.2.1	Les forces d'agitation thermique	14
1.2.2	Les forces hydrodynamiques	15
1.2.3	Interactions entre particules	15
1.3	Théorie DLVO	18
1.4	Rhéologie des suspensions colloïdales	20
1.4.1	Généralités	21
1.4.2	Lois phénoménologiques de comportement	24
1.5	Organisation des particules sous écoulement	32
1.5.1	Manifestation macroscopique : la transition rhéofluidification/rhéopépaississement	32
1.5.2	La transition ordre/désordre (ODT)	33
1.5.3	De l' "ODT" aux clusters hydrodynamiques	36
1.5.4	Contrainte dans les suspensions colloïdales (Régime non stationnaire)	40
2	Organisation de la contrainte dans les suspensions concentrées : simulations numériques	49
2.1	Présentation du système	50
2.2	La méthode Dynamique de Particules Dissipatives(DPD)	51
2.2.1	Description de la technique	51
2.2.2	Description des forces mises en jeu	53

2.2.3	DPD de particules sous écoulement	54
2.3	Calcul des fonctions de corrélation	56
2.3.1	Construction des champs	56
2.3.2	Calcul des corrélations	59
2.4	Résultats	60
2.4.1	Corrélation des positions	60
2.4.2	Corrélation de contacts	65
2.4.3	Corrélation des contraintes	69
3	Synthèse de particules colloïdales, fonctionnalisation et greffage en vue de la réalisation du transfert d'énergie	78
3.1	Synthèses de billes de silice	79
3.1.1	Synthèse en milieu basique	80
3.1.2	Croissance contrôlée	83
3.2	Greffage des fluorophores sur la surface de la silice	86
3.2.1	Fonctionnalisation des particules	87
3.2.2	Modification de la surface	87
3.2.3	Choix des fluorophores	90
3.2.4	Caractérisation du greffage	97
3.3	Förster Resonance Energy Transfer (FRET)	100
3.3.1	Fluorescence et fluorophore	101
3.3.2	Conditions du transfert d'énergie de type Förster	102
3.3.3	Comment mettre en évidence le FRET ?	105
3.4	Observation de FRET entre particules colloïdales	106
3.4.1	Description théorique	106
3.4.2	Obtention des images par microscopie confocale	110
3.4.3	Traitement des images et résultats	112
3.5	Conclusion	117
	Conclusion	120

Introduction

Les suspensions colloïdales sont omniprésentes autour de nous. De l'industrie alimentaire à la construction, de la cosmétique aux nanotechnologies, leurs applications sont innombrables, et, présentent la propriété d'être des systèmes thermodynamiquement hors équilibre, à cause de leur grande quantité d'interface. Ce sont des systèmes fluides, mais ce ne sont pas de simples fluides newtoniens. Pour pouvoir les mettre en oeuvre de façon efficace, il est donc nécessaire de contrôler à la fois leur métastabilité (pour éviter par exemple leur agrégation) et leur écoulement. Or, lorsqu'une suspension colloïdale est mise sous écoulement, les particules s'auto-organisent. La réponse rhéologique de la suspension est le résultat de cette organisation. À forte fraction volumique, on observe de fortes non-linéarités des propriétés mécaniques d'une suspension : elle présente par exemple une contrainte seuil, peut être rhéofluidifiante ou rhéoépaississante...

Il a été réalisé depuis longtemps que la contrainte dans ces suspensions est la plus forte entre les particules qui sont les plus proches. En effet, la contrainte nécessaire à l'écoulement du fluide interstitiel diverge lorsque la distance entre deux particules tend vers 0. Nous avons donc choisi dans cette thèse de nous intéresser à cet aspect particulier de l'organisation des particules d'une suspension concentrée sous écoulement : Comment les contacts interparticulaires s'organisent-ils ? Quelles sont les propriétés de la contrainte en ces points ?

Pour ce faire, nous avons utilisé des simulations numériques pour calculer la distribution des contraintes dans la suspension (chapitre 2) et avons cherché à développer une technique optique nous permettant de visualiser ces contacts (chapitre 3).

Chapitre 1

Les suspensions colloïdales

Sommaire

1.1	Généralités sur les suspensions colloïdales	7
1.1.1	Les colloïdes	8
1.1.2	Suspensions concentrées et faiblement concentrées . . .	9
1.2	Les forces qui régissent les suspensions colloïdales . .	14
1.2.1	Les forces d'agitation thermique	14
1.2.2	Les forces hydrodynamiques	15
1.2.3	Interactions entre particules	15
1.3	Théorie DLVO	18
1.4	Rhéologie des suspensions colloïdales	20
1.4.1	Généralités	21
1.4.2	Lois phénoménologiques de comportement	24
1.5	Organisation des particules sous écoulement	32
1.5.1	Manifestation macroscopique : la transition rhéofluidi- fication/rhéopépaississement	32
1.5.2	La transition ordre/désordre (ODT)	33
1.5.3	De l' "ODT" aux clusters hydrodynamiques	36
1.5.4	Contrainte dans les suspensions colloïdales (Régime non stationnaire)	40

1.1 Généralités sur les suspensions colloïdales

Les suspensions sont constituées de particules dispersées dans un liquide. Une des principales caractéristiques des suspensions est leur concentration volumique ϕ :

$$\phi = \frac{V_s}{V_s + V_l} \quad (1.1)$$

V_s est le volume de la phase solide et V_l le volume du liquide. Elles sont présentes dans de nombreux procédés industriels : traitement des eaux, synthèse de matériaux composites, fabrication du papier etc... L'hydrodynamique des suspensions de particules a été étudiée à partir du 19^{ème} siècle, avec en particulier les travaux de Stokes. Nommée microhydrodynamique par Batchelor depuis les années 1970, elle caractérise un domaine de l'hydrodynamique pour lequel l'échelle de longueur caractéristique de l'écoulement est comprise entre 0,01 et 100 microns (Figure (1.1)). Depuis, elle n'a cessé de se développer du fait de l'enjeu industriel croissant des suspensions et de leur écoulement.

Les suspensions possèdent des propriétés rhéologiques particulières que nous allons présenter dans ce chapitre.

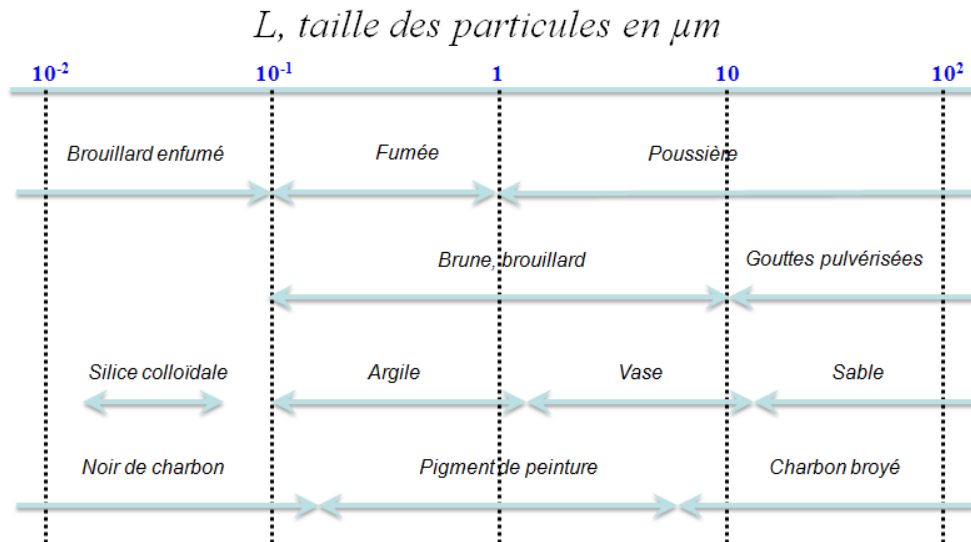


FIGURE 1.1 – Classification de quelques suspensions selon leur taille (Guazzelli [1])

1.1.1 Les colloïdes

Les suspensions de petites particules sont appelées suspensions colloïdales. Les colloïdes sont des particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Une particule colloïdale est une entité macroscopique, en général composée d'un large nombre d'atomes ou de molécules. À titre d'exemple, ciments, sang, peintures, gouttelettes d'huile en suspension dans l'eau ou fines particules de poussière dans l'air sont des objets colloïdaux. Les colloïdes se divisent en trois catégories :

1. Particules solides dans un liquide ou suspension
2. Petites gouttes liquides dans un autre liquide ou émulsion
3. Gaz dans un liquide ou mousse

Un point important dans les suspensions colloïdales est le facteur de forme des objets dispersés (rapport longueur/largeur). Pour les particules solides, il existe une grande variété de formes. La structure de la suspension et donc la rhéologie vont être affectées par l'anisotropie des particules [2,3].

1.1.2 Suspensions concentrées et faiblement concentrées

Depuis la relation de Stokes-Einstein, qui donne la viscosité d'une suspension de faible fraction volumique en fonction de la viscosité de la phase continue, et de la fraction volumique [4], de nombreux travaux ont tenté d'établir des formules empiriques et des équations phénoménologiques pour modéliser la viscosité d'un milieu concentré.

1.1.2.1 Viscosité d'une suspension colloïdale

La viscosité d'une suspension concentrée augmente avec sa fraction volumique. Le mécanisme physique responsable de l'évolution de la viscosité est la dissipation d'énergie par le fluide visqueux dans lequel les particules sont dispersées. À faible fraction volumique, cette dissipation est proportionnelle à la fraction volumique des particules, mais, à plus forte fraction volumique, les interactions entre particules ne peuvent plus être négligées, et des termes non linéaires pour l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique apparaissent. On peut aussi développer l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique par la formule suivante :

$$\eta_{rel}(\phi) = \frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = \sum_0^n k_i \phi^i + o(\phi^n) \quad (1.2)$$

On notera C_η , le coefficient de proportionnalité entre la variation de viscosité relative et ϕ .

1.1.2.2 Relation d'Einstein pour les suspensions diluées ($\phi < 0,02$)

Einstein fut le premier à calculer l'évolution de la viscosité d'une suspension diluée en fonction de la fraction volumique solide [4]. Il a lié la viscosité à la dissipation d'énergie dans la suspension par la présence de particules sphériques et rigides. Pour le cas de suspensions très diluées de particules pour lesquelles $\phi < 0.02$, seuls sont considérés les effets hydrodynamiques sur des particules isolées. Le modèle d'Einstein (indépendant de la taille des particules sphériques) donne la relation suivante [4,5].

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\phi\right) \text{ soit } C_\eta = \frac{5}{2} \quad (1.3)$$

1.1.2.3 Relation pour les suspensions faiblement concentrées ($\phi < 0,1$)

La formule empirique non linéaire de Brinkman [6], complète la relation d'Einstein jusqu'à $\phi \leq 0.1$:

$$\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \phi)^{\frac{-5}{2}} \quad (1.4)$$

L'écoulement autour d'une particule est influencé par la présence d'autres particules à proximité et par les collisions entre particules. Cela se traduit par la prise en compte d'un terme en ϕ^2 dans les relations pour les interactions entre doublets de particules, en ϕ^3 pour les triplets de particules et ainsi de suite. C'est ce que l'on retrouve dans diverses relations valables pour $\phi \leq 0.1$ et du type :

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\phi + \alpha_B \phi^2 + \dots\right) \quad (1.5)$$

$\alpha_B = \frac{25}{4}$ par exemple pour la relation d'Einstein-Batchelor.

1.1.2.4 Relation pour les suspensions concentrées

Pour modéliser la viscosité en milieu concentré, de nombreux travaux ont tenté d'établir des équations empiriques. Une des difficultés est le caractère non newtonien de la suspension concentrée. Ainsi, sa viscosité à faible vitesse de cisaillement est plus élevée que celle à plus forte vitesse de cisaillement. Nous présentons ici les lois empiriques pour l'évolution de la viscosité d'une suspension concentrée à la limite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ($\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement). Les premières d'entre-elles ont émergé au milieu du 20^{ème} siècle. Ainsi Eilers [7] et Bruijn [8] établissent les premières relations de viscosité basées sur la relation d'Einstein. Après 1950, différentes démarches quantitatives se sont développées. Mooney [9] établit une relation de viscosité en prenant comme point de départ la relation d'Einstein et en appliquant une égalité d'équations fonctionnelles. Ensuite, les relations suivent établies par Brinkman [8], Krieger et Dougherty [10], Thomas [11], Frankel et Acrivos [12], Chong [13]. En 1977, Quemada [14] propose une approche basée sur la théorie du contrôle optimal pour la minimisation de la production d'entropie. Actuellement d'autres relations de viscosité sont établies dans le domaine des suspensions concentrées. Koda et Furuse [15] en ont développé une récemment, basée sur une extension de la relation d'Einstein. L'ensemble des lois évoquées est donné dans le tableau(1.1).

Auteurs	Viscosité relative	Remarques
Eilers(1941)	$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$	Particules sphériques
De Bruijn(1942)	$\eta_r^{-1} = 1 - 2,5\phi + 1,552\phi^2$	Particules sphériques
Mooney(1951)	$\eta_r = \exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)$	Particules sphériques
Roscoe(1952)	$\eta_r = (1 - 1,35\phi)^{-2,5}$	Particules sphériques
Krieger et Dougherty(1959)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$	Particules sphériques
Thomas(1965)	$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + A \exp(B\phi)$	A = 2,73.10 ⁻³ ; B=16,6 $\phi \leq 0,6$ Particules sphériques
Frankel et Acrivos(1967)	$\eta_r = 1 + \frac{9}{8} \left(\frac{(\frac{\phi}{\phi_m})^{\frac{1}{3}}}{1 - (\frac{\phi}{\phi_m})^{\frac{1}{3}}}\right)$	Particules sphériques
Chong et al(1971)	$\eta_r = \left(1 + 0,75 \cdot \frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$	Particules sphériques
Quemada(1977)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$	ne prend pas en compte la géométrie des particules
Milis(1985)	$\eta_r \frac{1-\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}$	Particules sphériques
Koda et Furuse(2006)	$\eta_r = \frac{1+0,5\kappa\phi-\phi}{(1-\kappa\phi)^2(1-\phi)}$	$\kappa = 1 + 0,6\phi$ pour des particules sphériques

TABLE 1.1 – Relations de viscosité des suspensions concentrées, où η_r représente la viscosité relative, ϕ la fraction volumique solide et ϕ_m l'empilement compact maximal.

Afin d'observer les différences entre modèles, leur courbe représentative va être tracée sur le domaine de fraction volumique solide $[0,40; 0,74]$, $0,74$ étant la valeur de l'empilement compact maximal théorique pour des sphères rigides mono-disperses. Pour des suspensions dont la phase solide est constituée uniquement de sphères rigides mono-disperses. La figure(1.2) permet de distinguer trois zones de criticités distinctes. Les relations de Mooney et de Koda divergent dès que la fraction volumique solide atteint $0,45$, celles de Roscoe et Thomas vers $(0,50-0,55)$ et celles de Quemada, Eilers, Krieger-Dougherty, Chong, De Bruijn, Mills, Frankel et Acrivos divergent quand $\phi \geq 60$.

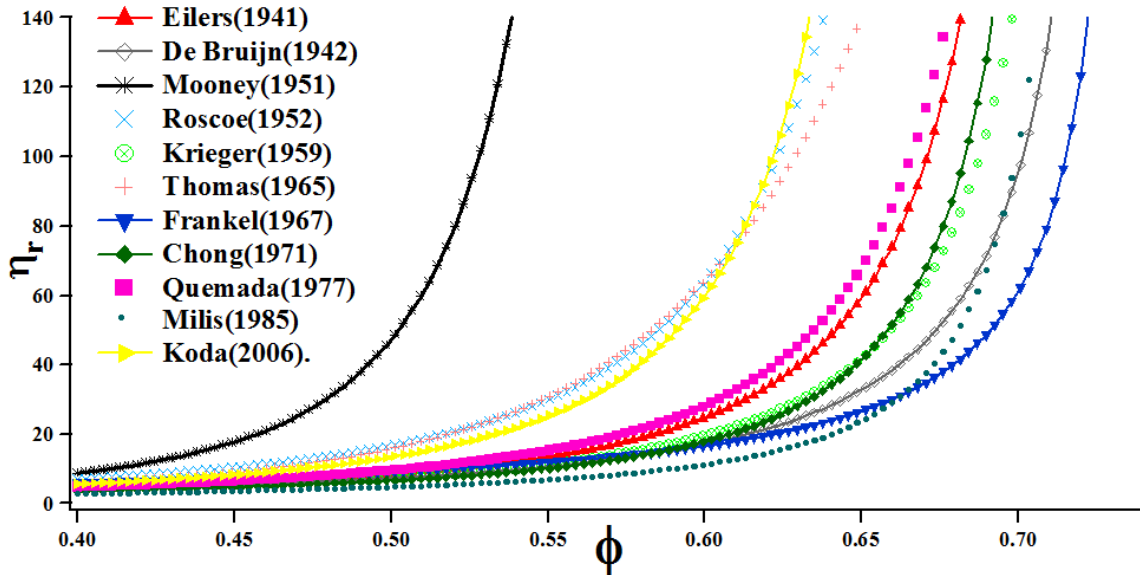


FIGURE 1.2 – Évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour une suspension de sphères rigides mono-disperses.

1.2 Les forces qui régissent les suspensions colloïdales

Le comportement d'une suspension est régi par différents types d'interactions entre les particules elles-mêmes mais également entre les particules et le liquide.

1.2.1 Les forces d'agitation thermique

Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules colloïdales en suspension subissent des chocs de la part des molécules qui les entourent et sont animées d'un mouvement aléatoire appelé mouvement brownien [16]. Le coefficient de diffusion brownienne D est le rapport entre l'énergie thermique et le coefficient de friction f . f dépend de la viscosité du milieu η et de la taille des particules r et s'écrit :

$$f = 6\pi\eta r \quad (1.6)$$

D s'écrit alors :

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.7)$$

k_B : constante de Boltzman.

Si leur taille est suffisamment petite, le mouvement brownien maintient les particules en suspension. Les particules vont alors se déplacer avec un mouvement erratique et si leurs interactions sont attractives, elles vont s'agréger. Dans le cas où la taille des objets ainsi formés est assez grande pour que le mouvement brownien devienne négligeable, la différence de densité entre les particules et le milieu dispersant conduira éventuellement à la sédimentation ($\rho_{part.} > \rho_{m.disp.}$), ou au crémage ($\rho_{part.} < \rho_{m.disp.}$) de l'objet. Les interactions entre particules qui régissent leur tendance à s'agréger ou non sont donc déterminantes pour la stabilité des suspensions.

1.2.2 Les forces hydrodynamiques

Lors d'un écoulement, une suspension est non seulement soumise au mouvement brownien mais aussi à des forces hydrodynamiques. Celles-ci proviennent de l'écoulement du fluide entre les particules. On définit alors le nombre de Péclet $\mathcal{P}e$ représentant le rapport entre les forces hydrodynamiques et le coefficient de diffusion brownienne :

$$\mathcal{P}e = \frac{U.r}{D} \quad (1.8)$$

avec U la vitesse d'écoulement, r le rayon de la particule et D le coefficient de diffusion brownienne. Le nombre de Péclet $\mathcal{P}e$ peut être interprété comme le rapport entre le temps de diffusion brownienne de la particule sur une distance égale à sa taille : $\tau_B = \frac{r^2}{D}$ et le temps de déplacement de la particule sur une distance égale à sa taille, sous l'effet de l'écoulement : $\tau_\gamma = \frac{r}{U}$. En effet, $\mathcal{P}e = \frac{U.r}{D} = \frac{\frac{r}{\tau_\gamma}}{\frac{r^2}{\tau_B}} = \frac{\tau_B}{\tau_\gamma}$. Si $\mathcal{P}e \ll 1$, alors le cisaillement n'affecte pas le mouvement de l'objet et les relaxations browniennes dominent. Si le nombre $\mathcal{P}e > 1$, l'objet voit son déplacement modifié par le cisaillement.

1.2.3 Interactions entre particules

On peut ranger les forces d'interactions F entre particules en deux catégories : les forces répulsives et les forces attractives. Par convention on considère

- $F(r) > 0$ si la force est répulsive
- $F(r) < 0$ si la force est attractive

r est la distance entre les objets.

Regardons, dans un premier temps, les différentes forces qui interviennent à l'échelle colloïdale :

1.2.3.1 Les forces de volume exclu

Les forces de volume exclu traduisent le fait que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer. Lorsque la fraction volumique devient importante dans les suspensions colloïdales, des interactions stériques répulsives liées au non inter-pénétrabilité des particules apparaissent. Les interactions décrites ici peuvent être des interactions de coeur dur ou des interactions plus molles, dues par exemple à l'adsorption d'une couche de polymère.

1.2.3.2 Les forces de Van der Waals

Les forces de Van Der Waals (interactions dipolaires entre particules polaires ou non) sont attractives. Elles croissent (en valeur absolue) rapidement en fonction de la distance r à la surface de la particule. L'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau, du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance inter-particulaire. Pour des particules sphériques identiques de rayon r , dont les surfaces sont distantes de D , l'expression de Hamaker donne une estimation de ces forces attractives :

$$V_a = \frac{-A}{6} \frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \quad (1.9)$$

Avec $R = D + 2r$ la distance entre les centres des particules et A la constante effective de Hamaker. Le tableau (1.2) donne des valeurs de cette constante pour certains matériaux dans l'eau.

Constante de Hamaker (10^{-20} J)

Lorsque les particules sont proches les unes des autres, la polarisation responsable des forces de van der Waals est quasiment instantanée. Pour les séparations supérieures à 5nm cette approximation n'est plus valable ce qui diminue l'attraction de van der Waals. Cette modification peut être prise en compte en utilisant une constante de Hamaker retardée qui dépend de la distance (correction de Gregory). Un moyen simple de minimiser l'attraction de van der Waals est d'ajuster les indices optiques entre le solvant et les particules [18]. Si l'on pouvait ajuster

Matériau	
SiO_2 (amorphe)	0,46
SiO_2 (quartz)	1,02
αAl_2O_3	3,67
MgO	2,21

TABLE 1.2 – Constante de Hamaker de quelques matériaux dans de l'eau d'après [17].

les constantes diélectriques du solvant et des particules sur tout le spectre de fréquence, les forces attractives s'annuleraient.

1.2.3.3 Les forces électrostatiques

Un grand nombre de particules en suspension sont chargées électriquement. Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. L'existence d'une double couche électrique est la conséquence de la compétition entre énergie et entropie pour les contre-ions qui compensent les charges de surface des particules. L'extension spatiale de cette double couche est fortement sensible à la force ionique de la solution. L'augmentation de concentration d'un électrolyte de charge opposée à la charge de surface des particules a pour effet de comprimer cette double couche électrique, réduisant l'intensité et la portée des forces répulsives électrostatiques. Si la concentration de cet électrolyte est suffisamment importante, les forces attractives deviennent prépondérantes en surface des particules, impliquant leur rapprochement et leur agrégation. Au contraire, les forces électrostatiques répulsives permettent de stabiliser les suspensions de particules. Les particules chargées, en suspension dans le milieu aqueux, modifient la répartition des ions de ce milieu. Les contre-ions, de charge opposée à celle de la surface solide, se localisent de préférence à proximité de cette surface. Parmi ces ions, certains s'adsorbent sur la surface chargée par attraction électrostatique. Le volume compris entre cette surface et le plan défini par les centres des ions adsorbés est appelé la couche de Stern. Dans cette couche compacte, le potentiel électrique évolue linéairement entre Ψ_0 (potentiel à la surface) et Ψ_s (potentiel sur le plan de Stern). Ψ_s détermine l'importance des interactions électrostatiques de la suspension colloïdale. Au delà de la couche de Stern, les contre-ions forment

une couche diffuse dont le potentiel Ψ_d est une fonction exponentielle décroissante de la distance inter-particulaire d .

$$\Psi(d_p) = \Psi_s e^{-\frac{d}{\kappa^{-1}}} \quad (1.10)$$

La longueur de Debye, quantifie l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche diffuse :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{8\pi n_0 e^2 Z^2}} \quad (1.11)$$

avec e la charge électrique de l'électron, k_B la constante de Boltzmann et n_0 la concentration en ions du milieu, T la température en Kelvin et Z la valence du contre ion.

Deux particules dont les centres sont séparés de la distance r , se repoussent l'une l'autre avec un potentiel d'interaction V_r [19] :

$$V_r = 2\pi\varepsilon a\psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad (1.12)$$

La longueur de Debye κ^{-1} représente donc la portée des interactions électrostatiques.

1.3 Théorie DLVO

L'état d'énergie minimale d'une dispersion est l'état dans lequel la phase dispersée et la phase continue sont séparées, et minimisent ainsi leur énergie interfaciale. Toute suspension colloïdale est donc métastable. Cependant, par abus de langage, lorsque le temps de vie d'une suspension (c'est-à-dire le temps avant lequel l'agrégation est observée) est suffisamment grand, la suspension sera dite stable.

La stabilité des suspensions colloïdales vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Elle considère l'interaction entre deux particules comme la somme d'une énergie attractive à courte portée et d'une énergie répulsive à plus longue portée mais sensible à la force ionique de la dispersion [20,21]. L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion $V_t = V_a + V_r$. Si le terme de répulsion électrostatique est suffisamment important par rapport au terme attractif de Van der Waals, le potentiel d'interaction total présente un maximum et deux minima (Figure (1.3)).

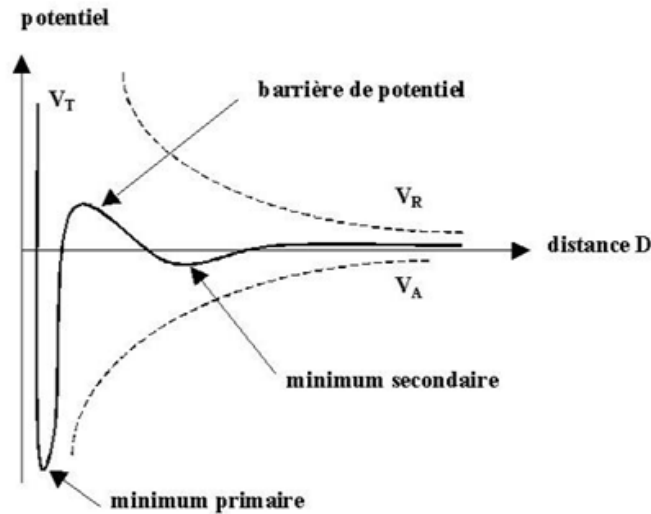
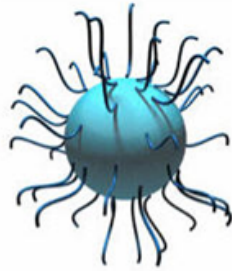


FIGURE 1.3 – Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire Source [http : //www.nature.com/nmat/journal/v2/n8/images/nmat949-f2.gif](http://www.nature.com/nmat/journal/v2/n8/images/nmat949-f2.gif)

Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est assez élevée (quelques centaines de kT), les collisions entre particules ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour la vaincre et la suspension est alors stable. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'un électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente avant la barrière, un minimum de faible profondeur, appelé minimum secondaire. Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière dépend essentiellement des facteurs suivants :

1. La concentration et la charge des ions de l'électrolyte. Leur augmentation provoque l'abaissement de V_r par diminution de la longueur de Debye k^{-1} .
2. La constante diélectrique du milieu. L'utilisation d'un liquide de constante diélectrique proche de celui de la phase dispersée va abaisser V_r .
3. Le potentiel électrique ψ_d et la charge de surface : une valeur élevée du potentiel électrique augmente V_r sans modifier V_a . Le pH du milieu, la concentration et la charge des ions adsorbés sont donc parmi les facteurs les plus influents.

Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion électrostatiques doivent donc être dominantes. Il est possible d'augmenter la répulsion entre les particules en créant une répulsion stérique, par greffage ou adsorption de polymères à la surface. L'épaisseur de la couche de polymère impose une distance minimale entre les surfaces des particules et les forces de Van der Waals sont trop faibles pour les faire adhérer (Figure (1.4)).



Stabilisation stérique

FIGURE 1.4 – Un modèle de stabilisation des colloïdes : par effet stérique

1.4 Rhéologie des suspensions colloïdales

Bien que la rhéologie décrive l'écoulement d'une grande diversité de substances, liquides ou solides, les applications envisagées dans cette partie concernent des particules solides en suspension dans un liquide. Il faut cependant être bien conscient du fait que la notion de liquide, complexe, recouvre une réalité très diverse : il existe des liquides très fluides comme l'eau, les solvants organiques,

les solutions et dispersions diluées, mais aussi des substances beaucoup plus visqueuses et consistantes dont l'aspect peut évoquer un état pâteux, semi-solide, voire même solide. Il est remarquable de constater que, malgré les différentes échelles de temps, ce sont les mêmes grandeurs et les mêmes lois de comportement qui régissent l'écoulement de ces liquides. En plus de leurs propriétés visqueuses, la plupart des liquides possèdent également des propriétés élastiques. Les propriétés macroscopiques sont contrôlées par l'organisation microscopique des constituants élémentaires du système considéré.

1.4.1 Généralités

1.4.1.1 Définition de la rhéologie

La rhéologie est l'étude du comportement mécanique des matériaux sous écoulements. Une expérience rhéologique consiste à confiner un échantillon entre deux plaques séparées d'une distance e , et à appliquer une force tangentielle à l'une des plaques. On définit alors la contrainte tangentielle appliquée au matériau comme la valeur de la force exercée par unité de surface.

$$\sigma = \frac{dF}{dS} \quad (1.13)$$

Considérons les deux cas limites du solide et du liquide :

- sous l'action de la contrainte tangentielle, un solide élastique va se déformer d'une quantité : $\gamma = \frac{\delta}{e}$, où δ correspond au déplacement de la plaque. La déformation γ est une grandeur sans unité. On définit alors l'élasticité du solide comme : $G_0 = \frac{\sigma}{\gamma}$
- dans le cas d'un liquide, la plaque va se mouvoir à une vitesse constante : $V = \frac{d\delta}{dt}$. On dit que le liquide s'écoule avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \frac{V}{e} = \frac{d\gamma}{dt}$.

On définit alors la viscosité du liquide $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ qui s'exprime en Pa.s ou poiseuille PI (1PI = 1Pa.s).

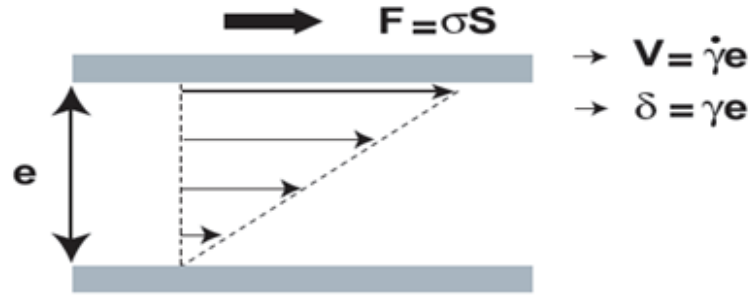


FIGURE 1.5 – schéma de principe d'une expérience de rhéologie en cisaillement. L'échantillon est confiné entre deux plaques de surface S et distantes de e . On applique une force constante $F = \sigma S$ à la plaque supérieure. On peut alors mesurer le déplacement δ de la plaque qui permet de définir la déformation du matériau $\gamma = \frac{\delta}{e}$ et sa vitesse de déplacement V que l'on peut relier au taux de cisaillement dans le matériau $\dot{\gamma} = \frac{V}{e}$. La contrainte tangentielle appliquée au matériau comme la valeur de la force exercée par unité de surface : $\sigma = \frac{dF}{dS}$ [22].

1.4.1.2 Origine de la viscosité

1.4.1.2.1 Mouvement de cisaillement

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un liquide, ce dernier se déplace par cisaillement des couches laminaires. En régime laminaire, le liquide peut être modélisé par une succession de couches infiniment minces parallèles aux plaques et parallèles les unes aux autres. La déformation du liquide se fait par glissement successif des couches les unes sur les autres par frottement, sans transport de matière d'une couche à l'autre mais avec transport de la quantité de mouvement. Les couches liquides au contact avec les deux surfaces planes sont supposées être solidaires de ces surfaces. Il s'agit de l'hypothèse de non-glissement à la paroi [22].

1.4.1.2.2 Contraintes de cisaillement

L'autre grandeur qui permet de caractériser quantitativement le cisaillement est la contrainte de cisaillement. Sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches. On a l'habitude de rapporter ces forces à l'unité de surface et de définir ainsi σ qui s'exprime en Pa . Dans le cas où le vecteur vitesse est orienté suivant la direction O_x et que la composante correspondante V_x ne varie que dans la direction perpendiculaire O_y , le seul terme non-nul du tenseur des contraintes σ^1 est :

$$\sigma = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (1.15)$$

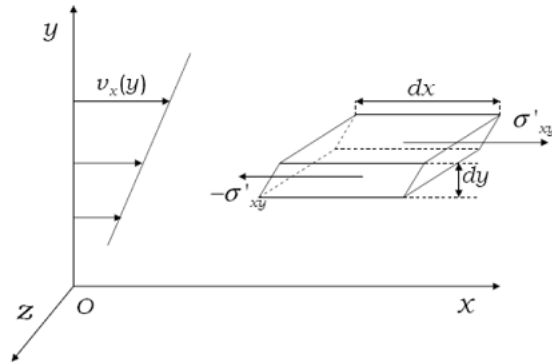


FIGURE 1.6 – Contrainte de cisaillement dans un écoulement de cisaillement simple [22].

1. Le tenseur des contraintes est une représentation utilisée en mécanique des milieux continus pour représenter l'état de contrainte au sein d'une portion déformée du milieu. Le tenseur est défini localement, c'est-à-dire en chaque point du solide. Dans une base orthonormale $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, le tenseur des contraintes σ s'écrit sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

1.4.2 Lois phénoménologiques de comportement

1.4.2.1 Le comportement newtonien

Un liquide est dit newtonien lorsque le tenseur des contraintes visqueuses est une fonction linéaire du tenseur des déformations. Pour les liquides newtoniens, il existe une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui s'exprime sous la forme : $\sigma = \eta\dot{\gamma}$.

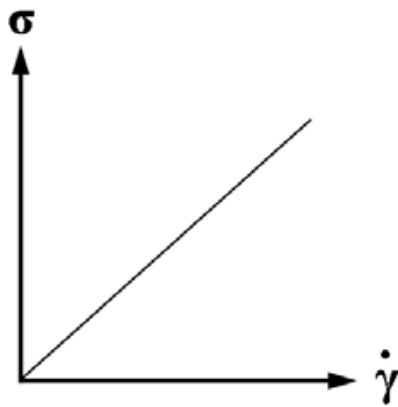


FIGURE 1.7 – Courbe d'écoulement caractéristique d'un liquide newtonien.

Ce comportement à l'écoulement est le plus simple. Dans ce cas, la viscosité dynamique η est indépendante de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. L'eau, des solvants organiques, des huiles minérales et le lait sont des exemples de liquides newtoniens.

1.4.2.2 Le comportement non-newtonien indépendant du temps

Une variation du cisaillement peut entraîner une variation de la viscosité du liquide. Les liquides peuvent être ainsi classés suivant la relation entre leur viscosité et leur taux de cisaillement.

1.4.2.2.1 Les liquides sans contrainte critique

1.4.2.2.1.1 Les liquides rhéofluidifiants

Un liquide rhéofluidifiant ("shear-thinning fluid" en anglais) voit sa viscosité diminuer lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est le cas de la grande majorité des liquides complexes : sang, shampoing, jus de fruit concentré, encres d'imprimerie, yaourt, suspensions de particules solides, etc. Dans les suspensions, la diminution de viscosité provient de la destruction des structures de particules solides qui se sont formées (comme dans les peintures), et également de l'orientation de ces particules dans le sens de l'écoulement. L'allure de la courbe d'écoulement (courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) d'un liquide rhéofluidifiant est donnée sur la figure (1.8).

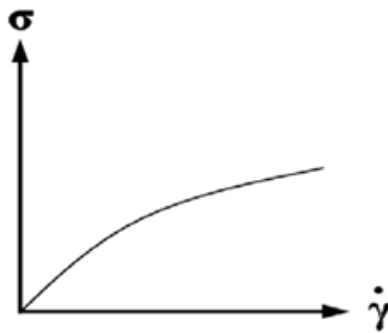


FIGURE 1.8 – Courbe d'écoulement (courbe de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour un liquide rhéofluidifiant).

De nombreux modèles ont été élaborés pour rendre compte de l'écoulement rhéofluidifiant d'un liquide, donnant autant de modèles phénoménologiques pour la viscosité. Ces liquides sont représentés en général par une loi de puissance simplifiée, la loi de puissance permet de résoudre bon nombre de problèmes d'écoulement de liquides non newtoniens mais elle décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement. Ces comportements rhéologiques particuliers sont ajustés par des relations à trois ou quatre paramètres. On peut donner à titre d'exemple les modèles, couramment utilisés en rhéologie, de Cross et de Carreau :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + K\dot{\gamma}^n} \quad (1.16)$$

où

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = K\dot{\gamma}^n \quad (1.17)$$

modèle de Cross et

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + K^2\dot{\gamma}^2)^n} \quad (1.18)$$

modèle de Carreau

K étant une constante. Ces modèles tiennent compte des viscosités à bas taux de cisaillement η_0 , et à haut taux de cisaillement η_∞ . Dans le cas où $\eta_0 \gg \eta_\infty$ la loi de Cross se simplifie en loi de puissance :

$$\eta = \eta_0(K\dot{\gamma})^{-n}, \quad (1.19)$$

ou encore :

$$\eta = m\dot{\gamma}^{-n} \quad (1.20)$$

avec $m = \eta_0 K^{-n}$. n est positif pour un liquide rhéofluidifiant, négatif pour un liquide rhéoépaississant et nul pour un fluide newtonien.

1.4.2.2.1.2 Les liquides rhéoépaississants

Un liquide rhéoépaississant ("shear-thickening fluid" en anglais) voit sa viscosité augmenter avec le taux de cisaillement. Dans la vie quotidienne, le rhéoépaississement est beaucoup plus rarement observé que la rhéofluidification. Barnes, au vu d'un recensement bibliographique de diverses suspensions rhéoépaississantes, suggère toutefois que toutes les suspensions de particules présentent du rhéoépaississement dans les conditions adéquates [20]. Il répertorie par exemple la présence de rhéoépaississement dans des suspensions de particules micrométriques d'argile, de craie, de quartz, ou de cellules du sang dans du plasma. Le rhéoépaississement est également observé pour certaines solutions de polymères ou de surfactants. Notons qu'un liquide peut être rhéoépaississant pour une certaine gamme de taux de cisaillement, et rhéofluidifiant voire newtonien pour d'autres gammes [3,17,20]. La figure (1.9) représente schématiquement l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules.

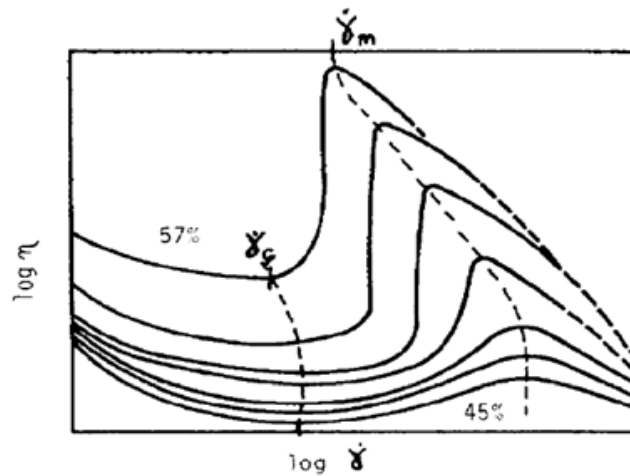


FIGURE 1.9 – Allure de l'évolution de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules (de 45 à 57%). Les échelles sont logarithmiques. $\dot{\gamma}_c$ est le taux de cisaillement critique au-delà duquel la viscosité commence à augmenter ; $\dot{\gamma}_m$ marque la fin de l'augmentation de la viscosité [23].

1.4.2.2.2 Les liquides avec contrainte critique

Un liquide à seuil est un liquide qui ne s'écoule que lorsque la contrainte σ qui lui est appliquée dépasse un certain seuil, appelée contrainte critique σ_c . Pour $\sigma < \sigma_c$ le liquide ne s'écoule pas et sa viscosité est infinie ; pour $\sigma \geq \sigma_c$, le liquide s'écoule et sa viscosité est finie [24,25,26,27]. C'est le cas des suspensions concentrées de particules, de certaines solutions concentrées de polymères, des mousses, ou encore des argiles [28,29,30,31]. Les exemples pratiques sont nombreux : le dentifrice ou la mousse à raser (elle ne peut sortir du tube sous l'effet de son propre poids, il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure à sa contrainte seuil pour qu'elle s'écoule), le ciment frais, les peintures, les boues de forage, etc..., sont des liquides à seuil. L'allure de la courbe d'écoulement (courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) d'un liquide à seuil est montrée sur la figure(1.10). À taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ nul, la contrainte σ n'est pas nulle.

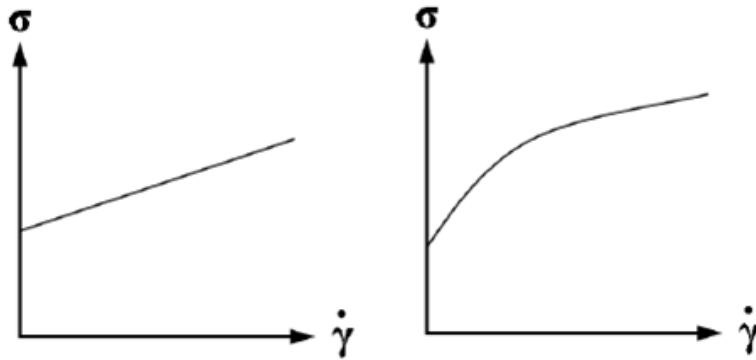


FIGURE 1.10 – Courbes d'écoulement (courbe de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) pour un liquide à seuil idéal linéaire, dit "Bingham" (à gauche) et pour un liquide à seuil rhéofluidifiant (à droite).

Il existe plusieurs modèles décrivant le comportement rhéologique d'un liquide à seuil. Le plus simple est le modèle de Bingham [32], dont l'équation constitutive est la suivante : $\sigma = \sigma_c + m\dot{\gamma}$. σ_c étant la contrainte critique, et m une constante.

Un liquide satisfaisant à cette relation constitutive présente ainsi une évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement une fois la contrainte critique dépassée. Un tel modèle demeure toutefois théorique, la relation constitutive d'un liquide réel étant plus proche d'un modèle en loi de puissance. Pour un liquide à seuil rhéofluidifiant, on peut utiliser un modèle de loi de puissance en ajoutant un terme correspondant à la contrainte critique σ_c : $\sigma = \sigma_c + m\dot{\gamma}^n$ pour $\sigma > \sigma_c$; $\dot{\gamma} = 0$ pour $\sigma \leq \sigma_c$. Ce modèle en loi de puissance est appelé modèle de Herschel-Bulkley [33]. Malgré une définition simple de la contrainte critique, contrainte à partir de laquelle un liquide s'écoule, sa mesure expérimentale est délicate. En particulier, mesurer une viscosité infinie demanderait un temps d'expérience infini, ce qui est inenvisageable. Lorsqu'un liquide à seuil s'écoule, on observe en général une diminution de la viscosité mesurée au cours du temps (thixotropie) : on parle alors de "rajeunissement". Par contre, si la viscosité mesurée augmente avec le temps, on parle alors de "vieillissement" : cela survient pour certains systèmes lorsque, après le précisaillement, la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil d'écoulement. De même, une mesure rhéologique effectuée après un temps de repos du liquide peut montrer une augmentation de la viscosité par rapport à la viscosité mesurée juste avant le repos : il y a donc, dans ce cas, vieillissement du liquide pendant le repos. Le comportement mécanique d'un liquide à seuil résulte donc de la compétition entre un vieillissement et un rajeunissement sous cisaillement. De plus, il y a eu ces dernières décennies un débat à propos du seuil d'écoulement, tant ce dernier est difficile à mesurer expérimentalement [27]. Les liquides à seuil, suspensions concentrées de particules, peuvent être décrits des systèmes bloqués qui se débloquent sous certaines conditions. Un diagramme de phase, proposé par Nagel et Liu pour les systèmes bloqués, exprime la ressemblance du comportement rhéologique de ces systèmes : pas d'écoulement à l'état bloqué ou écoulement à l'état débloqué suivant les paramètres que sont la contrainte appliquée, la température effective et la densité des particules (Figure (1.11), à gauche) [34].

Trappe a testé expérimentalement avec succès la pertinence de ce diagramme pour des systèmes colloïdaux attractifs, bien que la forme de la courbe expérimentale soit concave plutôt que convexe (Figure (1.11), à droite) [35,36].

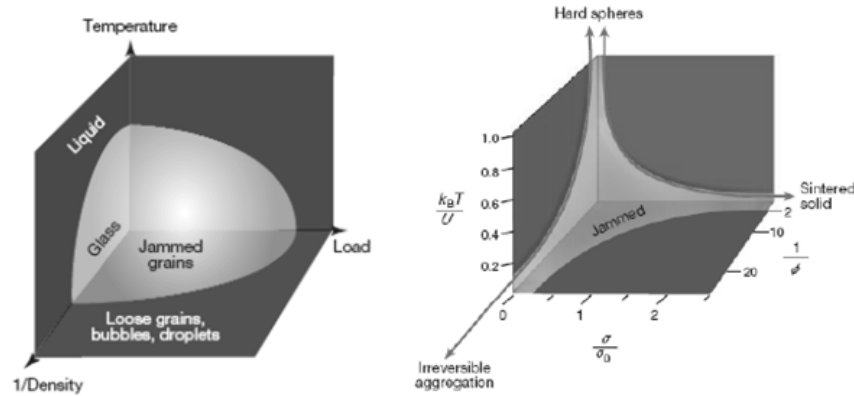


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase pour les systèmes bloqués. À gauche, le diagramme proposé par Nagel et Liu [34]. À droite, le diagramme proposé par Trappe et *al.* pour des systèmes colloïdaux attractifs [35].

1.4.2.3 Le comportement non-newtonien dépendant du temps

Au cours du cisaillement, la structure interne du liquide et par conséquent sa viscosité, peuvent évoluer.

1.4.2.3.1 La thixotropie

Les liquides thixotropes voient leur viscosité diminuer avec le temps lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement constant ou à une contrainte constante. À l'arrêt du cisaillement, la viscosité augmente avec le temps, ce qui indique une réversibilité (au moins partielle) du phénomène [37,38,39,40,41]. Des gels de suspension aqueuse d'oxyde de fer présentent ainsi la propriété remarquable de devenir complètement liquide par une simple secousse, à tel point que la texture du gel

liquéfié n'est plus comparable à celle de la suspension d'origine. Cette définition s'applique bien aux matériaux rhéofluidifiants [20], lorsque ce caractère est réversible. C'est une propriété très générale des dispersions concentrées [42]. De très nombreux liquides sont thixotropes : peintures, encres, suspensions d'argile, produits alimentaires (yaourts, sauce tomate concentrée par exemple), sang, solutions concentrées de polymères, etc... Une interprétation est que la thixotropie reflète la destruction progressive, en fonction du temps et sous cisaillement, d'une microstructure interne du liquide.

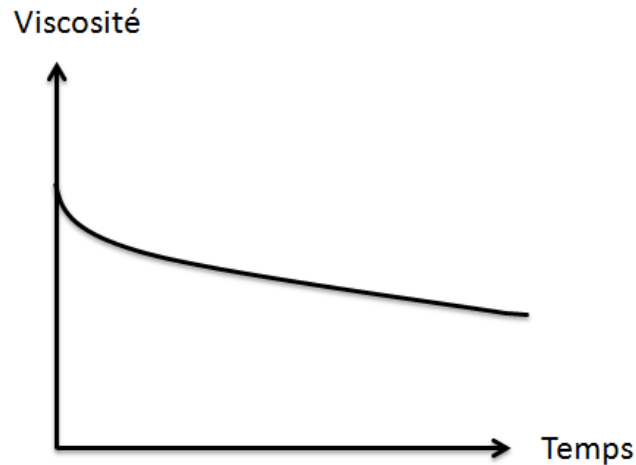


FIGURE 1.12 – Évolution typique de la viscosité d'un liquide thixotrope en fonction du temps sous cisaillement. À $t = 0$, le liquide est au repos. Le liquide atteint un équilibre avec le temps et la viscosité est alors constante. Notons que la viscosité à $t = 0$ dépend du temps de repos du liquide avant l'expérience, de la préparation de l'échantillon et de la manière dont elle a été éventuellement versée dans le récipient du rhéomètre [18,26].

La microstructure peut signifier par exemple, suivant le liquide étudié, des enchevêtrements d'amas de macromolécules pour les polymères, ou des configurations spatiales de particules pour les suspensions ou de gouttelettes pour des émulsions. La modification de cette microstructure résulte des contraintes dues à l'écoulement et du mouvement brownien [26].

1.5 Organisation des particules sous écoulement

1.5.1 Manifestation macroscopique : la transition rhéofluidification/rhéoépaississement

La rhéofluidification est attribuée par Hoffman à la formation de couches glissant les unes sur les autres sous écoulement [43]. Ces couches s'organisent dans une direction parallèle à la direction de l'écoulement dont la diminution de la viscosité relative est due à la dissipation de la force Brownienne lorsque les forces hydrodynamiques outrepassent les forces d'agitation thermique. Quand les forces de cisaillement augmentent d'une manière importante, des changements dans les corrélations entre les particules apparaissent. Ces changements sont dus à la déstabilisation de couches organisées parallèlement à la direction de l'écoulement. Hoffman a suggéré qu'avec l'augmentation du taux de cisaillement, les forces hydrodynamiques rendent les couches instables. Un nouvel état d'écoulement apparaît. Il se manifeste par une augmentation de la viscosité relative.

Historiquement, le rhéoépaississement a été expliqué par le phénomène de dilatance : sous cisaillement, l'espace entre particules augmente. L'expérience de Reynolds en 1885 met en évidence la dilatance : on sature d'eau un ballon en caoutchouc rempli de sable ; un fin tuyau dépassant du ballon sert de témoin de la quantité d'eau présente. En déformant le ballon, on s'aperçoit que le niveau d'eau dans le tuyau diminue : l'espace entre les grains de sable augmente, l'eau comble les interstices laissés par les grains. C'est ce même phénomène qui est à l'origine des traces de pas sèches qui apparaissent sur le sable mouillé au bord de la mer. Toutefois, Metzner et al., ont montré qu'il n'y avait pas de corrélation systématique entre rhéoépaississement et dilatance [44]. Dans leurs expériences avec des suspensions colloïdales concentrées de TiO_2 dans une géométrie de Couette cylindrique, ils ont observé visuellement un assèchement à la surface du fluide pendant l'écoulement, ce qui est interprété comme de la dilatance. Mais cet assèchement intervient à des cisaillements bien inférieurs au seuil de rhéoépaississement. En effet, malgré l'importance technologique de contrôler la transition rhéofluidification/rhéoépaississement, il y a eu peu d'efforts pour explorer systématiquement les origines du changement microstructural lors de

rhéoépaississement dans les suspensions colloïdales [45,46,47,48,49,50,51]. Des développements limités seulement sur des modèles micromécaniques ont été faits pour prédire l'apparition de rhéoépaississement à partir des paramètres colloïdaux [52,53]. Des progressions techniques sur des expériences comme la diffusion des neutrons lors de l'écoulement permettent de donner des informations précises aux microstructures qui pourront être acquises sur un système bien caractérisé sous cisaillement [46,48,50,54]. Malgré toutes ces expériences et ces développements, il semble toujours nécessaire de poser la question suivante : comment les particules s'organisent-elles sous écoulement ?

1.5.2 La transition ordre/désordre (ODT)

Hoffman a suggéré que le rhéoépaississement résultait d'une transition d'un état ordonné à un état désordonné ODT (transition ordre-désordre) dans lequel les interactions chaotiques entre particules étaient responsables d'une dissipation supplémentaire d'énergie. Dans cette image, une dispersion colloïdale au repos dans un liquide est ordonnée par l'application de l'écoulement. Cet ordre organisé dans des couches dans le plan : vitesse-rotationnel de la vitesse ($\vec{v}, \vec{\nabla}v \wedge v$), permet aux particules colloïdales de s'écouler en diminuant le nombre de leurs collisions, réduisant ainsi la viscosité de la suspension [55,56,57,58]. Hoffman a suggéré qu'avec l'augmentation du taux de cisaillement, les couches sont déstabilisées. Par conséquent, l'augmentation des "collisions" dans l'état désordonné mène à une augmentation dramatique de la viscosité [59]. Ce scénario a été bien résumé par Laun [45]. Basé sur l'hypothèse que le rhéoépaississement est une conséquence d'une transition ordre-désordre, Boersma a proposé que le taux de cisaillement critique pour l'épaississement puisse être obtenu à partir d'un équilibre entre les forces électrostatiques et de cisaillement agissant sur une paire de particules [53]. Ce modèle qui fournit une estimation correcte du taux de cisaillement critique a été considéré comme une preuve que la transition ordre-désordre conduit le rhéoépaississement. Selon les idées mises en avant par la théorie ODT, en l'absence d'une phase ordonnée, le rhéoépaississement n'est pas possible parce que la formation d'une microstructure ordonnée est nécessaire pour réduire la viscosité relative par rapport à celle d'une suspension non-ordonnée. Toutefois

Laun [45], Wagner [60] et Newstein [61] ont testé cette hypothèse par la mesure de la diffusion des neutrons aux petits angles SANS [62]. La figure (1.13), montre la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des ces particules à différentes fractions volumiques.

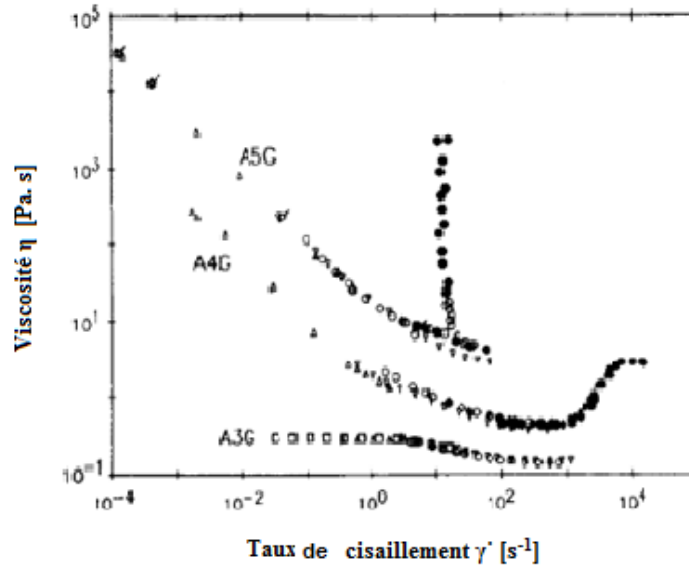


FIGURE 1.13 – Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de particules de latex dans le glycol à trois concentrations différents : 35,5% A3G, 43,4% A4G, et 52,3% A5G dans trois géométries différentes : \blacklozenge capillaire, ∇ \triangle \diamond cône plan, \blacklozenge \square , couette. [45]

À faible taux de cisaillement on voit un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement change pour un comportement rhéoépaississant à un taux de cisaillement plus élevé, avec un facteur de 10 fois plus élevé dans le cas de A4G à $\phi = 43.4\%$.

La mesure de la diffusion des neutrons pour A4G dans une cellule de Couette à différente vitesse de cisaillement montre cette transition avec une destruction des couches organisées en structure hexagonale à fort taux de cisaillement (Figure (1.14)).

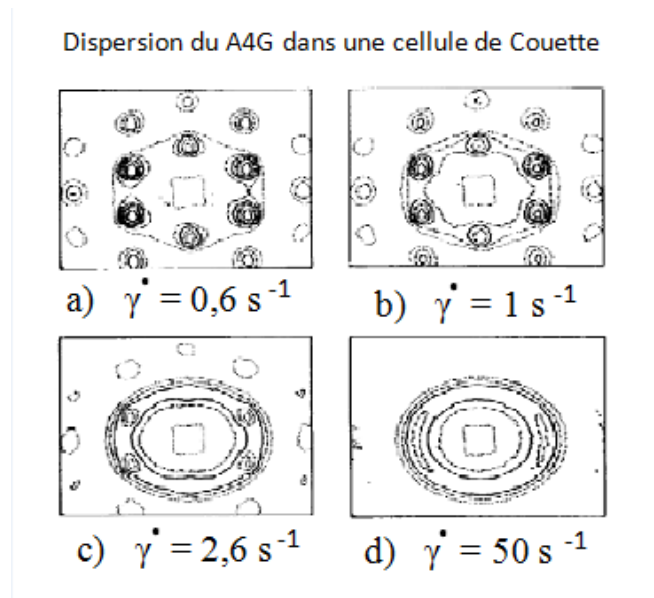


FIGURE 1.14 – Dispersion A4G en écoulement Couette à différents taux de cisaillement : (a) 0.6s^{-1} , (b) 1s^{-1} , (c) 2.6s^{-1} et (d) 50s^{-1} . [45]

Ces observations sont en accord qualitatif avec le travail antérieur d’Ackerson [63] et Ashdown [64].

1.5.3 De l' "ODT" aux clusters hydrodynamiques

Plusieurs études dans la littérature ont montré qu'un état ordonné n'était pas forcément observé avant le début du rhéoépaississement, et donc qu'une transition ordre/désordre n'était pas nécessaire au rhéoépaississement. Chow [65], Bender [60] et Maranzano [66] ont essayé de déterminer les forces colloïdales qui sont responsables du rhéoépaississement ainsi que l'état de la microstructure sous écoulement. Basé sur le travail effectué par Bender [67], ils ont défini et validé une relation optique contrainte-colloïdale qui permet de distinguer la contribution totale de la contrainte de cisaillement spécifiquement des forces interparticulaires et Browniennes. Pour cela ils ont synthétisé et caractérisé un système modèle d'une suspension de sphères dures approprié pour la diffusion des neutrons, des études rhéologiques et la relation contrainte optique. Les principales constatations sont les suivantes :

- l'état du rhéoépaississement pour un échantillon donné est cohérent avec la formation des chaînes des forces ou "clusters hydrodynamiques"
- les forces de lubrification hydrodynamique dominent toutes les autres forces colloïdales dans la suspension rhéoépaississante. Considérant ces résultats et les anciens travaux qui caractérisent la structure dans l'écoulement et la rhéologie durant le rhéoépaississement, ils ont conclu que même s'il est prouvé que l'ODT et le rhéoépaississement coïncident dans certaines suspensions colloïdales chargées, des expériences et des simulations suggèrent qu'une ODT n'est ni nécessaire ni suffisante pour que le rhéoépaississement se produise. Maranzano et Wagner ont montré que l'augmentation de la viscosité dans la suspension est due à l'augmentation des interactions et des collisions entre les particules sous écoulement dans l'état désordonné [66]. La figure (1.15) montre une expérience de diffusion de neutron aux petits angles pour deux géométries, la première dont le faisceau est dirigé vers le centre de la cellule (configuration radiale), et la deuxième dont le faisceau est dirigé parallèlement au bord de la cellule (configuration tangentielle). Deux régimes sont présentés : rhéofluidifiant à faible taux du cisaillement ($\dot{\gamma} = 100s^{-1}$) et rhéoépaississant à un taux de cisaillement élevé ($\dot{\gamma} = 7000s^{-1}$).

Cette expérience permet d'observer la diffusion dans les trois principales directions : écoulement : \vec{v} , gradient de la vitesse : $\vec{\nabla}_{v_x}$, rotationnelle de la vitesse : $\vec{\nabla} \wedge \vec{v}$, avec deux plans : plan écoulement-rotationnel (configuration radiale) et plan vitesse-rotationnel (configuration tangentielle).

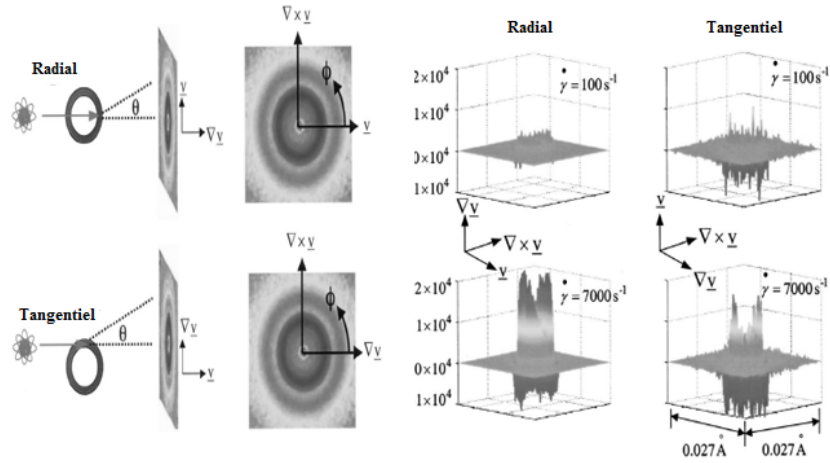


FIGURE 1.15 – Spectre SANS pour des dispersions de silice colloïdales dans une cellule de Couette suivant deux configurations radiale et tangentielle et à différents taux de cisaillement. [66]

La configuration radiale montre une anisotropie avant et durant le rhéoépaississement, tandis que la configuration tangentielle montre une distorsion significative seulement dans l'état rhéoépaississant. Ce comportement dans la diffusion est indicatif d'une élongation de la microstructure dans la direction de l'écoulement. En outre, ils observent une augmentation isotrope de l'intensité à proximité du centre de la diffusion, et une diminution de l'intensité de diffusion à plus grande distance. Ce changement dans l'intensité vers des angles de diffusion plus petits est révélateur de la formation de structures de dimensions plus importantes, qui sont nommées hydroclusters. Ces résultats sont en bon accord avec les études SANS récentes [68]. L'analyse à la fois des spectres de diffusion tangential et radial montre que la microstructure en trois dimensions de la dispersion est fortement anisotrope, mais sans ordre à longue distance, que ce soit avant ou après le rhéoépaississement. Il n'y a donc pas de transition ordre-désordre qui accompagne le

rhéoépaississement. Ces observations suggèrent qu'un rhéoépaississement réversible est une conséquence de l'augmentation des interactions hydrodynamiques de lubrification à courte distance, ce qui se manifeste par la formation de clusters hydrodynamiques sous écoulement. Des simulations montrent que les suspensions de sphères dures rhéoépaississent sans aucun ordre. Ainsi, le mécanisme de la formation du "cluster hydrodynamique" est distinct de l'hypothèse ODT, et la formation de couches n'est pas nécessaire pour que le rhéoépaississement se produise.

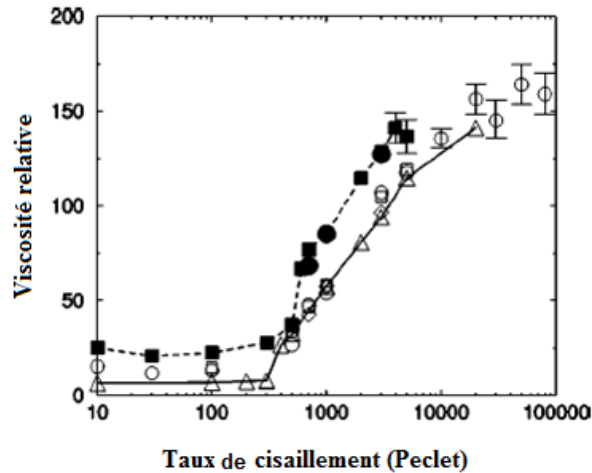


FIGURE 1.16 – Viscosité relative en fonction du taux de cisaillement pour des polymères greffés, $\phi = 0.54$. Avec simulations (symboles remplis), et sans simulations (symboles ouverts et opaques) [69].

Plusieurs études expérimentales suggèrent la formation de telles structures, études utilisant des techniques différentes comme le dichroïsme, la diffusion de neutron aux petits angles [60,66,70,61], ou la relaxation de contrainte à un échelon de cisaillement [71,72]. Le rhéoépaississement est donc une transition d'un liquide colloïdal déformé ou d'un cisaillement de structure ordonné vers un état de "cluster hydrodynamique". S'il semble que le rhéoépaississement implique toujours la formation d'amas de particules, les conditions d'apparition de ces amas peuvent différer grandement suivant le type de suspensions, ceci en fonction de la

nature des potentiels d'interactions répulsives entre particules [73,74,75]. Des simulations dynamiques stokesiennes² de Brady et Bossis [76], Melrose [77], Brady [78], Bossis [79], Phung [80] et des analyses théoriques de la microstructure en écoulement de Brady [81], Farr [82], Bergenholtz [83] confortent cette interprétation.

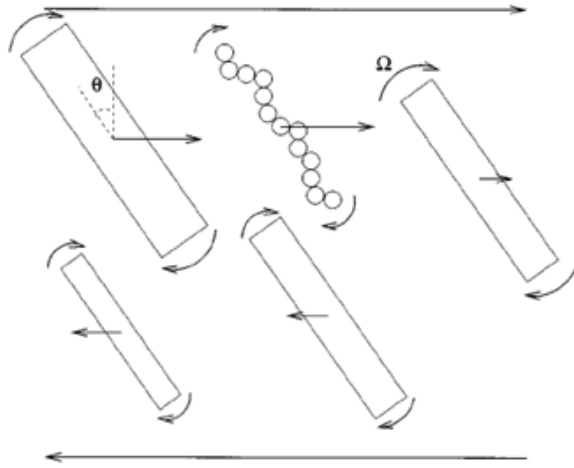


FIGURE 1.17 – Schéma de la structure dans l'écoulement [82].

Des modèles ont été développés et testés avec succès par Bender [60], Melrose [84], Mewis [68], Maranzano [85,86] pour prédire la contrainte critique nécessaire pour le début de rhéoépaississement basés sur les mécanismes de formations de ces clusters hydrodynamiques. Ces simulations et modèles qui ont été faits montrent l'importance du rôle de la contrainte qui est organisée théoriquement dans des chaînes de particules et qui gouverne la transition d'encombrement lors du rhéoépaississement.

2. La simulation dynamique stokesienne, ou "Stokesian dynamics" en anglais, est une simulation dynamique du comportement des particules, en interaction hydrodynamique, dans un fluide interstitiel. Dans cette description introduite par Brady et Bossis, les forces hydrodynamiques sont gouvernées, à faible nombre de Reynolds, par les équations linéarisées de Navier-Stokes (équations parfois alors appelées sous ces conditions équations de Stokes, d'où le nom de la simulation), Brady et Bossis (1988) [76]

1.5.4 Contrainte dans les suspensions colloïdales (Régime non stationnaire)

Étant donné l'absence de mesures sur la visualisation de la contrainte dans les suspensions colloïdales en régime stationnaire, des simulations DPD (Dissipative Particles Dynamics) sur les suspensions colloïdales concentrées à faible déformation ont été étudiées par Martys *et al.*, dans un régime non stationnaire pour pouvoir étudier le contact et la contrainte anisotrope [87]. La simulation montre que le début de l'écoulement est dominé par la création des contacts entre les particules à faible taux de cisaillement et leur perturbation à taux de cisaillement élevé. En effet, les orientations des agrégats anisotropes formés dans la direction de l'écoulement dépendent de la quantité de cisaillement et de la fraction volumique de la suspension, elles peuvent être observés directement à l'intérieur de la cellule de cisaillement (Figure(1.18)).

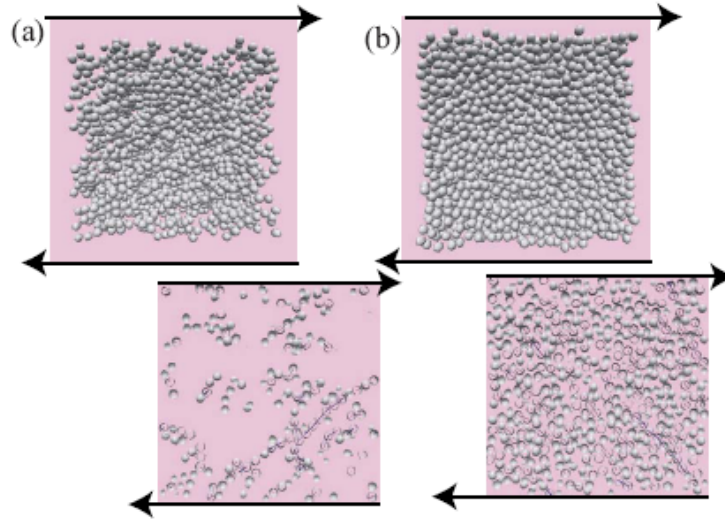


FIGURE 1.18 – Clichés des positions des particules pendant l'écoulement ((a) : $\phi = 20\%$, (b) : $\phi = 50\%$). En bas : seuls les particules appartenant à une tranche dans le plan $(\vec{v}, -\vec{N}_v)$ sont représentées. Les paires de particules au contact entre lesquelles s'exerce une contrainte plus grande qu'un seuil arbitrairement choisi sont reliées par un segment bleu [109].

- À faible déformation et à $\phi = 20\%$, le stockage de la contrainte a lieu entre particules dont le segment centre-à-centre est orienté dans le quadrant d'extension du champ de cisaillement, alors que pour une solution de fraction volumique $\phi = 50\%$, il a lieu essentiellement entre paires de particules orientées dans le quadrant de compression.

Martys et *al*, ont montré qu'à une fraction volumique importante, une contrainte supplémentaire se développe au début de l'écoulement. Cette contrainte est due à l'organisation de contacts entre les particules dans la direction de compression, et non pas par simple rupture du contact entre les particules. L'application de la déformation sur une suspension colloïdale induit une anisotropie de l'orientation des contacts entre les particules. Cette anisotropie est qualitativement différente à faible et à forte fraction volumique. À faible fraction volumique, un excès de contacts se développe, dont l'orientation relative se situe dans le quadrant d'extension de l'écoulement. La contrainte nécessaire pour induire l'écoulement est la contrainte nécessaire pour casser les liaisons, et la contrainte microscopique est stockée dans le quadrant d'extension, ce qui correspond à l'explication standard de l'origine de la contrainte critique. Cependant, à forte fraction volumique, il y a une augmentation des particules dont l'orientation relative se situe dans le quadrant de compression. Un nouveau mécanisme physique joue un rôle important dans la formation de la contrainte critique : c'est l'accumulation de la contrainte dans le quadrant de compression de l'écoulement.

Bibliographie

- [1] E. Guazzelli, Microhydrodynamique, cours, (2003).
- [2] C. W. Macosko. Rheology : Principles, Measurements and Applications. VCH Publishers, Inc, Minneapolis, Vch publishers, Inc edition, (1994).
- [3] R. G. Larson. The structure and rheology of complex fluids. Oxford University Press, New York, (1999).
- [4] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. Annalen der Physik, 19, 289-306, (1906).
- [5] A. Einstein, Berichtigung meiner arbeit : Eine neue bestimmung der Molekuldimension (A new determination of the molecular dimensions), Ann. Phys., 34, 591, (1911).
- [6] H.C. Brinkman, J. Chem. Phys., 20, 571, (1952).
- [7] H. Eilers, Kolloid. Z., 97, 313, (1941).
- [8] H. DE Bruijn, Rec. Trav. Chim., 61, 863, (1942).
- [9] M. Mooney, The viscosity of concentrated suspensions of spherical particles. J. Colloid Interface Sci., 6, 162, (1951).
- [10] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Trans. Soc. Rheol., 3, 137-152, (1959).
- [11] D.G. Thomas, Transport characteristics of suspensions. J. Colloid Sci., 20, 267-277, (1965).
- [12] N.A Frankel, A. Acrivos, On the viscosity of a concentrated suspension of solid particles, Chem. Eng. Sc., 22, 847-853, (1967).
- [13] J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer, Rheology of concentrated suspension. J. Appl. Polym. Sci., 15, 2007-2021, (1971).

-
- [14] D. Quemada., Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheol. Act.*, 16, 82-94, (1977).
- [15] K. Koda, H. Furuse, Extension of Einstein's viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles, *Journal of Bioscience and Bioengineering.*, 102, 524-528, (2006).
- [16] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surfaces forces*. Academic Press Inc, New York, 2nd edition, (1992).
- [17] M. Fermigier. *Hydrodynamique physique*. Polycopié de cours, (2004).
- [18] J. Mewis. Thixotropy - a general review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 6, 1-20, (1979).
- [19] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters. *An introduction to rheology*. Elsevier, (1989).
- [20] E. Pelizzetti. *Fine particles and technology*, vol. 12 of 3. klunwer academic publishers, (1996).
- [21] G Bogush and C. Zukoski. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles trough the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 142, 1-18, (1991).
- [22] P. Coussot, J.L. Grossiord, *Comprendre la Rhéologie, De la circulation du sang à la prise du béton*, EDP Sciences, (2001).
- [23] H.A. Barnes. Shear thickening in suspensions of non agregating solid particles dispersed in Newtonien liquids. *J.Rheol.*, 33, 329, (1989).
- [24] Q. D. Nguyen and D. V. Boger. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu Rev. Fluid Mech.*, 24, 47, (1992).
- [25] H. A. Barnes. The yield stress - a review - or '*πανταρ'* - everything flows ? *J. Newtonian Fluid Mech.*, 81, 133, (1999).
- [26] H. A. Barnes. Thixotropy - a review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70, 1-33, (1997).
- [27] P. C. F. Møller, J. Mewis, and D. Bonn. Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter.*, 2, 274-283, (2006).
- [28] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Avalanche behavior in yield stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 175501, (2002).

-
- [29] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.*, 46, 573, (2002).
- [30] J. C. Baudez and P. Coussot. Abrupt transition from viscoelastic solidlike to liquidlike behavior in jammed materials. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 128302, (2004).
- [31] P. Coussot, N. Roussel, S. Jarny, and H. Chanson. Continuous or catastrophic solid-liquid transition in jammed systems. *Physics of fluids.*, 17, 011704, (2005).
- [32] E. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences/CNRS Éditions, (2001).
- [33] J. F. Brady and J. F. Morris. Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.*, 348, 103, (1997).
- [34] A. J. Liu and S. R. Nagel. Jamming is not just cool anymore. *Nature*, 396, 21, (1998).
- [35] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411, 772, (2001).
- [36] C. G. Robertson and X. Wang. Isoenergetic jamming transition in particle-filled systems. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 075703, (2005).
- [37] J. Mewis. The thixotropic approach of time dependency in rheology. *Les Cahiers de Rhéologie*, XIII(1-2) :2-9, (1994).
- [38] D. C-H. Cheng. Yield stress : a time dependant property and how to measure it. *Rheologica Acta*, 25, 542, (1986).
- [39] Y. E. Pivinskii. Rheology in the technology of ceramics and refractories. 3 thixotropy and classification of thixotropic systems. *Refractories and Industrial Ceramics*, 37, 15-20, (1996).
- [40] H. A. Barnes. Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70, 1-33, (1997).
- [41] C. Baravian. Comportement viscoélastique non linéaire et thixotrope de fluides complexes : Etude expérimentale et modélisation. PhD thesis, Université Denis Diderot, (1996).
- [42] K. Nakaishi and R. Yasutomi. Rheological study on thixotropic flow : effect of time scale on flow types measurements. *Applied Clay Science*, 9, 71-79, (1994).

-
- [43] R. Hoffman, Explanations for the cause of shear thickening in concentrated suspensions. *Journal of Rheology* 42, 111-123, (1998).
- [44] A.B. Metzner and M. Whitlock. Flow behaviour of concentrated (dilatant) suspensions. *Trans. Soc. Rheol.*, 2, 239, (1958).
- [45] H.M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, K. Hahn, E. Hadicke, R. Hingmann, F. Schmidt, and P. Lindner, Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear-induced particle structures of concentrated polymer dispersions," *J. Rheol.* 36, 743-787, (1992).
- [46] H.M. Laun, R. Bung, and F. Schmidt, "Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions passively viscosity switching fluids !," *J. Rheol.*, 35, 999-1034, (1991).
- [47] W.H. Boersma, P.J.M. Baets, J. Laven, and H.N. Stein, "Time-dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening suspensions," *J. Rheol.*, 35, 1093-1120, (1991).
- [48] W.H. Boersma, J. Laven, and H.N. Stein, "Viscoelastic properties of concentrated shear-thickening dispersions," *J. Coll. Int. Sci.*, 149, 10-22, (1992).
- [49] P. D'Haene, J. Mewis, and G.G. Fuller, "Scattering dichroism measurements of flow-induced structure of a shear thickening suspension," *J. Coll. Int. Sci.*, 156, 350-358, (1993).
- [50] M.K. Chow, and C.F. Zukoski, "Gap size and shear history dependencies in shear thickening of a suspension ordered at rest," *J. Rheol.*, 31, 193-216, (1995).
- [51] M.C. Roco, editor, *Particulate Two-Phase Flow* Butterworth-Heinemann, City, (1993).
- [52] R.L. Hoffman, "Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions ii. theory and experimental tests," *J. Chem. Phys.*, 46, 491-506, (1974).
- [53] W.H. Boersma, J. Laven, and H.N. Stein, "Shear thickening dilatancy in concentrated suspensions," *AIChE J.* 36, 321-332, (1990).
- [54] J.W. Bender, and N.J. Wagner, "Structure and rheology relations in colloidal suspensions : Shear thinning and shear thickening properties of dense suspensions," *First International Particle Technology Forum Proceedings*, edited by M. Roco National Science Foundation, Denver, CO, (1994).

- [55] W. Loose, and S. Hess, "Rheology of dense model fluids via nonequilibrium molecular dynamics : Shear thinning and ordering transition," *Rheol. Acta.*, 28, 91-101, (1989).
- [56] R. Cook, and G. Wilemski, "Packing constraints and number dependence in simulations of sheared colloidal suspensions," *J. Phys. Chem.*, 96, 4023-4027, (1992).
- [57] S.R. Rastogi, and N.J. Wagner, "Massively parallel nonequilibrium Brownian dynamics simulations for complex fluids : The rheology of Brownian suspensions," *Comp. Chem. Eng.*, 19, 693-718, (1995).
- [58] T. Phung, and J.F. Brady, "Microstructured fluids : Structure, diffusion and rheology of colloidal dispersions," in *Slow Dynamics in Condensed Matter*, edited by K. Kawasaki, M. Tokuyama, and T. Kawakatsu AIP, Woodbury, NY., 256, 391, (1992).
- [59] C. Ancey and P. Coussot. Transition frictionnelle/visqueuse pour une suspension granulaire. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 327(Serie II b), (1999).
- [60] J. Bender and N. J. Wagner. Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions. *J. Rheol.*, 40, 5, (1996).
- [61] M. C. Newstein, H. Wang, and N. P. Balsara. Microstructural changes in a colloidal liquid in the shear thinning and shear thickening regimes. *J. Chem. Phys.*, 111, 10, (1999).
- [62] E. Bertrand, T. Bibette, V. Schmitt From shear thickening to shear induced jamming. *Phys Rev E*, 66, 060401, (2002).
- [63] B.J. Ackerson, J. B. Hayter, N. A. Clark, and L. Cotter, "Neutron Scattering from Charge Stabilized Suspensions Undergoing Shear," *J. Chem. Phys.* 84, 2344-2349, (1986).
- [64] S. Ashdown, I. Markovic, R. H. Ottewill, P. Lindner, R. C. Oberthier, and A. R. Rennie, "Small-Angle Neutron-Scattering Studies on Ordered Polymer Colloidal Dispersions," *Langmuir.*, 6, 303-307, (1990).
- [65] M. K. Chow and C. F. Zobowski. Nonequilibrium behavior of dense suspensions of uniform particles : volume fraction and size dependence of rheology and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 1, 39, (1995).
- [66] B. J. Maranzano and N. J. Wagner. Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *J. Chem. Phys.*, 22, 117, (2002).

-
- [67] J.W. Bender, and N.J. Wagner, "Optical measurements of the contributions of colloidal forces to the rheology of concentrated suspensions," *J. Coll. Int. Sci.*, 172, 171-184, (1995).
- [68] W. J. Frith, P. d'Haene, R. Buscall, and J. Mewis, *J. Rheol.*, 40, 531, (1996).
- [69] JR. Melrose, RC. Ball. *J.Rheol.*, 48, 937-960, (2004).
- [70] H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, O. Hess, W. Loose, K. Hahn, E. Haedicke, R. Hingmann, F. Schmidt, and P. Lindner. Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow. *J. Rheol.*, 5, 36, (1997).
- [71] V. T. O'Brien and M. E. Mackay. Stress components and shear thickening of concentrated hard sphere suspensions. *Langmuir*, 16, 7931, (2000).
- [72] R. Fall, Melrose, J., And Ball, R. Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows. *Phys Rev E.*, 55, 7203-7211, (1997).
- [73] J. F. Brady and J. F. Morris. Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.*, 348, 103, (1997).
- [74] F. Parsi, , And Gadala-Maria, F. Fore-and-aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres. *J. Rheol.*, 31, 725, (1987).
- [75] J. Brady, And Bossis, G. The rheology of concentrated suspensions in simple shear by numerical simulations. *Journal of Fluid Mechanics* 155, 105, (1985).
- [76] J. F. Brady and G. Bossis. Stokesian dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 20, 111, (1988).
- [77] J. R. Melrose, J. H. Van Vliet, and R. C. Ball. Continuous shear thickening and colloid surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 4660, (1996).
- [78] J. F. Brady. Model hard-sphere dispersions : statistical mechanical theory, simulations, and experiments. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1, 472, (1996).
- [79] G. Bossis, and J.F. Brady, "The rheology of Brownian suspensions," *J. Chem. Phys.* 91, 1866-1874, (1989).
- [80] T. Phung, and J.F. Brady, "Microstructured fluids : Structure, diffusion and rheology of colloidal dispersions," in *Slow Dynamics in Condensed Matter*, edited by K. Kawasaki, M. Tokuyama, and T. Kawakatsu AIP, Woodbury, NY., 256, 391, (1992).

-
- [81] J. F. Brady and J. F. Morris. Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.*, 348, 103, (1997).
- [82] R. S. Farr, J. R. Melrose, and R. C. Ball. Kinetic theory of jamming in hard sphere start-up flows. *Phys. Rev. E.*, 55, 7203, (1997).
- [83] J. Bergenholtz, J. F. Brady, and M. Vicic. The non-Newtonian rheology of dilute colloidal suspensions. *J. Fluid Mech.*, 456, 239, (2002).
- [84] J.R. Melrose and R.C. Ball, XIIIth International Congress of Rheology, 2, 421, (2000).
- [85] B. J. Maranzano and N. J. Wagner, The effect of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions. *Journal of Chemical Physics* 114, 10514-10527, (2001).
- [86] B. J. Maranzano and N. J. Wagner, *J. Rheol.* 45, 1205, (2001).
- [87] N. Martys, D. Lootens, W. George and P. Hébraud. *PRE.*, 80, 1539-3755, (2009).

Chapitre 2

Organisation de la contrainte dans les suspensions concentrées : simulations numériques

Sommaire

2.1	Présentation du système	50
2.2	La méthode Dynamique de Particules Dissipatives(DPD)	51
2.2.1	Description de la technique	51
2.2.2	Description des forces mises en jeu	53
2.2.3	DPD de particules sous écoulement	54
2.3	Calcul des fonctions de corrélation	56
2.3.1	Construction des champs	56
2.3.2	Calcul des corrélations	59
2.4	Résultats	60
2.4.1	Corrélation des positions	60
2.4.2	Corrélation de contacts	65
2.4.3	Corrélation des contraintes	69

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la contrainte inter-particulaire entre les particules les plus proches domine la rhéologie. Nous présentons dans ce chapitre une étude numérique du champ de contrainte entre les particules. Nous

montrons que le calcul des corrélations spatiales du champ de contrainte interparticulaire permet de mettre en évidence une forte anisotropie de ce champ. Nous comparons ainsi les corrélations spatiales de trois champs :

- 1- le champ de corrélation de positions, qui est directement relié à la fonction de distribution de paires
- 2- le champ de corrélation des contacts entre particules
- 3- le champ de corrélation des contraintes entre particules au contact

Dans une première partie, nous présentons notre système, puis nous décrivons la technique de simulation utilisée, la Dynamique de Particules Dissipatives (DPD). Nous présentons enfin les calculs des corrélations et les analysons.

2.1 Présentation du système

Nous avons simulé une suspension de particules dures, dont les interactions sont celles d'une suspension de particules d'alumine de 100 nm de diamètre dans de l'eau. Ces particules sont attractives et la suspension possède une contrainte seuil [1,2,3,4]. Il ne s'agit pas d'une suspension de sphères dures. Le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales présente un minimum de $25k_B T$ à 6 nm entre les surfaces des particules. Nous avons simulé le mouvement de 9616 particules aux fractions volumiques $\phi = 40\%$ et $\phi = 50\%$, et aux taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$, $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$. Les valeurs de déformations varient de 0 à 4. Le taux de déformation a été choisi de sorte que les interactions entre les particules restent importantes, et que le système ne soit pas dominé seulement par des interactions hydrodynamiques. En effet, un nombre sans dimension peut être construit, $6\pi\eta r^2 \dot{\gamma} / F_{max}$, où r est le rayon de la particule et F_{max} est la force maximale des interactions colloïdales, correspondant à un minimum primaire du potentiel d'interaction, sa valeur est $4,4 \cdot 10^{-3}$ à $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$ et $4,4 \cdot 10^{-2}$ à $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$.

2.2 La méthode Dynamique de Particules Dissipatives(DPD)

La simulation de l'écoulement des systèmes colloïdaux en suspension à forte fraction volumique se révèle délicate en raison du nombre important des particules ainsi que de la large distribution de temps caractéristiques impliqués dans les processus dynamiques. Les méthodes de simulation adoptées pour l'étude de ces systèmes doivent donc être adaptées aux problématiques abordées et il convient d'en connaître les limites. La simulation par Dynamique Moléculaire, qui suit le comportement des atomes qui composent chaque particule colloïdale, dans des conditions expérimentales convenables (de milliseconde à plusieurs secondes) serait trop compliquée pour les systèmes qui nous intéressent. Pour cette raison, les suspensions colloïdales sont souvent traitées en utilisant des méthodes de moyennage local (Coarse-grain)[5,6,7]. Ici, nous utilisons la technique de Dynamique Dissipative de Particules (DPD), qui peut être vue comme une approche Lagrangienne de l'équation de Navier-Stokes, appliquée à des particules fictives, dites particules DPD constituées d'un grand nombre d'atomes [8].

2.2.1 Description de la technique

Équations du mouvement

La méthode de la DPD a été introduite par Hoogerbrugge et Koelman pour simuler de manière efficace le comportement hydrodynamique de systèmes fluides [6]. Conceptuellement, la DPD est une combinaison des techniques de dynamique moléculaire (MD) et de dynamique brownienne. Elle repose sur une intégration des équations du mouvement des particules du système, soumises à un ensemble de forces spécifiques (Figure (2.1)).

Les entités dont on simule les trajectoires en DPD ne sont plus des particules microscopiques, mais de nouvelles particules fictives, dites particules DPD, constituées d'un grand nombre de molécules.

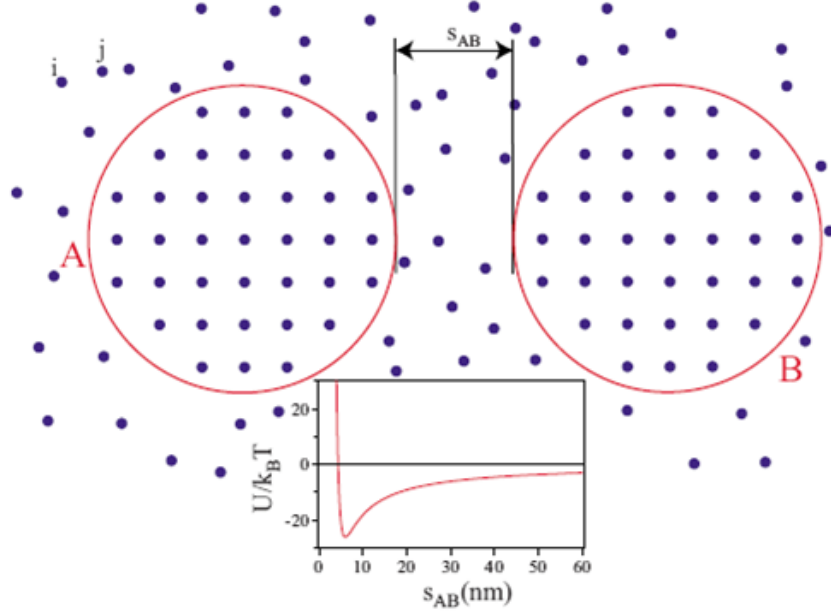


FIGURE 2.1 – Construction de la suspension colloïdale à partir des particules DPD(disques bleus). Dans la phase continue, les particules DPD obéissent aux équations de Navier-Stokes. Dans la phase dispersée supposée solide, elles sont rigidement liées entre elles.

La méthode de la DPD est construite de sorte qu'à la fois le nombre de particules DPD et la quantité de mouvement totale soient conservés. On peut donc écrire des équations de transport pour ces deux quantités. Les interactions entre les particules DPD sont régies par un ensemble de trois forces : conservative, dissipative et aléatoire. Les équations du mouvement prennent la forme suivante :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \tag{2.1}$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum_{i \neq j} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (2.2)$$

avec \vec{F}_{ij}^C est la force conservative exercée par la particule DPD j sur la particule DPD i, \vec{F}_{ij}^D représente la partie dissipative et \vec{F}_{ij}^R représente la partie aléatoire.

2.2.2 Description des forces mises en jeu

2.2.2.1 Forces conservatives

La force conservative est une force radiale répulsive qui diminue linéairement avec la distance centre-à-centre entre deux particules DPD i et j. La nature des forces conservatives utilisées est la principale caractéristique de la DPD. Si l'on veut être en mesure d'accroître le pas de temps de manière significative, il ne faut pas choisir des forces trop répulsives à courte distance, comme la partie répulsive en $\frac{1}{r^{12}}$ du potentiel de Lennard-Jones [9]. Les forces utilisées sont alors de nature empirique ; leur forme doit cependant rendre compte de la structure de la matière à l'échelle mésoscopique. Dans le cas des fluides simples, on utilise souvent la forme fonctionnelle ci-dessous [10,11] :

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \vec{e}_{ij} \quad (2.3)$$

avec $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ la distance entre les particules DPD i et j. On introduit ici un rayon de coupure r_c tel que pour $r > r_c$, $F_{ij} = 0$. Le terme de coupure impose donc une portée finie aux interactions conservatives et l'amplitude a_{ij} doit être choisie suffisamment petite pour que l'augmentation du pas d'intégration, par rapport aux valeurs communément utilisées en MD, soit possible.

2.2.2.2 Forces dissipatives et aléatoires

La force dissipative est proportionnelle à la différence de la vitesse entre deux particules DPD i et j : $v_i - v_j$, et fait ralentir leur mouvement relatif en produisant un

effet visqueux [12]. La force aléatoire est ajoutée pour contrôler la température du système. La combinaison des forces dissipatives et aléatoires forme le thermostat du système : la force dissipative "refroidit" le système tandis que la force aléatoire le "réchauffe" en réinjectant de l'énergie. La formulation de ces forces doit respecter deux principes : l'invariance galiléenne d'une part, et l'isotropie d'autre part. L'invariance galiléenne requiert que les forces ne dépendent que de variables relatives, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$. L'isotropie impose aux forces de se transformer comme des vecteurs sous l'effet d'une rotation. La force dissipative doit de plus varier linéairement en fonction de la quantité de mouvement et la force aléatoire en être indépendante.

2.2.3 DPD de particules sous écoulement

Pour décrire l'écoulement de la suspension, on la suppose placée dans une géométrie Couette, et l'on utilise les conditions aux limites de Lees-Edwards [13,14,15,16,17,18].

On définit une boîte centrale qui contient un certain nombre de particules. La boîte de la simulation est alors dupliquée et translattée avec un vecteur de translation dans la direction de l'écoulement (Figure (2.2)).

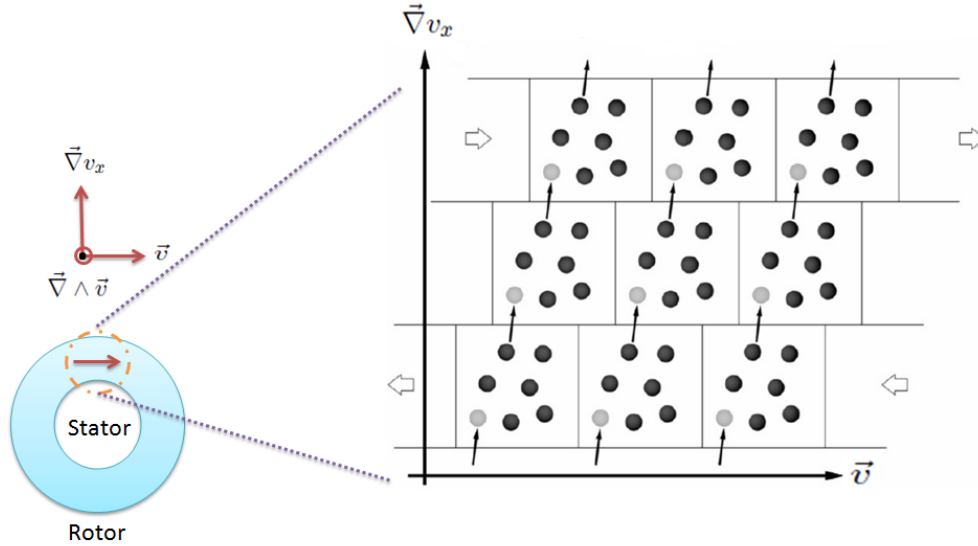


FIGURE 2.2 – Représentation des conditions périodiques de Lees-Edwards

Une particule de la boîte de simulation n'interagit donc pas seulement avec ses voisines appartenant à la boîte de simulation mais aussi avec leurs images dans les boîtes dupliquées. L'utilisation de conditions périodiques de type Lees-Edwards est un moyen de simuler un écoulement de Couette. Au cours de la simulation les particules ressentent les forces provenant des interactions avec les particules de la boîte de simulation, mais également celles provenant des interactions avec les particules situées dans les boîtes répliquées. Le flux peut ainsi être imposé en contrôlant le réseau formé par les boîtes images. Le mouvement des boîtes définira ainsi le taux de cisaillement :

$$\gamma = \frac{\partial u_x}{\partial y} \tag{2.4}$$

où u_x exprime le déplacement des boîtes les unes par rapport aux autres. Si une particule sort de la boîte de simulation vers les y négatifs, elle est remplacée par son image de coordonnées :

$$\vec{r}_i = (\vec{r}_i + \vec{e}_x \dot{\gamma} Lt) \quad (2.5)$$

Si une particule sort de la boîte de simulation vers les y négatifs, elle est remplacée par son image de coordonnées :

$$\vec{r}_i = (\vec{r}_i - \vec{e}_x \dot{\gamma} Lt) \quad (2.6)$$

2.3 Calcul des fonctions de corrélation

2.3.1 Construction des champs

2.3.1.1 Identification des contacts

Dans un premier temps, il nous faut identifier les particules au contact. Deux particules sont dites au contact si la distance entre leurs centres est inférieure à $2R + \varepsilon$, où R est le rayon d'une particule. On détermine ε à partir du calcul de la fonction de distribution de paire au repos [19].

On observe que celle-ci présente un maximum en $r = 0$ (Figure (2.3)), dont la largeur ε est très faible. On obtient $\varepsilon = 0.05R$. Nous prenons dans la suite cette définition de ε .

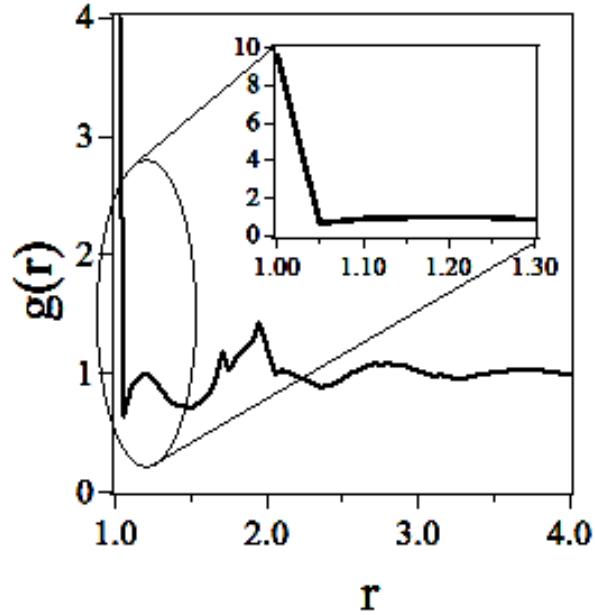


FIGURE 2.3 – (a) Évaluation de la fonction de distribution de paire en fonction de r à $\phi = 50\%$. A l'intérieur : la fonction de distribution de paire pour les particules qui sont plus proches au contact.

2.3.1.2 Construction des particules duales

Une fois les contacts identifiés, nous plaçons autour de chacun d'eux une particule sphérique, dite duale. Cet espace dual des particules est choisi de manière

à mettre en évidence le rôle de la contrainte inter-colloïdale et permet de calculer la corrélation des contacts ou de la contrainte. Le rayon de ces particules est choisi égal au rayon des particules simulées. En effet, notre but est de décrire la propagation de la contrainte dans la suspension. Or, la plus petite distance de propagation est la dimension d'une particule réelle. Il nous a semblé raisonnable de choisir cette taille comme diamètre des particules duales. Ce choix met en évidence la continuité de la contrainte (deux points de contact diamétralement opposés conduisent à deux particules duales en contact) sans moyennner la continuité de la structure (comme le ferait un plus grand rayon). L'une des conséquences de ce choix est que les particules duales peuvent se recouvrir (Figure (2.4)).

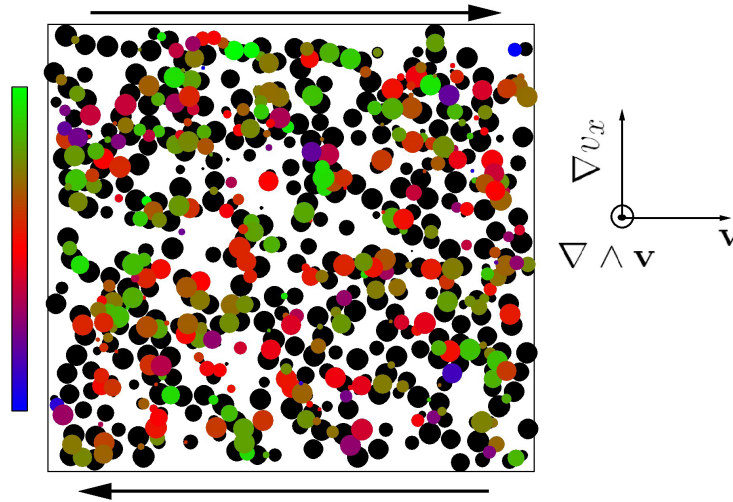


FIGURE 2.4 – Illustration de la construction du champ de contrainte. Seules sont représentées les particules dans une tranche de la suspension d'épaisseur égale à un diamètre particulaire. Les particules réelles sont représentées en noir et leur taille est égale à la taille du disque d'intersection entre elles-mêmes et le centre de la tranche choisie. De même, sont représentées en couleur les particules duales. La couleur est utilisée pour coder la valeur de la contrainte tangentielle (échelle de gauche).

Chaque particule duale est alors affectée d'un poids :

- 1 : si les particules duales décrivent le champ de contact.
- σ_{xy} : si elles décrivent le champ de contrainte (Figure (2.5)).

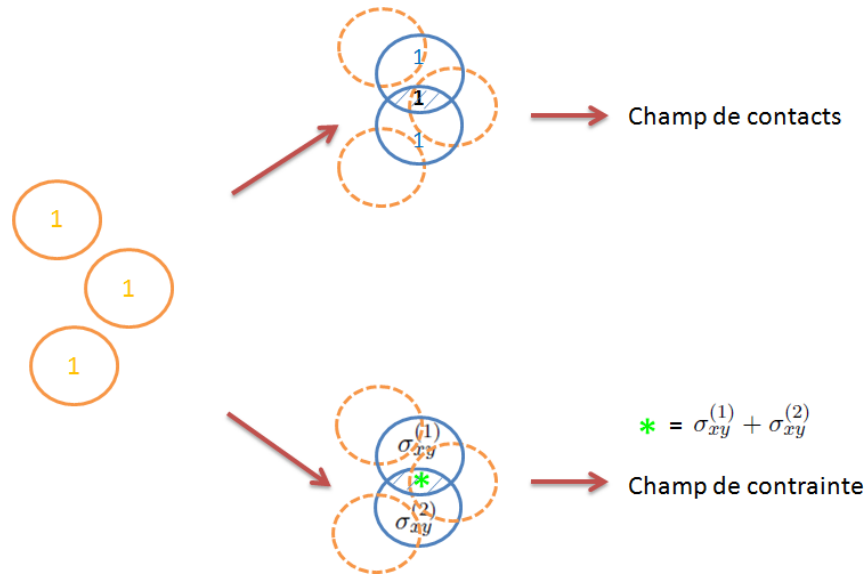


FIGURE 2.5 – Schéma de la construction des champs duaux de contact et de contrainte.

En cas de recouvrement, le champ de contact reste égal à 1, mais le champ de contrainte est égal à la somme des contraintes aux contacts qui se recouvrent. Ce choix est arbitraire, mais nous avons aussi choisi d'affecter au recouvrement la valeur maximale de deux contraintes en jeu, et les résultats que nous présentons dans la suite ne sont qualitativement pas changés par ce choix.

2.3.2 Calcul des corrélations

Les champs de contact $C(\vec{r})$, de contrainte $\sigma_{xy}(\vec{r})$, et de position des particules $\rho(\vec{r})$ ayant ainsi été définis, nous pouvons calculer leur corrélation spatiale. Pour ce faire, nous définissons :

$$C_f(\vec{u}) = \frac{\langle f(\vec{r})f(\vec{r} + \vec{u}) \rangle_{\vec{r}}}{\langle f(\vec{r}) \rangle_{\vec{r}}^2} \quad (2.7)$$

où f est le champ considéré.

Dans un premier temps, nous réalisons une discrétisation spatiale. Notre système est divisé en $200 \times 200 \times 200$ mailles, soit 8.10^6 mailles. Chaque particule occupe environ 400 mailles soit un rayon de 6 mailles. La valeur du champ est identique sur ces 400 mailles, et vaut soit 1 (pour les champs de position et de contact), soit σ_{xy} au contact (pour le champ de contrainte). Puis, nous calculons la corrélation spatiale du champ considéré en utilisant :

$$C_f(\vec{u}_{i,j,k}) = \frac{\langle f(\vec{r}_{i_0,j_0,k_0})f(\vec{r}_{i_0,j_0,k_0} + \vec{u}_{i,j,k}) \rangle_{i_0,j_0,k_0}}{\langle f(\vec{r}_{i_0,j_0,k_0}) \rangle_{i_0,j_0,k_0}^2} \quad (2.8)$$

où les mailles sont repérées par \vec{r}_{i_0,j_0,k_0} , et le vecteur de translation par $\vec{u}_{i,j,k}$. Comme les conditions aux limites de la simulation DPD ne sont pas de simples conditions aux limites périodiques, mais des conditions de Lees-Edwards, nous ne pouvons pas calculer la transformée de Fourier du champ considéré, en utilisant les algorithmes rapides existants, puis appliquer le théorème de Wiener-Khintchine pour calculer le champ de corrélation. Nous devons donc calculer explicitement la corrélation spatiale en utilisant de nouveau les conditions aux limites de Lees-Edwards lorsque le vecteur $\vec{r} + \vec{u}$ représente un point extérieur à la boîte de simulation. Nous avons écrit un code parallèle permettant d'effectuer cette tâche. Avec 16 noeuds de 8 processeurs, le calcul du volume de corrélation, pour un champ donné, lorsque le vecteur de translation \vec{u} prend toutes les valeurs possibles à l'intérieur du cube initial, prend environ 1h.

2.4 Résultats

2.4.1 Corrélation des positions

Le calcul du champ de positions des particules montre une isotropie remarquable et un ordre liquide des particules avec la présence d'anneaux circulaires

dont l'intensité s'atténue lorsque la distance au centre augmente [20]. Les figures (2.6 et 2.7) montrent les résultats de la corrélation des positions à $\phi = 40\%$ et $\phi = 50\%$ respectivement, à différentes valeurs de la déformation : $\gamma = 0,01$, $\gamma = 0,4$ et $\gamma = 0,99$ et à faible vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$.

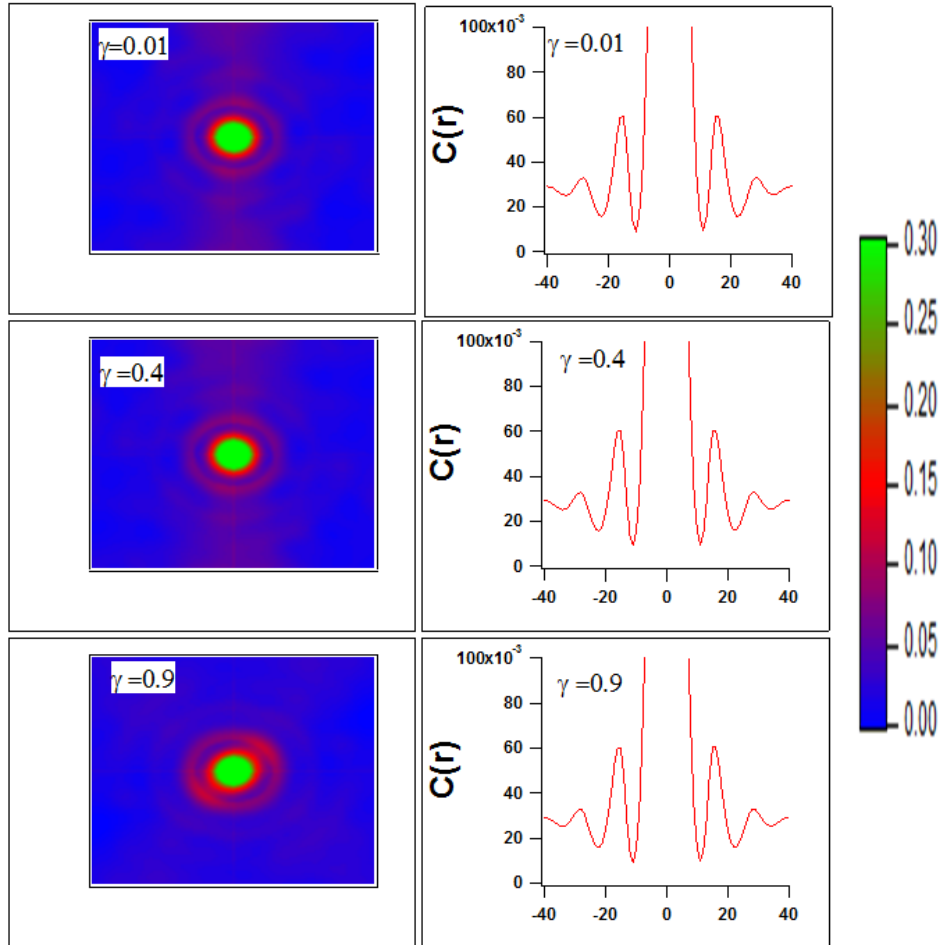


FIGURE 2.6 – Résultats de corrélation de champ des positions des particules à $\phi = 40\%$, à différentes déformations, et à faible vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$.

La fonction de corrélation spatiale $C(r)$ de chaque figure présente cette isotropie pour toutes les valeurs de la déformation.

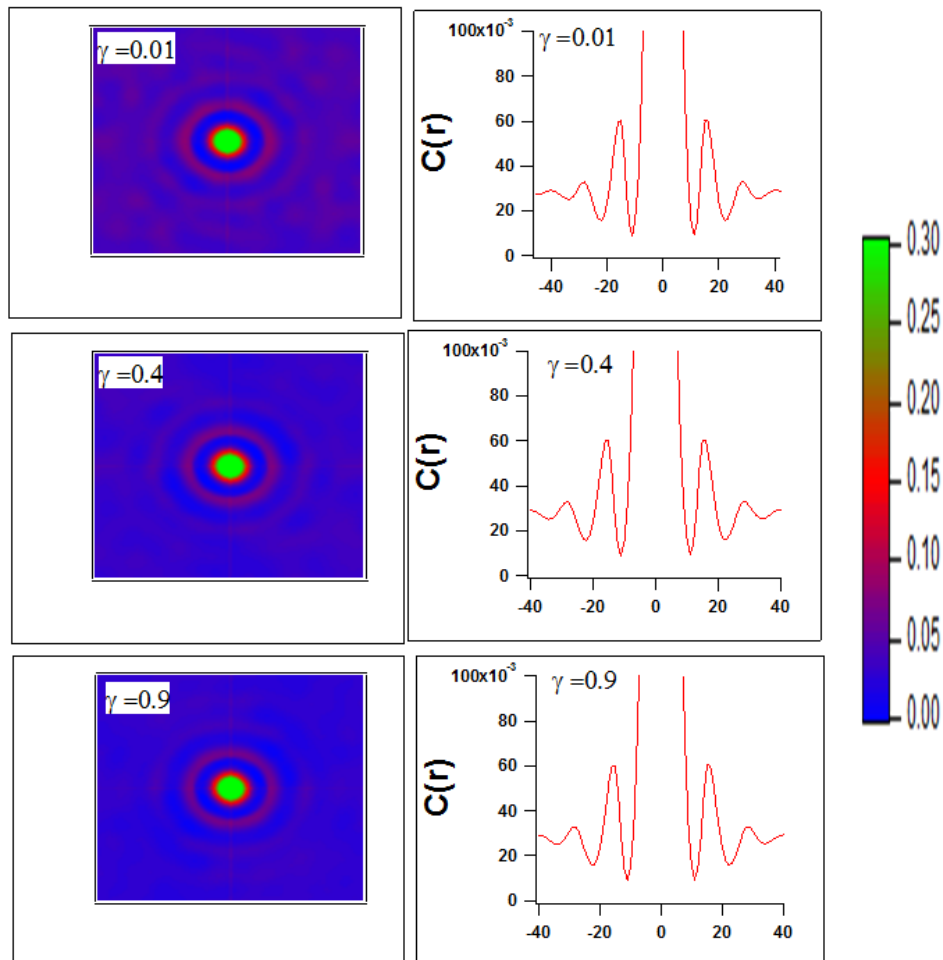


FIGURE 2.7 – Résultats de corrélation de champ des positions des particules à $\phi = 50\%$, à différentes déformations, et à faible vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$.

Cette étude de corrélation de positions des particules a été complétée à forte vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$, à fraction volumique $\phi = 50\%$, et à différentes déformations allant de $\gamma = 0,01$ jusqu'à $\gamma = 0,99$ dans toutes les directions de l'espace (Figures (2.8 et 2.9)).

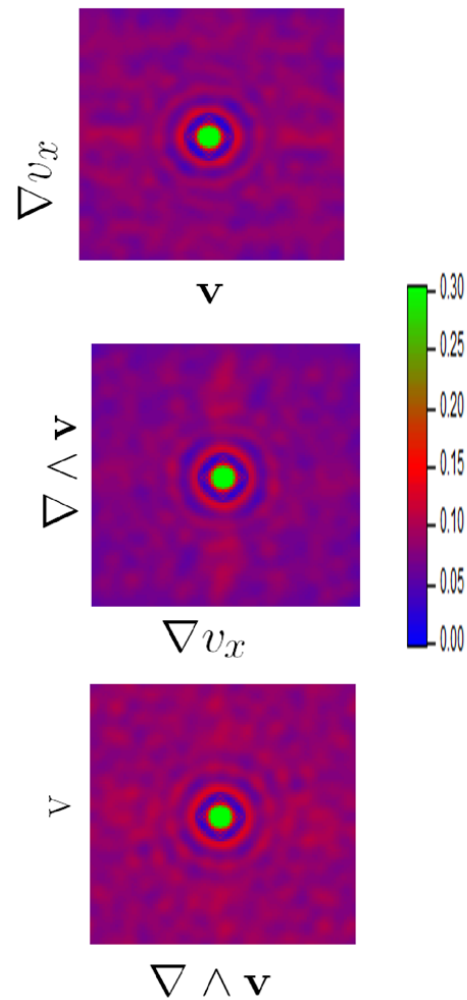


FIGURE 2.8 – Corrélation des positions des particules à $\phi = 50\%$ et à forte vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$ pour une déformation $\gamma = 0,01$ dans chacun des plans principaux.

Les résultats obtenus montrent toujours une organisation liquide de particules, sans anisotropie remarquable.

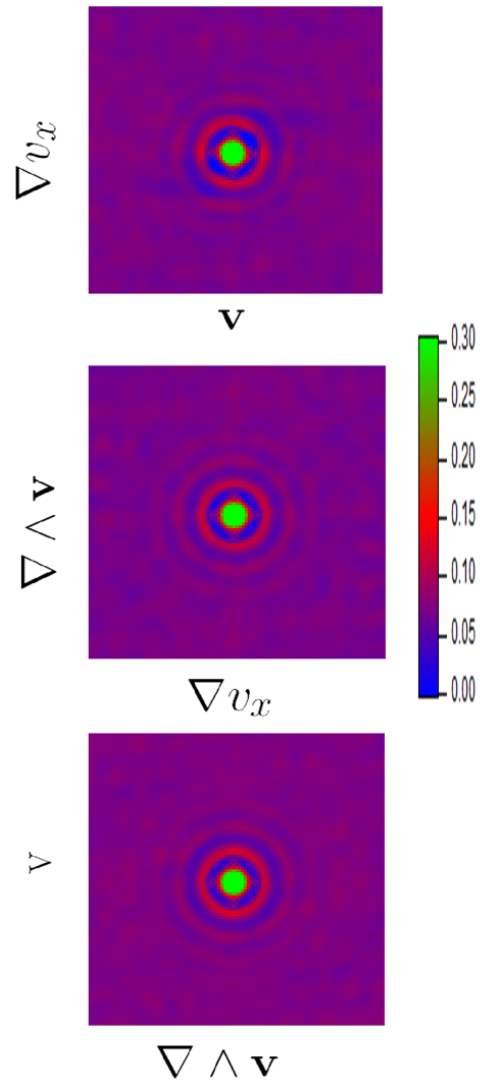


FIGURE 2.9 – Corrélation des positions des particules à $\phi = 50\%$ et à forte vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$ pour une déformation $\gamma = 0,09$ dans chacun des plans principaux.

2.4.2 Corrélation de contacts

Les figures (2.10 et 2.11) montrent les résultats de la corrélation des contacts entre les particules à $\phi = 40\%$ et $\phi = 50\%$ respectivement, à différentes déformations et à la plus petite vitesse de cisaillement étudiée.

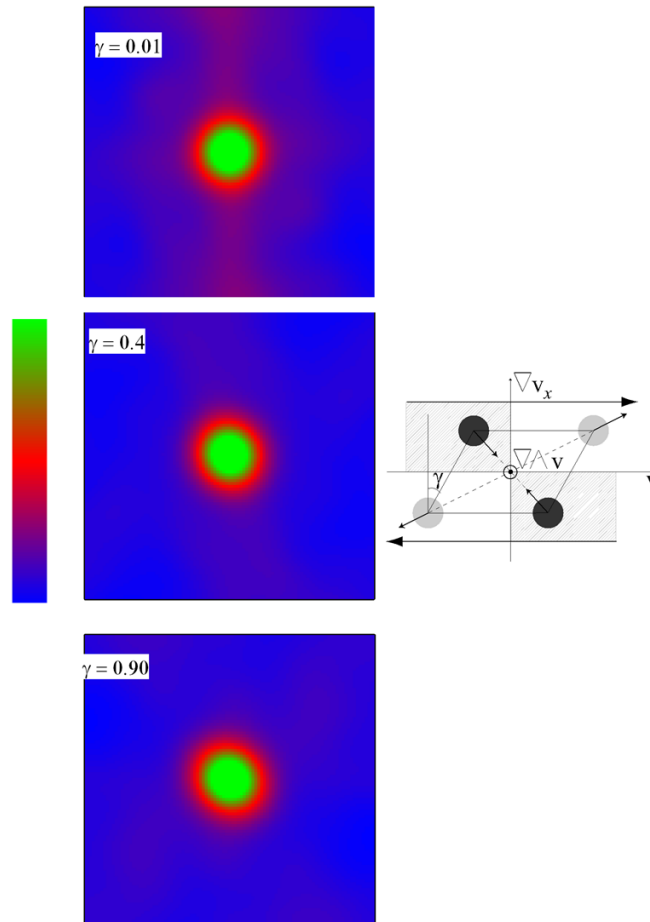


FIGURE 2.10 – Résultats de corrélation de champ des contacts entre les particules à $\phi = 40\%$, à différentes déformations, et à faible vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$ dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}_{v_x})$. À droite l'orientation du cisaillement est précisée. Les particules noires (dans les cadrans hachurés) sont soumises à une compression alors que les particules grises sont soumises à une extension.

Pour ces deux fractions volumiques, l'anisotropie du champ de contact est faible.

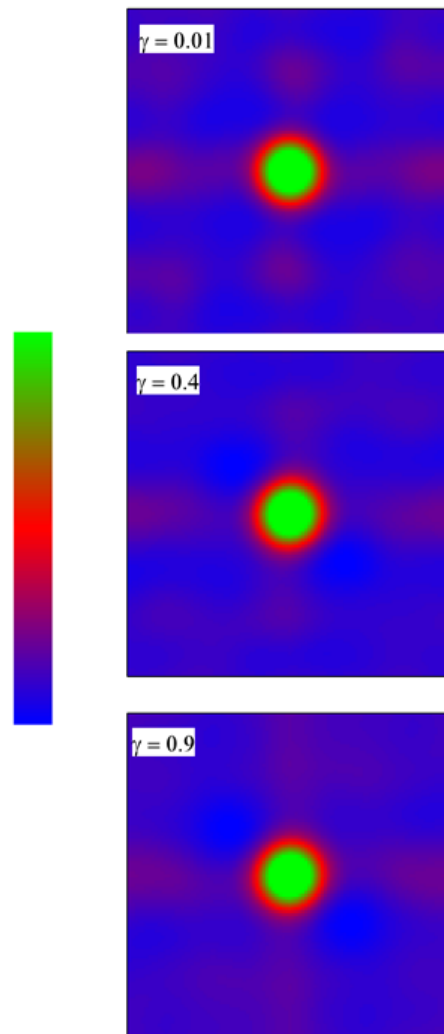


FIGURE 2.11 – Résultats de corrélation de champ des contacts entre les particules à $\phi = 50\%$, à différentes déformations, et à faible vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$ dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}_{v_x})$.

À $\phi = 40\%$, le maximum de corrélation, centré autour de l'origine, présente une légère dissymétrie. L'extension de la corrélation est légèrement plus grande dans la direction de la compression que dans la direction de l'extension. Le rapport du petit au grand axe de l'ellipse définie par une section de la surface de corrélation près de la zone centrale vaut 0,93 (Figure (2.10)).

À $\phi = 50\%$, la légère anisotropie est différente. Nous ne voyons plus un excès de corrélation des contacts le long de l'axe de compression, mais au contraire une anti-corrélation des contacts le long de cet axe, alors que des corrélations de plus longue portée sont observées parallèlement à \vec{v} (Figure (2.11)).

À plus forte vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$), cette augmentation du nombre de contacts dans une direction proche de la vitesse de l'écoulement devient plus évidente. La direction de corrélation maximale est cependant inclinée d'environ 5° par rapport à la direction de l'écoulement (Figure (2.12)).

Ces premiers résultats montrent que, si l'idée que des hydroclusters se forment et s'orientent dans la direction de la compression du champ de l'écoulement est plausible à $\phi = 40\%$, nous voyons une organisation différente à plus forte fraction volumique et aucune corrélation n'est observée dans la direction de la compression.

Cependant, l'anisotropie est faiblement marquée. Pour mieux la mettre en évidence, nous nous intéressons donc maintenant au champ de contrainte entre les particules.

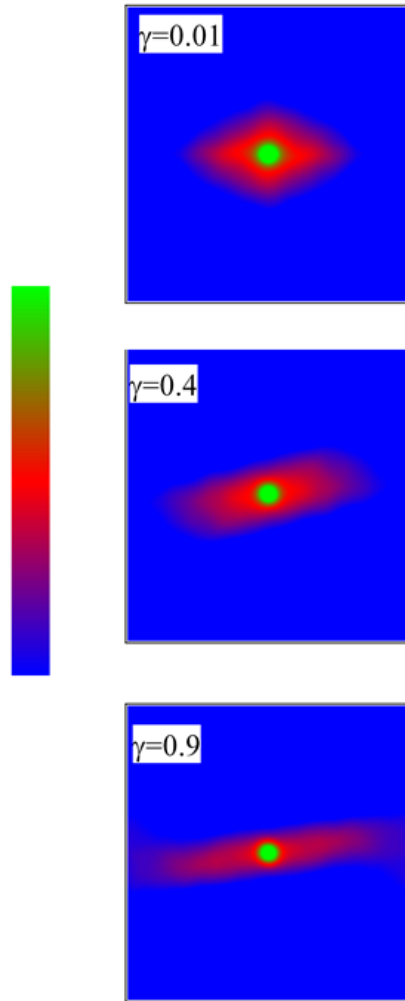


FIGURE 2.12 – Résultats de corrélation de champ des contacts entre les particules à $\phi = 50\%$, et à forte vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$ dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}_{v_x})$.

2.4.3 Corrélation des contraintes

L'étude de la corrélation de contrainte à $\phi = 50\%$ et $\dot{\gamma} = 2100s^{-1}$ montre une anisotropie remarquable après une faible valeur de déformation dans toutes les directions de l'espace (Figures (2.13 et 2.14)).

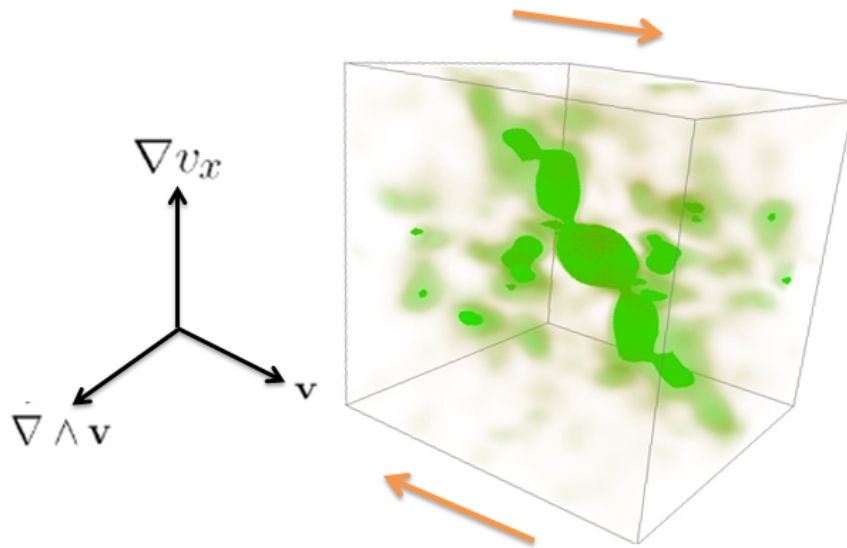


FIGURE 2.13 – Représentation en 3D de la surface de corrélation de contrainte après une faible valeur de déformation $\gamma = 0,067$.

Ces figures montrent que la corrélation de la contrainte possède plusieurs caractéristiques remarquables :

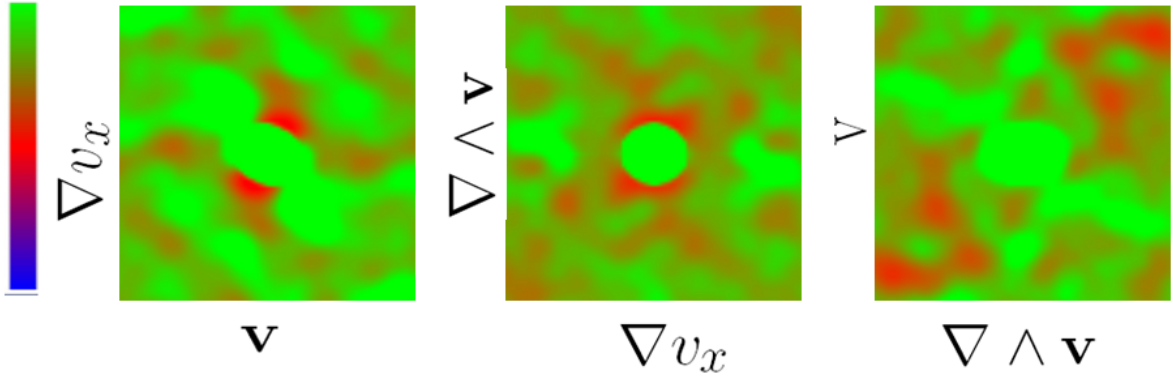


FIGURE 2.14 – Champ de corrélation des contraintes tangentielles après une faible valeur de déformation $\gamma = 0,067$. Les résultats du champ de corrélation le long de chaque plan $(v, \nabla v_x)$ colonne (a), $(\nabla v_x, \nabla \wedge v)$ colonne (b) et $(\nabla \wedge v, v)$ colonne (c) sont données.

- Elle est principalement orientée dans la direction de compression du cisaillement.

- Elle possède une grande longueur de corrélation (plus grande que la taille des particules) dans toutes les directions spatiales.

La première observation est en accord avec une étude avec un système simulé au début de l'écoulement [21], où il a été vu qu'à faible vitesse de déformation et dans une suspension concentrée, la contrainte nécessaire pour l'écoulement de la suspension est stockée dans les contacts inter-particulaires orientés le long de la compression.

Puis, sous écoulement et avec l'augmentation de la valeur de déformation, on observe que l'excès de la corrélation dans le quadrant de compression est perdu et une anti-corrélation de la contrainte est observée dans la direction ∇v_x , à une distance $2r$ (Figure 2.15, image(b)).

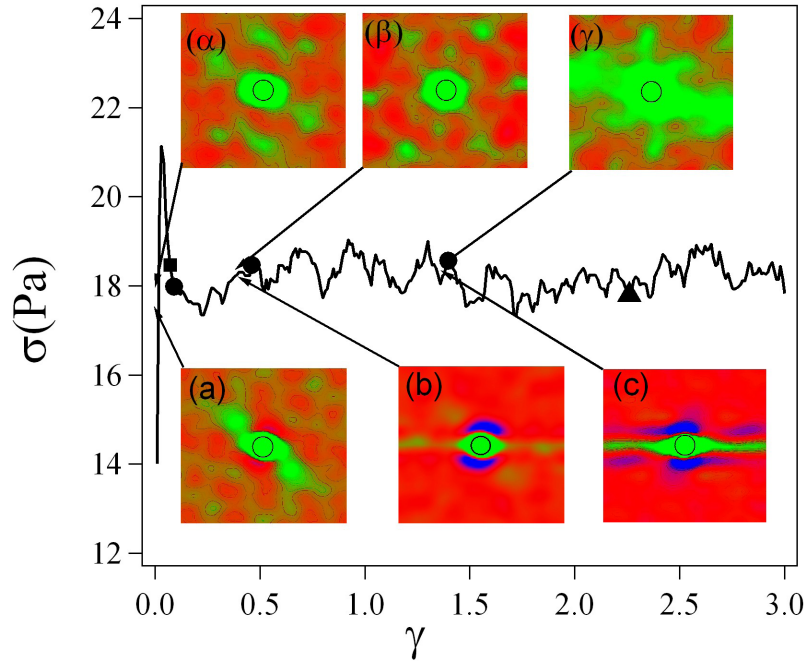


FIGURE 2.15 – Variation de la contrainte tangentielle macroscopique en fonction de la valeur de déformation. Les surfaces de corrélation de la contrainte le long du plan $(\nabla \wedge v, v)$ (image haut) et le long du plan $(v, \nabla v_x)$ (image bas) sont représentées, pour trois valeurs de déformation différentes : $\gamma = 0,09$, $\gamma = 0,46$ et $\gamma = 2,26$.

L'anti-corrélation observée se développe progressivement pour arriver à un régime stationnaire dans lequel la corrélation de la contrainte est largement anisotrope, et la plupart de la corrélation est observée le long du plan $(v, \nabla \wedge v)$ (Figure 2.15, image(c)). Ces observations montrent qu'en régime stationnaire, aucune diminution de la corrélation n'est observée le long du plan $(v, \nabla \wedge v)$ sur la moitié de la taille du système (17 rayons de colloïdes). Cette accumulation progressive de l'anisotropie de la propagation de la contrainte dans la suspension

peut être caractérisée en considérant le volume de corrélation comme un corps solide pondéré par la valeur de la corrélation. Nous définissons donc le tenseur d'inertie du champ de corrélation de la contrainte :

$$\mathbb{J} = \iiint C(u)(u^2\mathbb{I} - u \otimes u)d^3u \quad (2.9)$$

En diagonalisant ce tenseur d'inertie, nous obtenons $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ses trois valeurs propres et u_1 , u_2 et u_3 les vecteurs propres correspondants. On définit $\varepsilon = \frac{\lambda_3}{\lambda_1}$ et $\rho = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}$. Pour un "disque", nous aurions $\varepsilon = 2$ tandis que $\rho = 1$. Aux faibles déformations, la forme de la corrélation de la contrainte est isotrope et $\lambda_1 \simeq \lambda_2 \simeq \lambda_3$, donc $\varepsilon \simeq 1$ et $\rho \simeq 1$. Puis, lorsque la déformation augmente, la forme de disque se développe : ρ fluctue autour de 1 et le facteur d'anisotropie ε augmente progressivement (Figure 2.16 (a)). À la plus grande déformation atteinte par nos simulations, $\gamma = 4$, la valeur asymptotique ε n'est pas encore atteinte.

En revanche, dès que le volume de corrélation de la contrainte devient anisotrope, il s'oriente rapidement et devient parallèle à l'écoulement : l'angle ϕ du vecteur propre associé à la plus faible valeur propre fluctue très rapidement aux faibles déformations. Puis, après une déformation caractéristique $\gamma_c \simeq 0,8$, tend vers 0 (Figure 2.16 (b)).

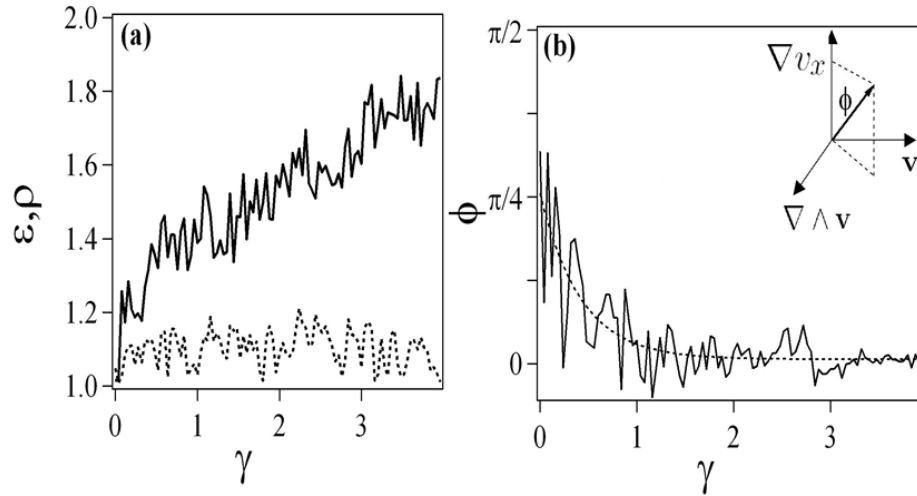


FIGURE 2.16 – (a) Évolution du rapport des valeurs propres du tenseur d'inertie du volume de corrélation de la contrainte (ε : ligne continue, ρ : ligne pointillée). (b) Angle ϕ de l'axe principal de rotation de volume de corrélation de la contrainte en fonction de la valeur de la déformation (ligne continue). La ligne pointillée est un fit exponentiel des données, $\phi = \phi_0 e^{-\gamma/\gamma_c}$. La définition des angles Euler est donnée.

Une représentation en 3D de la surface de corrélation de la contrainte est donnée dans la figure (2.17).

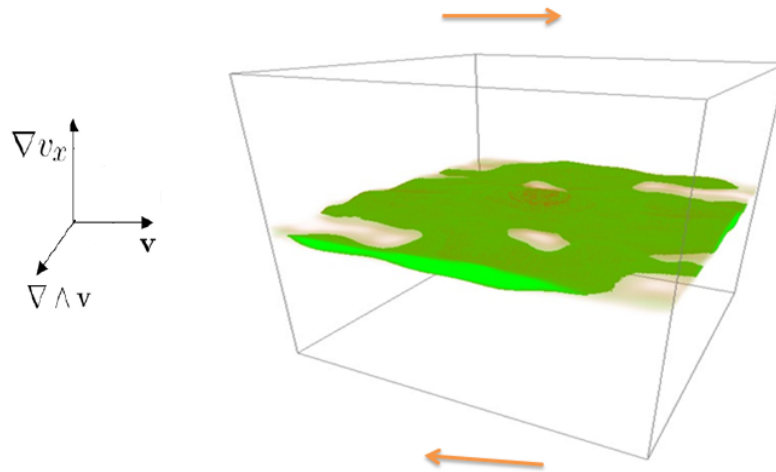


FIGURE 2.17 – Représentation en 3D de la surface de corrélation de la contrainte à $\gamma = 2.26$.

Ces résultats montrent un nouveau mode de propagation de la contrainte, non lié à l'organisation spatiale des particules colloïdales.

- La propagation de la contrainte ne se produit pas dans la direction de compression sous cisaillement, mais dans un plan parallèle à la direction de l'écoulement

- Cette propagation de la contrainte ne peut pas être expliquée par l'auto-organisation en couches des particules (Figure (2.18)).

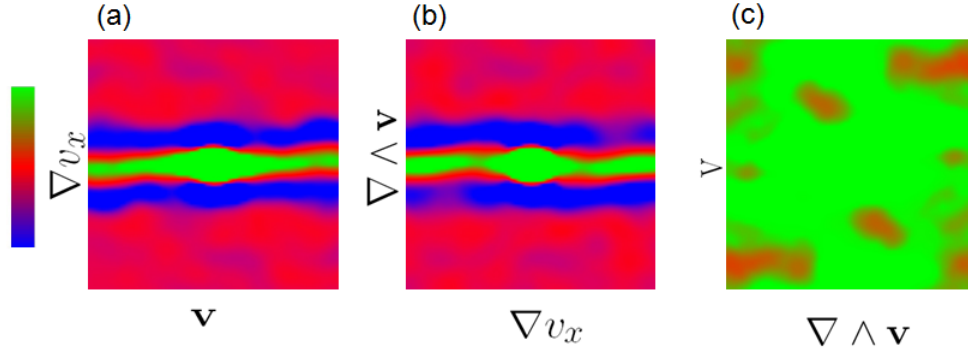


FIGURE 2.18 – Champ de corrélation de la contrainte tangentielle entre les particules après une faible valeur de déformation : $\gamma = 2,28$. Les tranches le long de chaque plan $(v, \nabla v_x)$ colonne (a), $(\nabla v_x, \nabla \wedge v)$ colonne (b) et $(\nabla \wedge v, v)$ colonne (c) sont données.

Bien que les particules sont organisées de manière isotrope, et obéissent à l'ordre liquide sans anisotropie apparente, la pondération du réseau des contacts par les forces de lubrification montre un excès de la contrainte de corrélation le long d'un plan perpendiculaire au gradient de la vitesse d'écoulement.

Bibliographie

- [1] S.Whitelan and P.L. Geissler. J.Chem.Phys., 127, 154101, (2007).
- [2] C.J. Rueb and C.F. Zukoski. J.Rheol., 24, 6, (1998).
- [3] J.A. Yanez, T.Shikata, F.F. Lange and D.S.Peasron. J.American Ceramic Society., 79, 11, (1996).
- [4] G.V. Franks, S.B. Johnson, P.J. Scales, D.V. Boger and T.W. Healy. Langmuir., 15, 13, (1999).
- [5] N.S. Martys J.Rheol., 49, 2, 401-424, (2005).
- [6] P.J. Hoogerbrugge and J.M.V.A Koelman. Europhysics Letters., 19, 155160, (1992).
- [7] N.S. Martys and R.D. Mountain. Phys.Rev.E., 59, 3733-3736, (1999).
- [8] P.Español and M. Revenga. Phys.Rev.,67, 026705, (2003).
- [9] J.N. Israelachvili. Academic press., (1992).
- [10] R.D. Groot and P.B. Warren. J. Chem. Phys., 107, 11 :4423-4435, (1997).
- [11] A.G. Schlijper, P.J. Hoogerbrugge, and C.W.Manke. J. Rheol., 39,3 :567-579, (1995).
- [12] P. Español and P. Warren. Europhysics Letters., 30, 191-196, (1995).
- [13] E.Lorenz, A.G. Hoekstra and A.Caiazzo. Phys.Rev.E., 79, 036706, (2009).
- [14] M.N. Bannerman, T.E. Green, P.Grassia and L.Luc. Phys.Rev.E., 79, 041308, (2009).
- [15] S.M. Fielding. Phys.Rev.E., 77, 021504, (2008).
- [16] S.V. Lishchuk, I.Halliday and C.M. Care. Phys.Rev.E., 74, 077701, (2006).
- [17] N.G. Segredo, S. Harting, G.Giupponi and P.V. Goveney. Phys.Rev.E., 73, 031503, (2006).

- [18] A.J. Wagner and J.M. Yeomans. *Phys.Rev.E.*, 59, 4366, (1999).
- [19] N.S. Martys, D. Lootens, W. George and P. Hébraud *Phys.Rev.E.*, 80, 031401, (2009).
- [20] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Academic Press.*, (2006).
- [21] D. Lootens, H.Van Damme, and P. Hébraud. *Phys.Rev.Lett.*, 90, 178301, (2003).

Chapitre 3

Synthèse de particules colloïdales, fonctionnalisation et greffage en vue de la réalisation du transfert d'énergie

Sommaire

3.1 Synthèses de billes de silice	79
3.1.1 Synthèse en milieu basique	80
3.1.2 Croissance contrôlée	83
3.2 Greffage des fluorophores sur la surface de la silice .	86
3.2.1 Fonctionnalisation des particules	87
3.2.2 Modification de la surface	87
3.2.3 Choix des fluorophores	90
3.2.4 Caractérisation du greffage	97
3.3 Förster Resonance Energy Transfer (FRET)	100
3.3.1 Fluorescence et fluorophore	101
3.3.2 Conditions du transfert d'énergie de type Förster . . .	102
3.3.3 Comment mettre en évidence le FRET?	105
3.4 Observation de FRET entre particules colloïdales . .	106
3.4.1 Description théorique	106
3.4.2 Obtention des images par microscopie confocale	110

3.4.3	Traitement des images et résultats	112
3.5	Conclusion	117

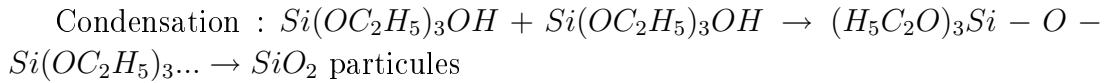
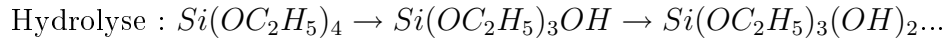
Nous avons vu dans le chapitre 2, l'importance du rôle des contacts entre les particules colloïdales. Ces contacts gouvernent la propagation de la contrainte interparticulaire. Nous présentons dans ce chapitre une étude expérimentale dont le but est la mesure de la distance entre les surfaces des particules dans une suspension concentrée. Pour ce faire, nous avons synthétisé des particules greffées à leur surface par des fluorophores. Deux populations de particules sont synthétisées avant d'être mélangées. La première est excitée par un laser et la mesure de l'émission de la seconde permet de déterminer l'importance du transfert non radiatif d'énergie entre ces deux particules et donc leur distance.

Nous avons synthétisé des particules de silice de rayon compris entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ selon la méthode de Stöber [1], puis les avons greffées par des fluorophores, Alexa 488 d'une part et Alexa 647 d'autre part. La bande d'émission du fluorophore Alexa 488 recouvre en effet en partie la bande d'absorption d'Alexa 647, de telle sorte qu'il est possible de réaliser du transfert de fluorescence entre ces fluorophores. Nous mélangeons ensuite ces deux suspensions dans un solvant dont l'indice optique est proche de celui de la silice (un mélange eau/glycérol) à une fraction volumique de l'ordre de 50%, puis imageons la suspension par microscopie confocale. De la mesure de l'énergie de transfert de fluorescence entre particules voisines greffées, l'une par le fluorophore donneur, l'autre par le fluorophore accepteur, nous cherchons à imagier un réseau de contacts entre ces particules, et la valeur de la distance entre elles. Nous sommes parvenus à effectuer ces images pour une suspension au repos, mais le temps d'acquisition nécessaire ne nous a pas permis de suivre l'évolution de ces contacts sous cisaillement.

3.1 Synthèses de billes de silice

Des particules de silice sphériques constituent un bon système modèle de sphères dures. Les groupements silanols portés par leur surface permettent de plus de réaliser des modifications chimiques facilement. Les particules de silice sont généralement synthétisées suivant la méthode sol-gel connue sous le nom de méthode de Stöber [1]. Il a montré que l'hydrolyse d'alkoxyde de silicium conduit à la pré-

cipitation de sphères monodisperses de silice. En présence d'eau et d'ammoniaque, l'hydrolyse et la condensation du Tétrastyle orthosilicate (TEOS : $Si(OC_2H_5)_4$) mis en solution dans l'éthanol conduit à la formation de particules de tailles variables de quelques nanomètres à quelques microns en utilisant une méthode de croissance contrôlée.



L'hydrolyse de silice peut se faire suivant différents protocoles :

- En milieu basique : par hydrolyse et condensation du TEOS [1]
- En milieu acide : par préparation en émulsion [2],[3],[4].
- En milieu basique : par préparation en émulsion [5].
- En croissance contrôlée de particules en milieu basique [6].

La synthèse en milieu basique conduit à des particules sphériques submicroniques et mono-disperses. La synthèse en milieu acide permet de former des billes de plus grosse taille (0 à $50\mu\text{m}$), poreuses, mais poly-disperses.

3.1.1 Synthèse en milieu basique

Dans la réaction d'hydrolyse de la silice en milieu basique, la solution de base est homogène en précurseur (TEOS) qui se transforme en silice SiO_2 , qui précipite sous forme de germes. Cette étape de nucléation des billes est suivie par leur croissance, c'est-à-dire le dépôt de couches successives de silice.

Le processus de formation des particules s'explique en suivant l'évolution des concentrations de TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 schématisée sur la figure (3.1).

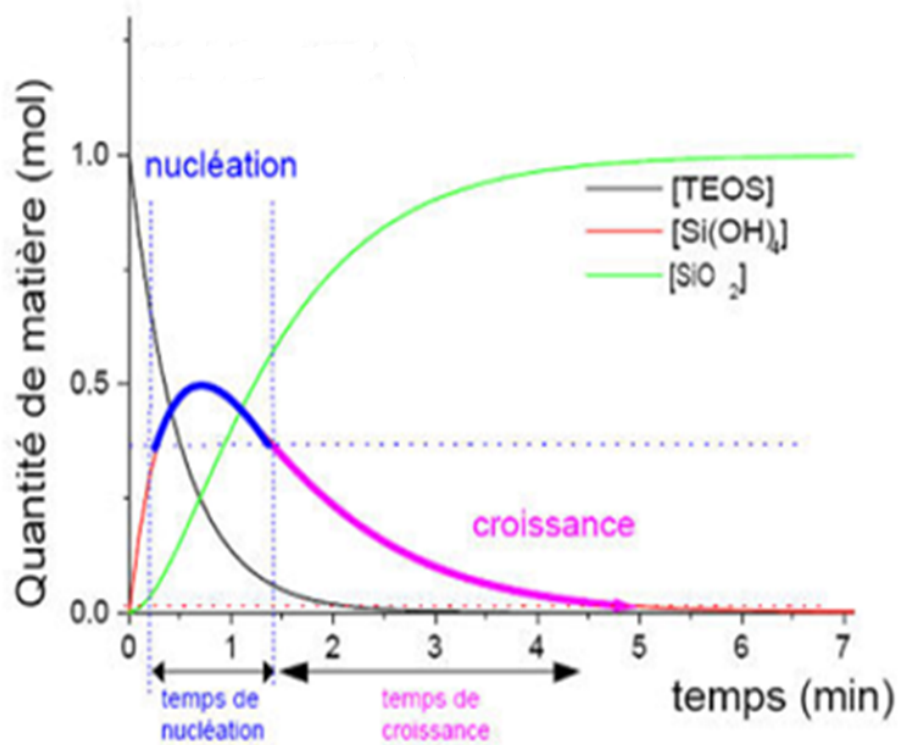


FIGURE 3.1 – Évolution des concentrations en TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 en fonction du temps. Le temps de nucléation des particules correspond à un excès $Si(OH)_4$.

La concentration de $Si(OH)_4$ en solution croît rapidement avec le temps jusqu'à dépasser une concentration critique de solubilité (trait horizontal) dans le milieu. Les germes apparaissent au-delà de cette concentration. Une fois formés, ces germes croissent alors qu'il s'en forme en continu. La concentration de $Si(OH)_4$ en solution continue à augmenter, mais elle finit par diminuer du fait de l'augmentation de la vitesse de condensation de la silice et de l'augmentation du nombre de germes (et donc de la surface de dépôt). Ainsi la concentration en

$Si(OH)_4$ passe par un maximum pour redescendre en dessous de la concentration critique de formation des germes, dont la formation est arrêtée. Il s'en suit une période de croissance des particules déjà présentes qui sont alimentées par formation de silice. Le système colloïdal final est d'autant plus mono-disperse que la période de nucléation est courte devant celle de la croissance. Le diamètre des particules de silice dépend des concentrations en $TEOS/H_2O/NH_3$, de la température, de la diminution du nombre de centres de nucléation à basse température [7], du type de solvant utilisé et de la force ionique [8].

3.1.1.1 Produit et synthèse

Selon un protocole standard, on synthétise des particules de silice d'environ 200nm de diamètre en introduisant dans un ballon de taille appropriée les quantités suivantes (dans cet ordre) :

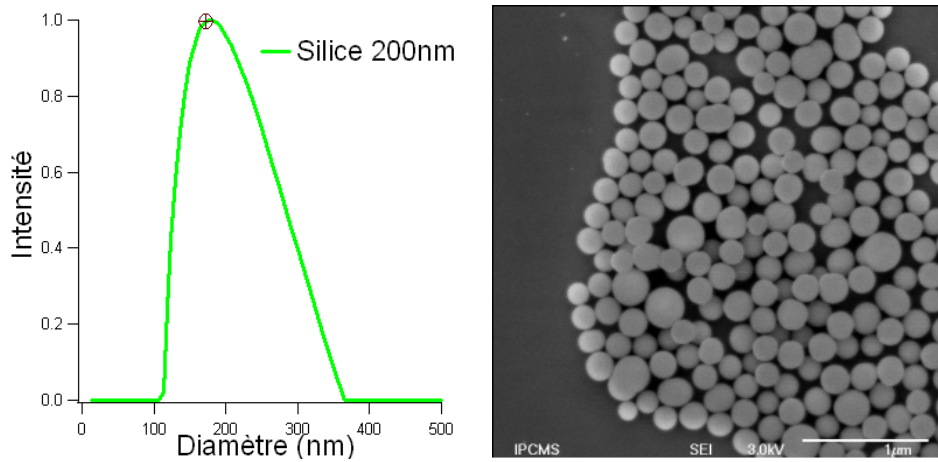
-7.4 ml d'éthanol absolu (99% en pureté)

-8ml de solution aqueuse d'ammoniaque NH_4OH (CARLO ERBA) dont le pourcentage massique en ammoniac NH_3 est 30%

-19ml H₂O

-12ml du TOES (Aldrich,99% en pureté, $M_w = 208.33$, $d=0.93$, lot S 40795-107)

Avant d'ajouter le TOES, le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation contrôlée (environ 700 tours par minute, même si nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre sur la taille des particules) et à température ambiante. Au bout d'une trentaine de minutes, le milieu réactionnel, initialement incolore et parfaitement transparent, commence à s'opacifier, ce qui traduit la présence des particules qui diffusent la lumière. Bien que la conversion du TEOS en silice soit une réaction très rapide, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 12h pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés, une solution blanche et totalement opaque étant finalement obtenue. Ceci est caractéristique que la taille des objets est supérieure à 150nm (en deçà de cette taille, à concentration égale en silice, le mélange réactionnel reste partiellement translucide). Les particules obtenues sont caractérisées par microscope électronique à balayage pour la morphologie et en DLS (diffusion dynamique de la lumière) pour la taille (Figure (3.2)).



(a) Distribution de tailles mesurées en diffusion dynamique de la lumière 90° de billes de silice obtenues à 25°C en synthèse Stöber en milieu basique. Les particules ont été obtenues après nucléation.

(b) Particules de silice 200 nm synthétisées par la réaction de Stöber. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de $1\mu\text{m}$).

FIGURE 3.2 – Caractérisation des particules synthétisées par nucléation.

3.1.2 Croissance contrôlée

Bogush a montré qu'il était possible de faire croître des particules de silice par ajout successif de TEOS dans une solution contenant au préalable des billes de silice [9]. La taille des particules est liée au volume total de TEOS ajouté à la solution par l'équation simple :

$$d = d_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

où d est le diamètre moyen des particules, d_0 le diamètre initial des particules, n_0 la quantité de matière initiale en TEOS et n la quantité totale de TEOS ajoutée. La figure (3.1) montre que dans le cas de l'ajout continu de TEOS, la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ devient rapidement constante. La production continue de $\text{Si}(\text{OH})_4$ permet, dans le cas où cette concentration est inférieure à la concentration critique de nucléation, de faire croître en continu la taille des billes de silice. Cette croissance contrôlée permet d'obtenir de plus grosses particules avec

une excellente monodispersité. Afin d'éviter une seconde nucléation qui entraînerait une polydispersité dans la taille des particules, Giesche décrit la préparation de particules de silice monodisperses par un procédé de croissance continu contrôlé [10]. Des particules monodisperses sphériques jusqu'à $10\mu\text{m}$ peuvent être préparées par ce procédé[2]. Il existe trois moyens d'éviter une seconde nucléation :

- augmenter la force ionique afin de réduire le nombre de centres de nucléation[11].
- augmenter la surface des billes en solution [5].
- limiter la concentration en acide silicique [12].

L'augmentation de la force ionique a pour autre conséquence de diminuer la stabilité des billes ce qui peut induire la formation de doublets de particules. L'augmentation de la surface totale des particules est possible en augmentant la concentration en particules, avec le problème de la formation de doublets. L'inconvénient majeur de cette synthèse est le temps de manipulation. L'ajout de TEOS doit être très lent pour éviter toute seconde nucléation ou la formation d'agrégats. Il faut donc près d'un mois de synthèse pour obtenir des billes de plus de $3\mu\text{m}$. À ceci s'ajoute le problème du faible rendement dans la synthèse de "grosses" particules. Cette synthèse n'est donc pas très pratique pour la production rapide de grandes quantités de billes de silice.

3.1.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental de la croissance des billes a été réalisé dans les conditions de Giesche [10] qui décrivait la préparation de particules de silice monodisperses par un procédé de croissance continu contrôlé. La nucléation se fait par double injection continue de TEOS et mélange eau/ ammoniacque/ éthanol. L'air injecté évite l'hydrolyse du TEOS avant l'injection (Figure (3.3)).

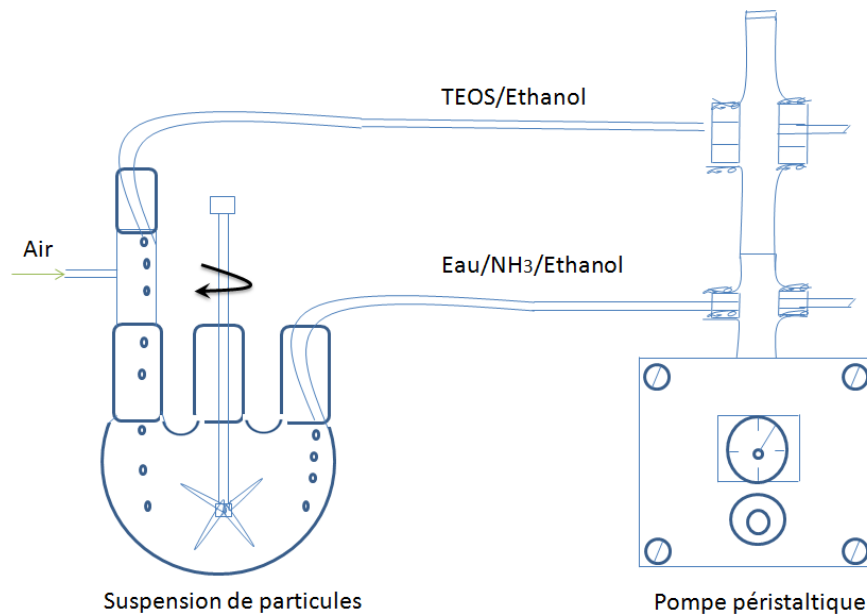
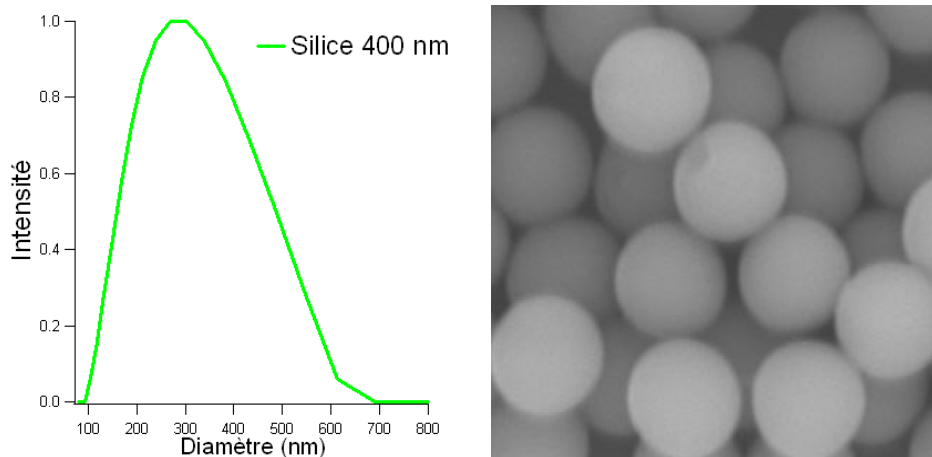


FIGURE 3.3 – Schéma de la synthèse des particules de silice par croissance.

3.1.2.2 Produit et synthèse

Les produits utilisés dans cette synthèse sont identiques à ceux de la synthèse Stöber. Les billes de silice précédemment synthétisées avec $r = 200\text{nm}$ ont été utilisées comme particules de base pour la croissance. À cette suspension 47ml est ajoutée de manière discontinue une quantité de TEOS /mélange $H_2O/NH_3/EtOH$ dans un rapport molaire de 1/3 (2ml du TOES et 6ml du mé-

lange eau/ammoniaque/ éthanol respectivement, tous les 5min). Au bout de 50 injections nous obtenons des billes de 400nm (Figure (3.4)). Le volume final est 400ml et la durée de l'expérience est 4h.



(a) Distribution de tailles mesurées en diffusion dynamique de la lumière 90° de billes de silice 400 nm obtenues à 25°C après croissance.

(b) Particules de silice de 400 nm, obtenues à partir de billes de 200nm synthétisées par la méthode Stöber. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de $1\mu\text{m}$).

FIGURE 3.4 – Caractérisation des particules synthétisées après croissance.

3.2 Greffage des fluorophores sur la surface de la silice

Les particules fluorescentes sont synthétisées dans le but d'observer le transfert non radiatif de fluorescence (FRET) entre particules donneuses et particules acceptrices en microscopie confocale à fluorescence.

3.2.1 Fonctionnalisation des particules

La méthode de greffage consiste à fonctionnaliser les groupements OH de surface en augmentant la charge négative SiO^- pour assurer la stabilité de la dispersion. La fonctionnalisation a été faite en utilisant l'acide sulfonique CH_3SO_3H en solution aqueuse. La procédure de la fonctionnalisation se fait par addition des réactifs suivants :

-5ml de la silice de $1\mu m$ de diamètre

-100ml de l'acide sulfonique à 10% en masse

Le milieu réactionnel est agité vigoureusement à reflux pendant 48h à $110^\circ C$. Les particules sont centrifugées et redispersées dans l'eau plusieurs fois à 5000 tours/min pour éliminer les ions qui sont mal adsorbés sur leur surface. Un séchage sous vide à $120^\circ C$ pendant 48h permet l'évaporation de l'eau et du solvant qui restent attachés aux particules. Le séchage est réalisé sous vide pour ne pas oxyder les groupes hydroxydes de la surface. Ce traitement d'activation rend la surface de la silice plus riche en oxygène et par conséquent plus réactive pour réagir chimiquement (Figure (3.5)).

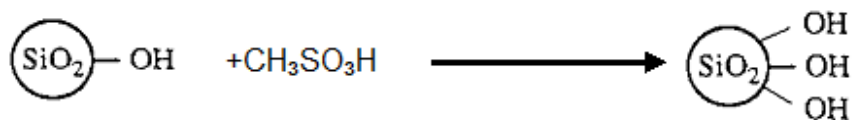


FIGURE 3.5 – Schéma de la fonctionnalisation de la silice.

3.2.2 Modification de la surface

Les différentes applications que nous visons nécessitent de modifier la fonctionnalité de surface des particules de silice synthétisées.

Nous avons réalisé cette opération à l'aide de molécules de type trialkoxysilane porteuses d'un groupement fonctionnel dont la formule générale est rappelée ci-dessous (Figure (3.6)) :

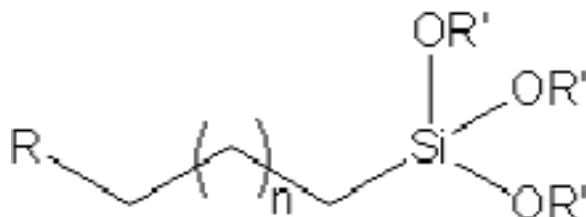


FIGURE 3.6 – Trialkoxysilane.

Où R est un groupement chimique de type $-NH_2$, espacé de l'atome de silicium par une chaîne alkyle de longueur variable et R' un groupement alkyle à courte chaîne méthyle ou éthyle. Le protocole de fonctionnalisation que nous avons développé est inspiré de celui décrit par Westcott [13]. Il est basé sur une hydrolyse totale ou partielle des groupements $Si-OR'$ en $Si-OH$, ces derniers étant susceptibles de se condenser à la surface des billes de silice synthétisées au préalable. Dans la pratique, nous avons ajouté des quantités variables de trialkoxysilanes fonctionnels directement dans le milieu de synthèse des particules. Après quelques heures pendant lesquelles le composé s'adsorbe à la surface, le milieu réactionnel est chauffé à environ $75^\circ C$ pendant une heure afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane par pont siloxane (déplacement de l'équilibre pour favoriser l'élimination de l'eau). La formation d'une monocouche de molécules à la surface des particules n'est toutefois envisageable que dans certaines conditions expérimentales. La réaction de condensation des espèces $Si-OH$ en $Si-O-Si$, catalysée en milieu basique, peut suivre deux mécanismes. D'un côté, la réaction particule-molécule, qui conduit à l'ancrage du silane à la surface de la silice, et de l'autre, la réaction intermoléculaire entre deux monomères inorganiques. Dans cette seconde hypothèse, le degré de substitution du silane par des groupes hydrolysables joue un rôle prépondérant. En effet, dans le cas d'un dérivé monosubstitué, la réaction intermoléculaire conduit à une espèce qui n'est plus réactive. Pour les dérivés disubstitués, et à plus forte raison trisubstitués, cette

réaction "parasite" n'est pas perturbante car il reste des groupements capables de réagir avec la surface des objets. Dans ce cas, cependant, ce sont des petits agrégats moléculaires qui se condensent à la surface des particules de silice et la formation d'une monocouche de groupements fonctionnels est donc peu probable.

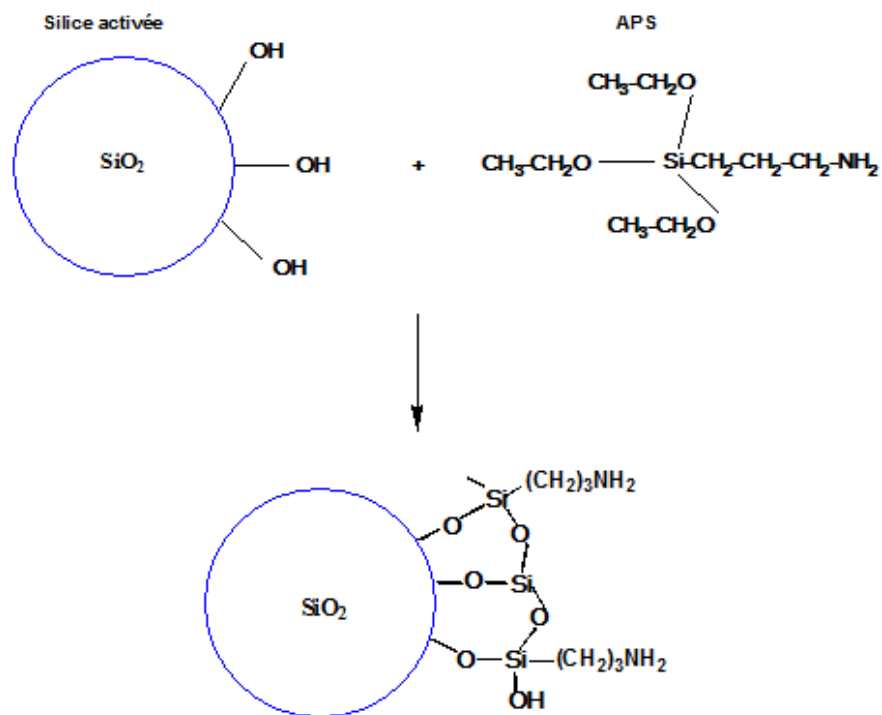


FIGURE 3.7 – Schéma de modification de la silice par APS.

Au cours de la fonctionnalisation que nous avons effectuée, nous avons toujours considéré que la surface réactive des particules de silice s'identifiait à la surface géométrique développée par ces particules, c'est-à-dire que nous ne prenions pas compte la porosité de la surface même si l'on en a très peu. Si on suppose que l'aire occupée par une molécule de 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APS) à la surface de la silice est de l'ordre $0,5 \text{ nm}^2$, cela signifie que pour recouvrir une aire totale de 1 m^2 par une monocouche moléculaire (en première approximation), il est nécessaire d'utiliser $2 \cdot 10^{18}$ molécules, ce qui représente environ $30 \text{ } \mu\text{moles}$ de composé [13]. En pratique, nous avons toujours travaillé avec un excès d'APS par rapport à la quantité requise pour la formation d'une monocouche (généralement 10 fois plus),

afin de saturer la surface avec le groupement choisi. En travaillant dans un milieu réactionnel basique à pourcentage élevé en éthanol, la condensation des APS s'opère exclusivement à la surface des particules de silice présentes, sans donner naissance à de nouveaux objets. L'utilisation des composés commerciaux de type trialkoxysilane fonctionnel nous permet d'ajuster à volonté les caractéristiques de ces particules, qu'il s'agisse de leur caractère hydrophile ou hydrophobe, de leur charge ou de leur réactivité chimique, par simple modification de leur chimie de surface. À ce stade de notre étude, nous disposons des éléments qui vont nous permettre d'élaborer des particules de silice fluorescentes (Figure (3.7)).

3.2.3 Choix des fluorophores

Nous présentons dans une première partie le greffage des fluorophores : Fluorescéine/Rhodamine modifiés sur la surface de la silice. Dans une seconde partie Nous présentons le greffage des différents couples d'Alexa (A488, A528 et A647) sur la surface de la silice modifié par APS.

3.2.3.1 Greffage du Fluorescéine et Rhodamine(B) sur la silice

La fluorescéine isothiocyanate (FITC, isomère I, Sigma), est liée par liaison covalente à l'agent couplant APS par une réaction d'addition entre la fonction amine et la fonction thiocyanate.

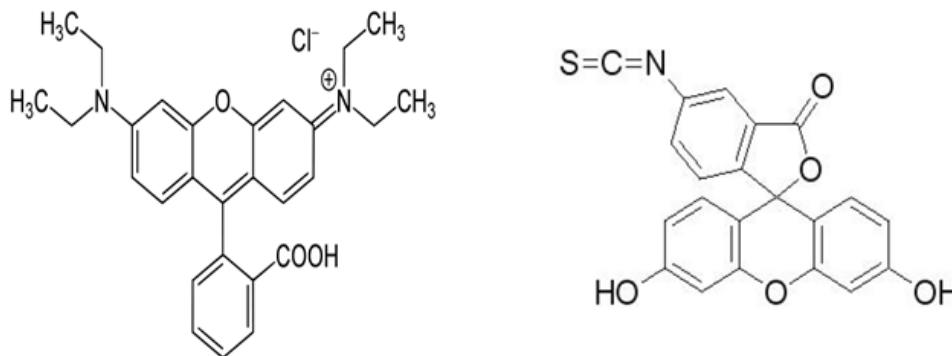


FIGURE 3.8 – Formule développée du Rhodamine (B) et FITC.

La réaction a lieu dans une solution d'éthanol anhydre (20ml) contenant le colorant FITC (8mg) et un excès d'APS (0,94ml) pendant 12 h sous faible agitation (250 rpm). Ce mélange est ensuite ajouté, sous agitation, à une solution de billes de silice avec un excès de TEOS par rapport à l'APS (13 fois plus). Les particules greffées sont ensuite centrifugées puis redispersées plusieurs fois dans l'eau pour que le surnageant soit limpide. Leur couleur est jaune (FITC avec une émission dans le vert). La réaction s'opère sous argon avec à 110°C pendant 24h. Le système est ensuite centrifugé et redispersé plusieurs fois dans l'eau (Figure (3.9)). Dans une autre étape, la réaction du greffage de la rhodamine (B) sur la silice modifiée est suivie dans les conditions suivantes : 1g de la silice modifiée, obtenue après centrifugation, redispersion et séchage sous vide est redispersé dans 50ml d'éthanol. Sur cette solution, 0,2g de la rhodamine (B) (*R-6626*) sont ajoutés, la réaction s'opère sous agitation et chauffage à 70°C pendant 24h.

Les particules greffées sont ensuite centrifugées puis redispersées plusieurs fois dans l'eau pour que le surnageant soit limpide (Figure (3.10)).

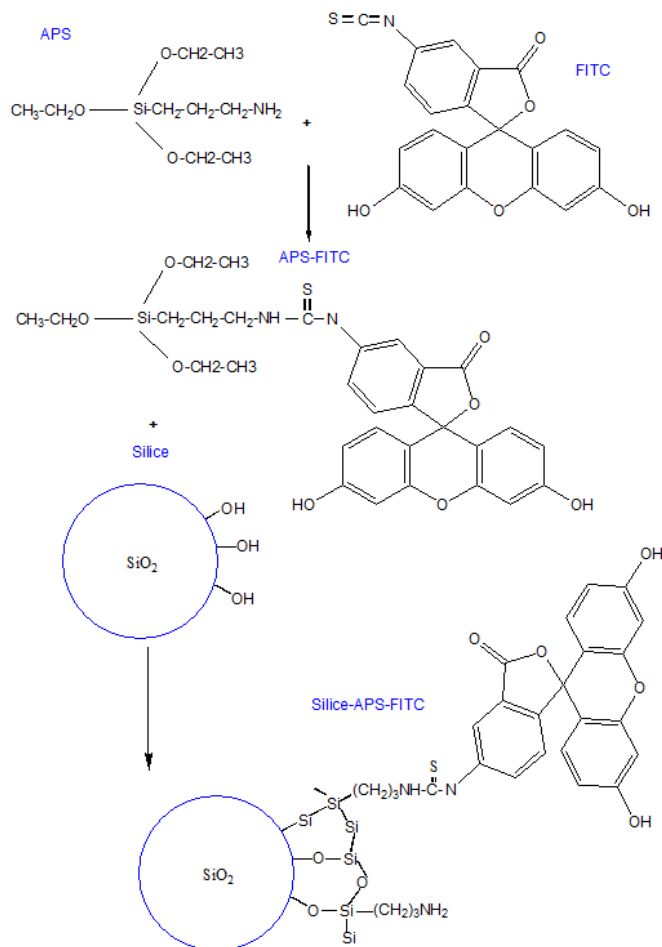


FIGURE 3.9 – Schéma du greffage de FITC sur une particule de silice.

Nous avons ensuite observé par microscopie confocale une suspension équimolaire de particules de silice greffées par la Rhodamine et de particules greffées par FITC. Nous n'avons pas pu mettre en évidence le transfert d'énergie, car les bandes d'émission des deux fluorophores ne sont pas assez séparées (Figures (3.11 et 3.12)) et nous ne pouvons pas attribuer de façon non ambiguë une émission à 580nm (le maximum d'émission de la Rhodamine), à la Rhodamine ou à la FITC.

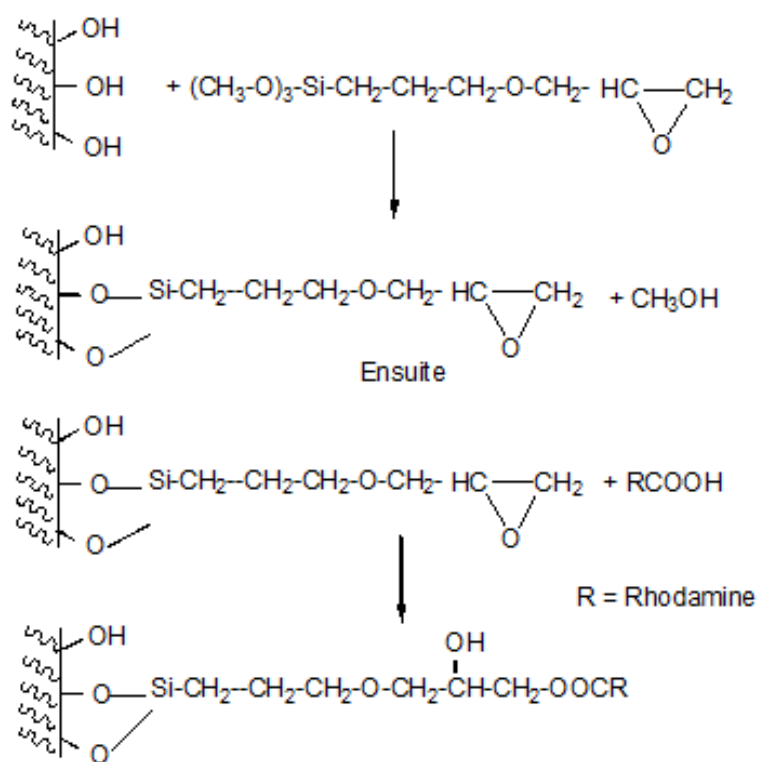


FIGURE 3.10 – Schéma du greffage de la Rhodamine sur une particule de silice.

Nous avons donc réalisé le greffage de particules de silice par des fluorophores dédiés à l'observation de FRET, de famille Alexa.

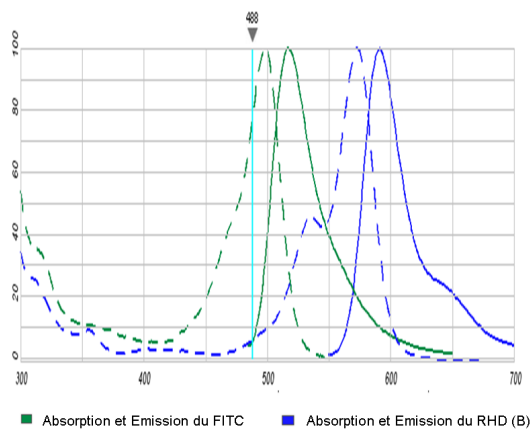


FIGURE 3.11 – Spectres d'absorption et d'émission de FITC et Rhodamine (B) (*Molecular Probes*).

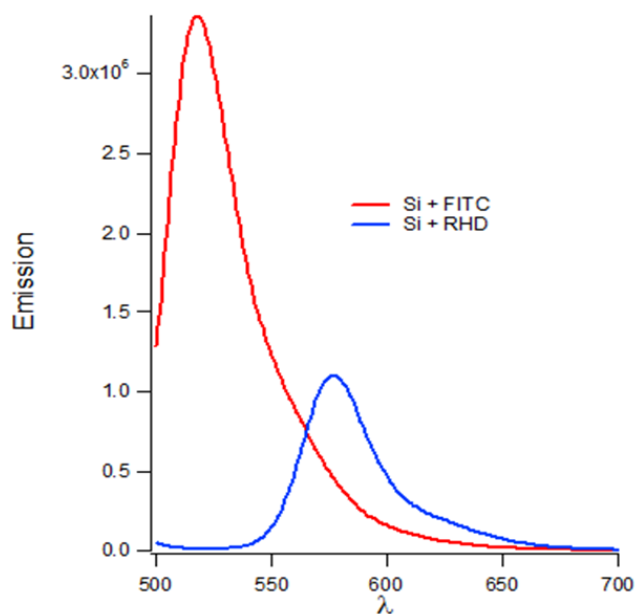


FIGURE 3.12 – Spectre d'émission des particules de silice greffées avec FITC et avec Rhodamine.

3.2.3.2 Greffage d'Alexa 488, 568 et 647 sur Silice-APS

Comme FITC, les Alexa Fluor : A488, A568 et A647 sont liées par liaison covalente à l'agent couplant APS par une réaction d'addition entre la fonction amine, mais cette fois-ci avec la fonction acide ($-COOH$) d'Alexa en formant une liaison peptidique. La réaction a lieu dans une solution d'éthanol anhydre (20ml) contenant le colorant Alexa (300 μg) avec 5ml de la silice modifiée par APS. Le mélange est ensuite porté sous agitation à 75°C pendant 48h sous azote. Les particules greffées sont centrifugées, puis redispersées plusieurs fois dans l'éthanol pour que le surnageant soit limpide. Finalement les particules sont séchées sous vide pendant 24h (Figure (3.13)).

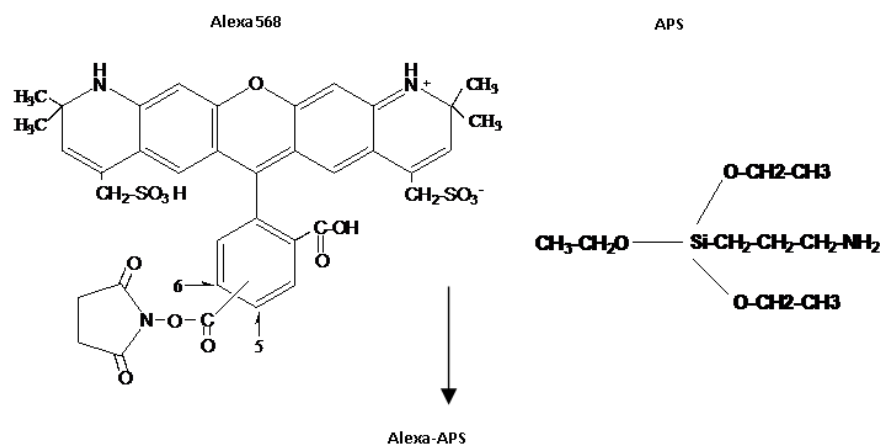


FIGURE 3.13 – Modification d'Alexa sous forme Alexa-APS.

Sous conditions anhydre, trois réactions sont possibles sur la surface des particules (Figure (3.14)) :

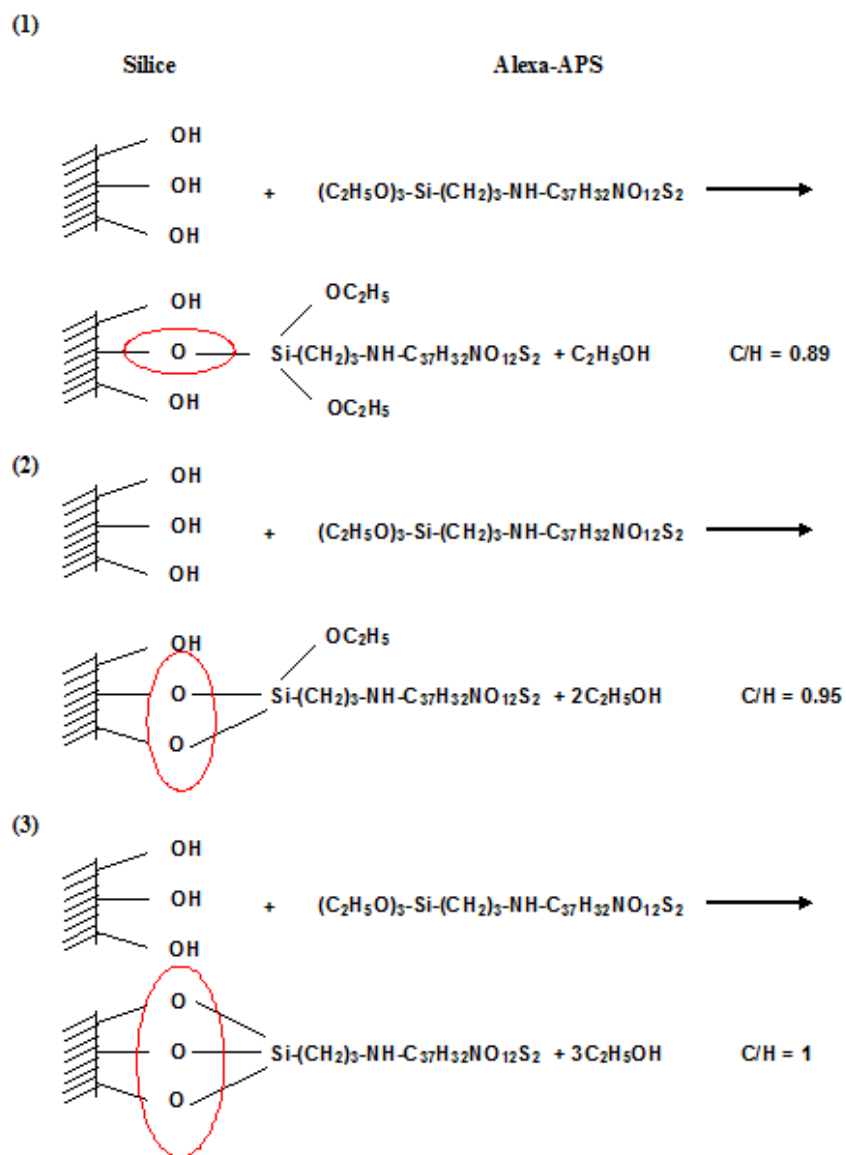


FIGURE 3.14 – Schéma du greffage d'Alexa 568 sur la surface de la silice modifiée. Le rapport molaire du carbone sur hydrogène (C/H) est donné par chaque réaction.

3.2.4 Caractérisation du greffage

Plusieurs techniques ont été utilisées pour mettre en évidence le greffage de la silice par la fluorophore Alexa. Pour les trois fluorophores, les mêmes types de réaction, mêmes conditions expérimentales et mêmes procédures ont été suivies. Les caractérisations suivantes montrent le greffage de la silice avec le fluorophore Alexa 568.

3.2.4.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en éléments chimiques de la matière. Basé sur l'analyse élémentaire fait par le "Service d'analyse, de mesures physiques et de spectroscopie optique, CNRS, Strasbourg" sur nos particules de silice greffées, il y avait 0,037% en pourcentage massique du Carbone, 0,692% en Hydrogène et 0,004% en Azote qui reste associés avec la silice du départ après sa fonctionnalisation. Après le greffage avec l'Alexa-APS, les particules de silice contiennent 1,214% en pourcentage massique du Carbone, 1,394% en Hydrogène et 0,125% en Azote. Nous avons greffé alors sur la surface des particules 1,177% en masse de Carbone, 0,702% en masse d'Hydrogène et 0,121% en masse de Azote. La densité du greffage d par unité de surface est 0.52 molécules par 1 nm^2 . Le rapport molaire du carbone (C) à l'hydrogène (H) après le greffage est de 0,87, ce qui est similaire au (C/H) rapport molaire de l'équation (1) [20].

3.2.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le greffage de la silice par Alexa-APS a été suivi par FT-IR Spectroscopie sur les particules de silices seules (Figure (3.15a)), APS-Alexa greffé sur la silice (Figure (3.15b)) et APS seul (Figure (3.15c)). On voit clairement dans la figure (3.15), les bandes caractéristiques d'absorption du groupe CH_2 vers 2950 cm^{-1} (asymmetric stretching) et 2860 cm^{-1} (symmetric stretching) qui sont présents sur la silice modifiée par APS (Figure (3.15b)) et qui sont caractéristiques du APS de départ (Figure (3.15c)), ainsi que la silice de départ ne présente pas ces groupes (Figure (3.15a)). La figure (3.15b) montre bien aussi la formation du groupe amide qui se caractérise par une bande d'absorption de (CO) vers 1650 cm^{-1} et (NHCO) vers

1720cm^{-1} . Toutes ces bandes d'absorption qui se forment sur le spectre FT-IR sont significatives de la formation des ces liaisons sur la surface de la silice.

Fréquence de vibration(cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
3450	O-H stretching of Si-OH (large)
2850-2980	C-H stretching vibration
1720	Amide group -CONH-
1650	CO (amide) stretching vibration
1545	N-H/C-N (amide)
1464, 1380	CH_3 bending vibration
1097, 940, 805	Si-O-Si stretching vibration
720	NH^+ rocking

TABLE 3.1 – Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

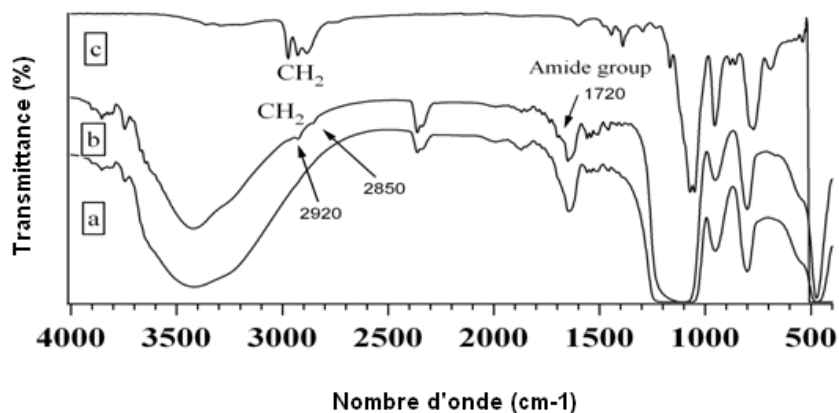


FIGURE 3.15 – Spectres infrarouge de silice greffés en surface par APS-Alexa.

3.2.4.3 Absorption UV- visible et Fluorimétrie

L'absorption UV et l'émission de fluorescence des particules de silice ont été mesurées, afin de vérifier le greffage des fluorophores. Dans la figure (3.16a), nous voyons que l'Alexa Fluor dispersé dans l'éthanol absolu absorbe vers 578 nm et émet vers 603 nm. Après le greffage de la silice par Alexa-APS, les particules sont centrifugées plusieurs fois dans l'éthanol jusqu'à ce que le surnageant soit limpide. Les particules sont redispersées dans l'éthanol et mesurées en spectroscopie UV-visible et fluorimétrie (Figure (3.16b)).

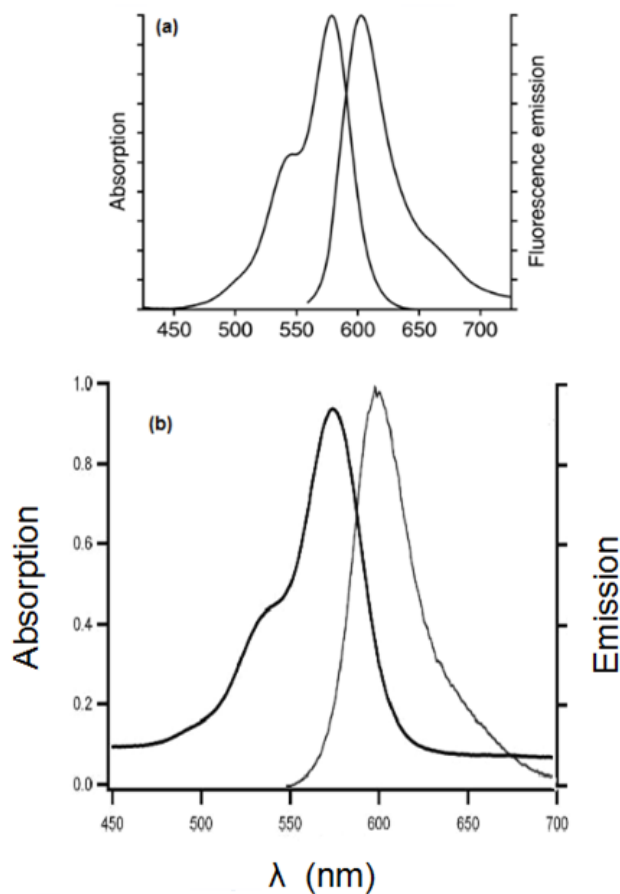


FIGURE 3.16 – (a) Absorption et Émission du Fluorophore Alexa 568 dans l'éthanol [*molecular probes*]. (b) Absorption et Émission du Fluorophore Alexa 568 greffé sur la surface de la silice-APS.

3.3 Förster Resonance Energy Transfer (FRET)

Les technologies basées sur un transfert d'énergie de fluorescence de type Förster, représentent des outils de choix pour mesurer des variations de distance intra ou intermoléculaires de l'ordre de quelques nanomètres. Notre but est d'observer du FRET entre les particules fluorescentes de silices pour pouvoir étudier leurs contacts. Pour ce faire, il semble que l'utilisation d'une technique d'observation directe soit nécessaire. Notre objectif fut donc de trouver une technique permettant de suivre la position de quelques centaines de particules qui font un tas de particules dans une cellule fixe. Les techniques de microscopie optique permettent de localiser des particules micrométriques de manière non invasive. Pour des échantillons ayant des épaisseurs de l'ordre de quelques microns, la qualité des images obtenues par un microscope optique classique et par un microscope confocal à balayage sont comparables. Par contre dans le cas d'échantillons épais de plusieurs dizaines de microns le gain en visibilité obtenu par l'usage d'un microscope confocal est spectaculaire [14]. L'intérêt se porte donc principalement sur l'évolution des positions des particules et sur leur nombre de proches voisins. Dans une première partie, nous rappellerons les principales propriétés caractérisant un fluorophore puis nous verrons comment les particules fluorescentes peuvent être mises à contribution dans des approches de transfert d'énergie de type Förster.

Ensuite, nous présentons les modifications de la surface de particules que nous avons effectuées pour réaliser le greffage des fluorophores sur cette surface modifiée.

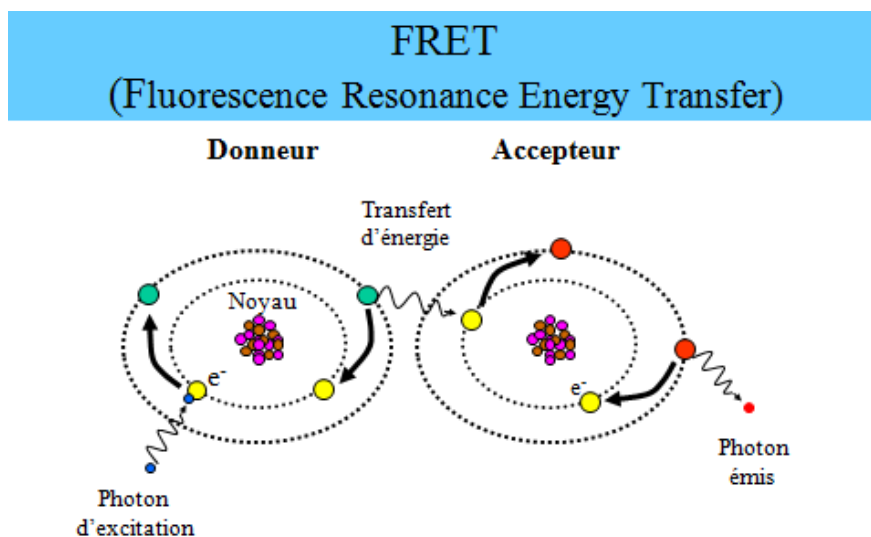


FIGURE 3.17 – Schéma du transfert d'énergie de type Förster (FRET).

3.3.1 Fluorescence et fluorophore

Nous rappellerons ici quelques définitions et principes de base permettant de mieux comprendre le principe du FRET. La luminescence peut se définir comme une émission de lumière (photons), produite par le retour d'électrons excités vers un état de moindre énergie au sein d'une molécule. Parmi les phénomènes de luminescence, on distingue la photoluminescence (fluorescence, phosphorescence) qui est un phénomène radiatif consécutif à une excitation lumineuse, et la chimio-luminescence dont l'émission de lumière est consécutive à une réaction chimique ou enzymatique (bioluminescence). Une molécule capable d'émettre un signal de

fluorescence est qualifiée de fluorophore. Différentes caractéristiques photophysiques permettent de le définir :

- les spectres d'excitation et d'émission. Ils représentent la signature de la structure énergétique du fluorophore. La différence de longueur d'onde séparant leur maximum s'appelle le déplacement de Stokes.
- le coefficient d'extinction molaire ε . Il correspond à la capacité d'absorption par le fluorophore de l'énergie apportée par un photon à une longueur d'onde donnée.
- le rendement quantique ϕ . Il caractérise la capacité du fluorophore à re-émettre sous forme de lumière, l'énergie absorbée. Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.
- la durée de vie de fluorescence τ . Elle représente le temps de séjour moyen du fluorophore dans son état excité et peut être déterminée par la formule suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.2)$$

Ce temps est d'autant plus court que les constantes de désexcitation radiative k_r et non radiatives k_{nr} sont rapides. La durée de vie pour un fluorophore classique est de l'ordre de la nanoseconde.

3.3.2 Conditions du transfert d'énergie de type Förster

Le FRET, bien qu'observé par Perrin au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle, est décrit pour la première fois par Förster en 1946. Les applications de cette approche à l'étude des interactions protéiques apparaîtront vers la fin du $XX^{\text{ème}}$ siècle [15]. D'après la théorie de Förster, le FRET est défini comme un transfert d'énergie non radiatif résultant d'une interaction dipôle-dipôle entre deux molécules (donneur et accepteur d'énergie) [16]. Ce phénomène physique nécessite une compatibilité énergétique entre ces molécules. Cela signifie que le spectre d'émission du donneur doit recouvrir, au moins partiellement, le spectre d'absorption de l'accepteur (Figure (3.18 A)). Ce recouvrement des spectres est défini par une intégrale appelée intégrale de recouvrement $J(\lambda)$:

$$J = \frac{\int F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda} \quad (3.3)$$

où $F_D(\lambda)$ est l'intensité de la fluorescence émise par le donneur à une longueur d'onde donnée et $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur. Le facteur J reflète la capacité d'une paire de fluorophores à émettre et absorber de l'énergie à la même longueur d'onde. En accord avec la théorie de Förster, le FRET est un processus qui dépend de la distance séparant les deux molécules, donneur et accepteur, comme le montre la formule suivante :

$$E = \frac{R^{-6}}{R^{-6} + R_0^{-6}} \quad (3.4)$$

où R est la distance effective qui sépare les deux molécules et R_0 le rayon de Förster. Ce dernier correspond à la distance donneur-accepteur pour laquelle l'efficacité du transfert d'énergie est de 50% (Figure (3.18 B)). Cette distance, qui dépend de la nature des fluorophores utilisés, est généralement comprise entre 1 et 10 nm. Au-delà de cette gamme, l'efficacité du transfert d'énergie chute très rapidement. L'expression mathématique pour le calcul de cette distance s'écrit :

$$R_0 = (J \times 10^{-3} \times k^2 \times n^{-4} \times Q_D)^{\frac{1}{6}} \times 9730 \quad (3.5)$$

où J est l'intégrale de recouvrement, n l'indice de réfraction du milieu (n^{-4} est généralement compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{5}$), Q_D le rendement quantique du donneur en absence d'accepteur et k^2 le facteur d'orientation qui est fonction de l'orientation relative des dipôles du donneur et de l'accepteur (Figure (3.18 C)). Même si la valeur de k^2 est théoriquement comprise entre 0 et 4, $\frac{2}{3}$ est la valeur habituellement utilisée pour déterminer le R_0 .

En effet, k^2 est assimilé à $\frac{2}{3}$ lorsque le donneur et l'accepteur présentent un degré de liberté suffisant pour être aléatoirement orientés dans l'espace [16,17].

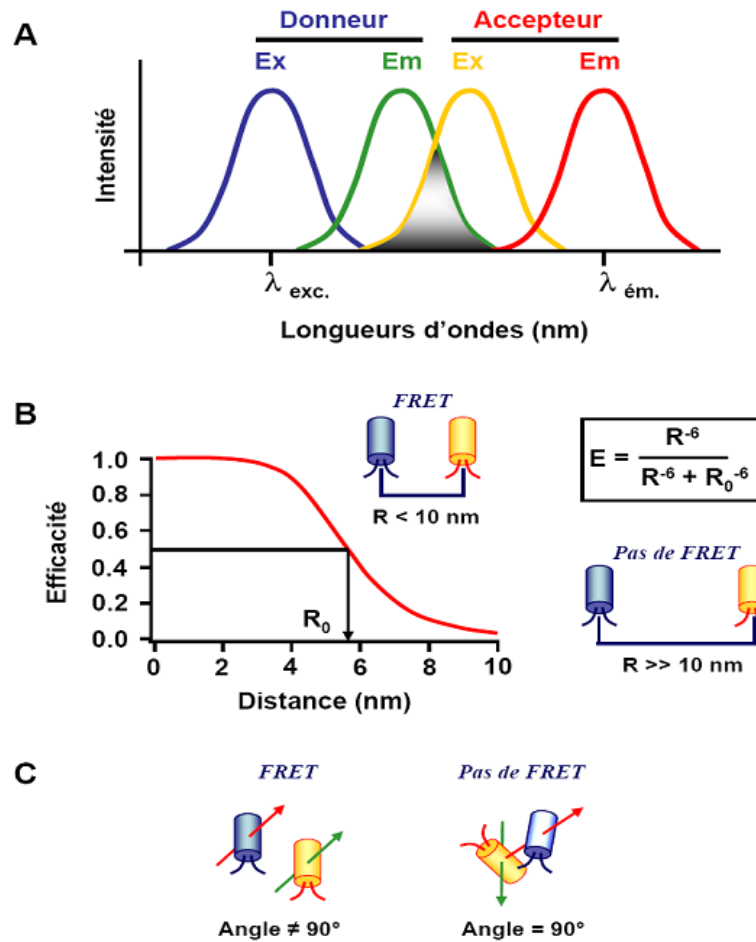


FIGURE 3.18 – Conditions du FRET. (A) Le transfert d'énergie peut apparaître seulement si le spectre d'émission du donneur recouvre le spectre d'excitation de l'accepteur. Ce recouvrement est défini par une intégrale de recouvrement J . (B) Le transfert d'énergie est observé si la distance séparant les deux fluorophores est inférieure à 1.8 x le rayon de Förster R_0 . Ce dernier définit la distance donneur-accepteur pour laquelle l'efficacité du transfert d'énergie est de 50%. (C) Importance de l'orientation relative des dipôles du donneur et de l'accepteur pour la mise en place d'un transfert d'énergie.

3.3.3 Comment mettre en évidence le FRET ?

Le transfert d'énergie entre deux fluorophores peut être mis en évidence de différentes manières :

- 1- quantifier les variations de l'intensité de fluorescence en mesurant la diminution de la fluorescence du donneur[18].
- 2- quantifier les variations de l'intensité de fluorescence en mesurant l'augmentation celle de l'accepteur [19].
- 3- calculer un rapport que nous appellerons ratio (fluorescence d'émission de l'accepteur/fluorescence d'émission du donneur)[20].

La principale difficulté d'analyse de ces signaux vient du recouvrement pouvant exister entre les spectres d'excitation et d'émission des fluorophores utilisés. Ce manque de sélectivité spectrale est à l'origine d'un important bruit de fond avec comme conséquence une réduction de la sensibilité du test. Des couples de fluorophores tels que la fluorescéine/rhodamine présentent ce type de limitation. De plus, nous voulons faire des expériences d'imagerie, et voulons donc mesurer localement à l'aide d'un microscope confocal, le transfert d'énergie. Nous avons travaillé alors avec des fluorophores développés spécifiquement pour le FRET, de la gamme d'Alexa Fluor (Molecular probes) Tableau (3.2).

Fluorophore	Absorption(nm)	Émission(nm)	Couleur
Alexa Fluor 488	495	519	Vert
Alexa Fluor 568	578	603	Orange-Rouge
Alexa Fluor 647	650	668	Rouge-Lointain
R_0 Förster	A488/A568=6,2nm	A488/A647=5,6nm	A568/A647=8,2nm

TABLE 3.2 – Maximum approximatif d'absorption et d'émission de différents fluorophores chez Molecular Probes, Inc (Leiden).

3.4 Observation de FRET entre particules colloïdales

3.4.1 Description théorique

Nous avons exprimé l'intensité émise par une molécule acceptrice en fonction de sa distance à la molécule donneuse. On cherche maintenant à exprimer l'intensité émise par une molécule acceptrice en fonction de sa distance à une sphère recouverte de molécules donneuses, avec la densité d . La géométrie est montrée dans la figure (3.19) suivante :

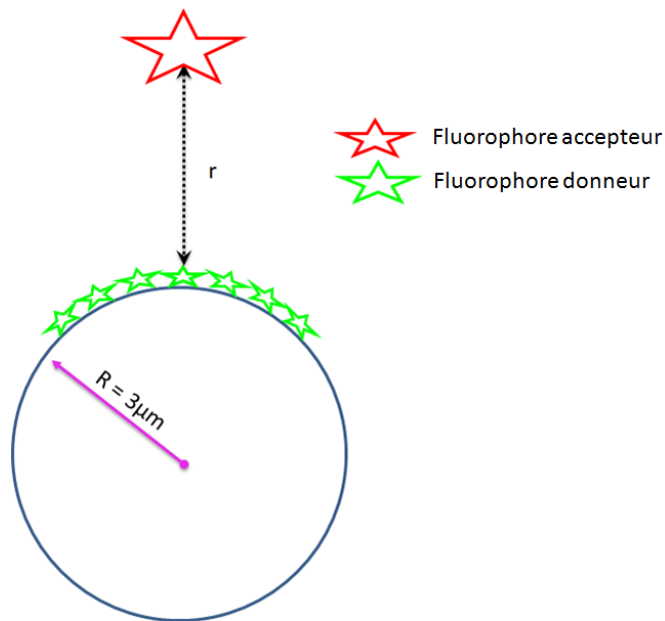


FIGURE 3.19 – Schéma du transfert d'énergie entre une molécule et une sphère.

Comme le rayon de Förster r_0 est largement inférieur au rayon des particules R ($r_0 = 5,6nm \ll R = 3\mu m$) on approche la sphère par un plan, on estime alors qu'un transfert d'énergie a lieu entre une molécule acceptrice et un plan qui représente les molécules donneuses (Figure (3.20)).

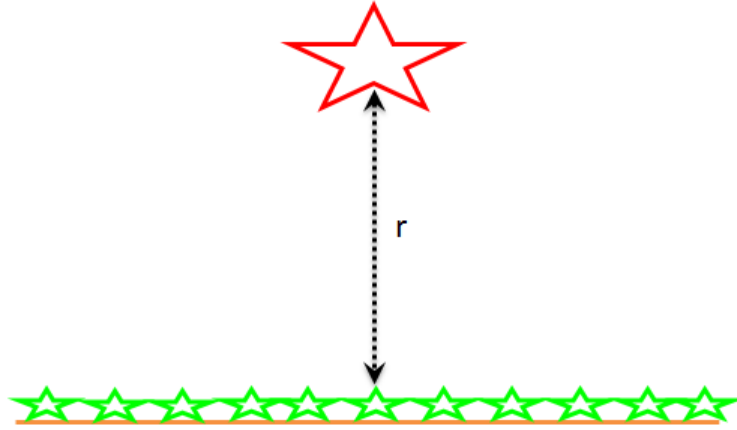


FIGURE 3.20 – Schéma du transfert d'énergie entre une molécule et un plan.

On peut maintenant exprimer l'intensité entre une molécule et un plan en intégrant sur une surface plane Σ distante de r de la molécule acceptrice par la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 I_{\text{molécule}/\text{plan}}(r) &= d \int_{(\Sigma)} \frac{dxdy}{1 + \frac{(r^2+x^2+y^2)^3}{r_0^6}} I_0 & (3.6) \\
 &= 2\pi d \int_0^\infty \frac{\rho d\rho}{1 + \frac{(r^2+\rho^2)^3}{r_0^6}} I_0 \\
 &= 2\pi \frac{dr_0^2}{\alpha^6} \int_0^\infty \frac{\gamma d\gamma}{\frac{1}{\alpha^6} + [1 + (\frac{\gamma}{\alpha})^2]^3} I_0
 \end{aligned}$$

$\alpha = \frac{r}{r_0}$ et $\gamma = \frac{\rho}{r_0}$ sont des quantités adimensionnelles et d est la densité moléculaire de greffage.

En se basant sur le calcul de la densité de greffage d de la molécule APS-Alexa sur la surface de la silice que nous avons effectué, nous avons trouvé pour d la valeur 0,52 molécules/ 1nm^2 [21]. Avec $r_0 = 5,6\text{nm}$, nous pouvons calculer l'intensité émise par une molécule distante de r d'un plan ($I_{\text{molécule}/\text{plan}}$) (Figure 3.21, courbes bleu et noir).

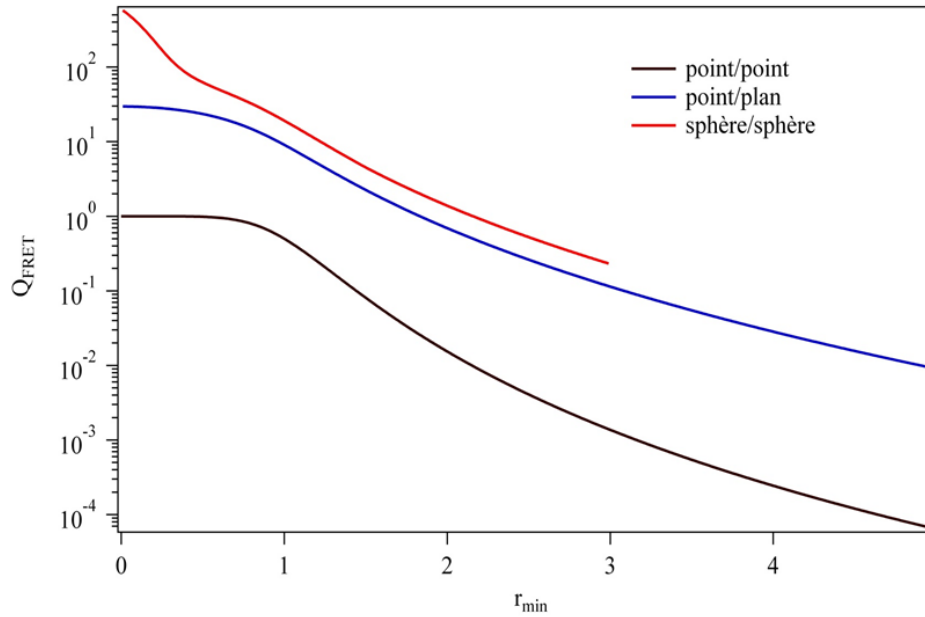


FIGURE 3.21 – Variation de l'intensité émise en fonction de la distance r .

On peut en déduire alors l'intensité émise par deux particules. Nous allons sommer les intensités émises par les fluorophores sur les surfaces de deux particules distantes de r . Pour permettre un calcul facile, nous approchons les sphères par des paraboloides de révolution (Figure (3.22)).

$$r = r_{min} + \frac{r^2}{R} \quad (3.7)$$

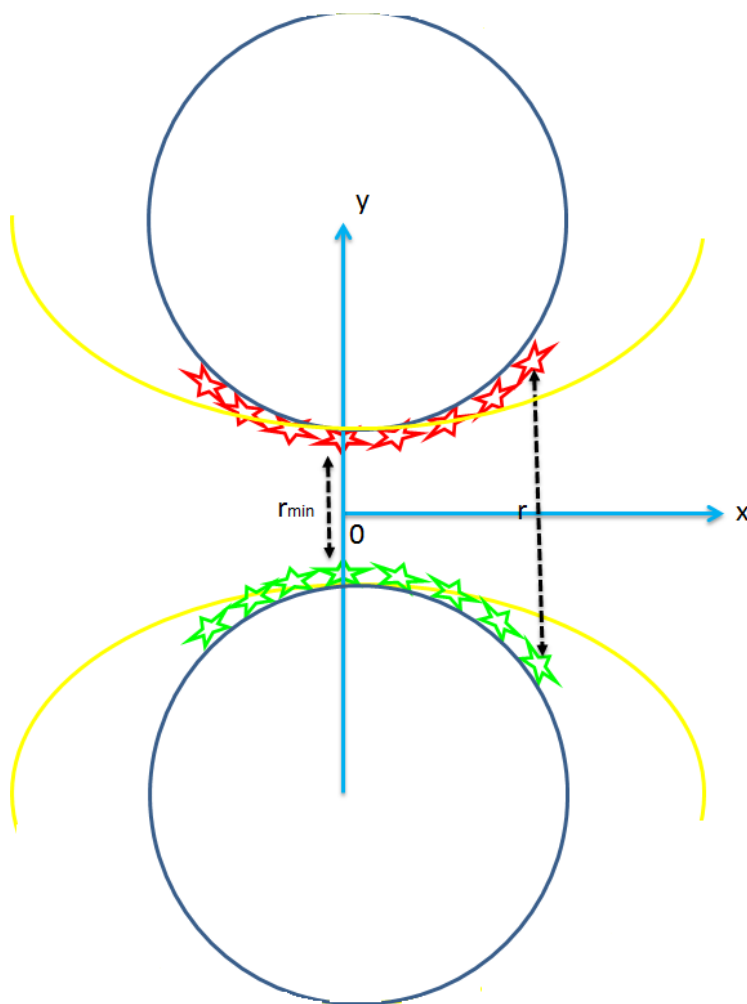


FIGURE 3.22 – Schéma de l'approximation parabolique de la surface sphérique des particules.

L'intensité transférée entre deux sphères est donnée par l'intégration suivante :

$$I_{\text{sphère/sphère}} = 2\pi \int_0^\infty I_{\text{molécule/plan}}\left(r_{\text{min}} + \frac{x^2}{R}\right) x dx \quad (3.8)$$

avec le changement de variable : $\rho = \frac{x^2}{R}$, on a $2x dx = R d\rho$, l'intégrale prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} I_{\text{sphère/sphère}} &= 2\pi \int_0^\infty I_{\text{molécule/plan}}(r_{\text{min}} + \rho) d\rho \quad (3.9) \\ &= 2\pi r_0 \int_0^\infty I_{\text{molécule/plan}}(\alpha + u) du \\ &= 2\pi r_0 \int_\alpha^\infty I_{\text{molécule/plan}}(v) dv \end{aligned}$$

avec $v = \alpha + u$, $r_{\text{min}} = \alpha r_0$ et $\rho = u r_0$

Nous avons tracé cette intensité entre deux sphères dans la figure (3.21, courbe rouge). Cette figure montre bien qu'à très faible distance entre les particules, l'intensité $I_{\text{sphère/sphère}}$ est largement supérieure à l'intensité $I_{\text{molécule/molécule}}$ avec un rapport $\sim 10^3$ et avec l'intensité $I_{\text{molécule/plan}}$ avec un rapport de 20. Cependant, cette intensité diminue rapidement avec l'augmentation de la distance par rapport à $I_{\text{molécule/molécule}}$ et $I_{\text{sphère/plan}}$.

3.4.2 Obtention des images par microscopie confocale

Les images sont obtenues par microscopie confocale à fluorescence. Notre but se porte principalement sur l'observation du transfert d'énergie non radiatif dans une suspension colloïdale concentrée composée de particules de silice fluorescentes de 1 à $10\mu\text{m}$. Nous réalisons des images de la suspension colloïdale à l'aide d'un microscope confocal. Les pinholes d'excitation et de collection sont formés par les ouvertures de deux fibres optiques de $50\mu\text{m}$ de coeur. L'échantillon est placé

sur une platine de translation piézoélectrique, et est illuminé à l'aide d'un laser à $\lambda = 400 \text{ nm}$. Un objectif d'illumination et de collection est utilisé, de sorte que le grossissement de notre optique est 100 fois. La lumière fluorescée traverse ensuite un filtre notch qui illumine l'intensité à la longueur d'onde d'émission. Elle est ensuite séparée par un spectromètre. Deux images sont alors prises, la première à la longueur d'onde d'émission du fluorophore donneur (nous l'appellerons l'image verte), et la seconde à la longueur d'onde d'émission du fluorophore accepteur (image rouge). Pour une acquisition d'image typique, la taille d'un pixel est $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ et celle de l'image $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ dans un plan perpendiculaire à l'axe optique et $20 \mu\text{m}$ le long de l'axe optique. Ainsi, le nombre de pixels par plan perpendiculaire à l'axe optique est 25600. Le temps d'acquisition nécessaire à la mesure de l'intensité émise par le fluorophore accepteur est $0,015 \text{ s}$ par pixel. Nous avons choisi d'imager des billes suffisamment grosses pour pouvoir résoudre deux points de contact voisins. Nous avons donc choisi d'imager des particules de $3 \mu\text{m}$ de diamètre. L'échantillon est préparé en laissant sédimenter les particules. Nous observons alors une couche de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur la face inférieure de l'échantillon (Figure (3.23)).

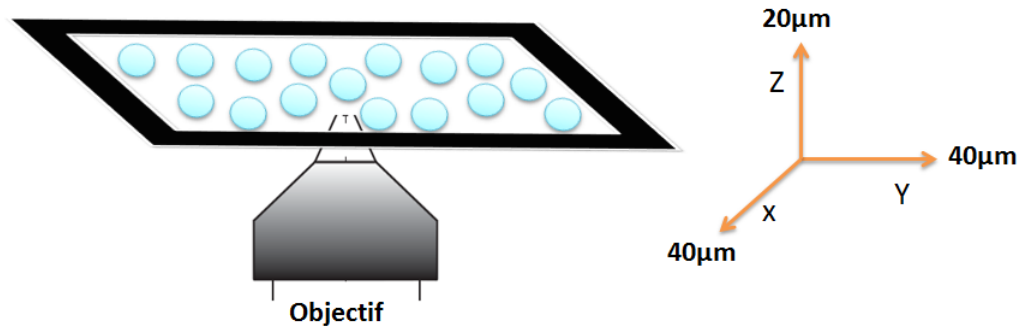


FIGURE 3.23 – Observation en microscopie confocale de l'échantillon préparé. L'échantillon contient un mélange équimolaire des particules greffées par les deux fluorophores.

Nous ne contrôlons donc pas la fraction volumique de l'échantillon. Elle est de l'ordre de $\phi = 50\%$. Dans le volume observé, se trouvent environ 800 particules. Dans les conditions de préparation, la suspension est désordonnée. Si nous sup-

posons que le nombre de particules voisines d'une particule donnée est d'environ 6, alors le nombre total de paires de voisines est de l'ordre 2500. Comme nous ne pouvons observer que la moitié des contacts (ceux entre une particule donneuse et une particule acceptrice), environ 1250 contacts sont susceptibles d'être mesurés par échantillon.

3.4.3 Traitement des images et résultats

Le traitement des images obtenues en microscopie confocale à fluorescence consiste dans un premier temps à assembler les deux images dans une matrice pour pouvoir analyser et explorer les informations contenues dans ces données. Cette matrice image permet d'identifier les particules rouges (greffées par Alexa 647) et les particules vertes (greffées par Alexa 488). Si l'intensité des particules vertes en un point donné $I_{515}(p)$ est supérieure à l'intensité des particules rouge $I_{665}(p)$ ($I_{515}(p) > I_{665}(p)$) on garde l'intensité verte en ce point $I_{515}(p)$, si non on garde l'intensité rouge ($I_{665}(p)$). Nous cherchons ensuite les maxima locaux de cette surface afin d'identifier le centre de chacune des particules. Pour trouver les particules voisines nous avons utilisé la tessellation de Voronoï : connaissant la position des centres des particules, nous associons à tout point du plan un de ces centres.

Pour ce faire, chaque point du plan est associé au centre le plus proche. S'il est équidistant de deux ou plusieurs centres, il est associé à ces centres, et définit la frontière entre les cellules de Voronoï (Figure (3.24)).

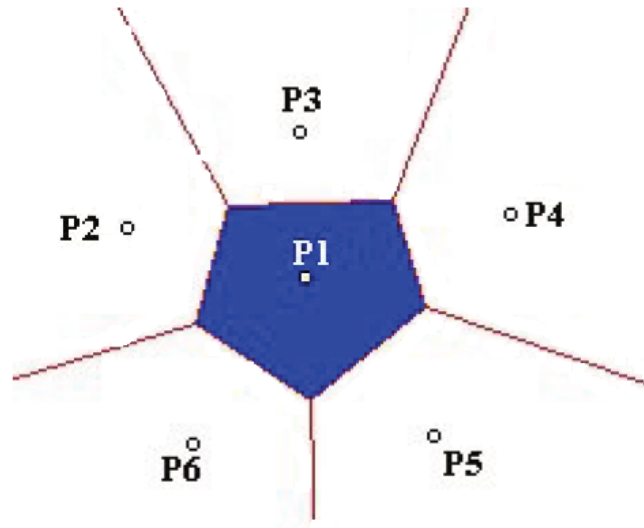


FIGURE 3.24 – Tessellation de Voronoï plane pour six sites.

Nous réalisons ensuite une triangulation de Delaunay pour identifier les particules voisines. Sur chaque côté d'un triangle de Delaunay qui relie une particule rouge à une particule verte, on trace les intensités $I_{515}(p)$ et $I_{665}(p)$ (Figure (3.25)).

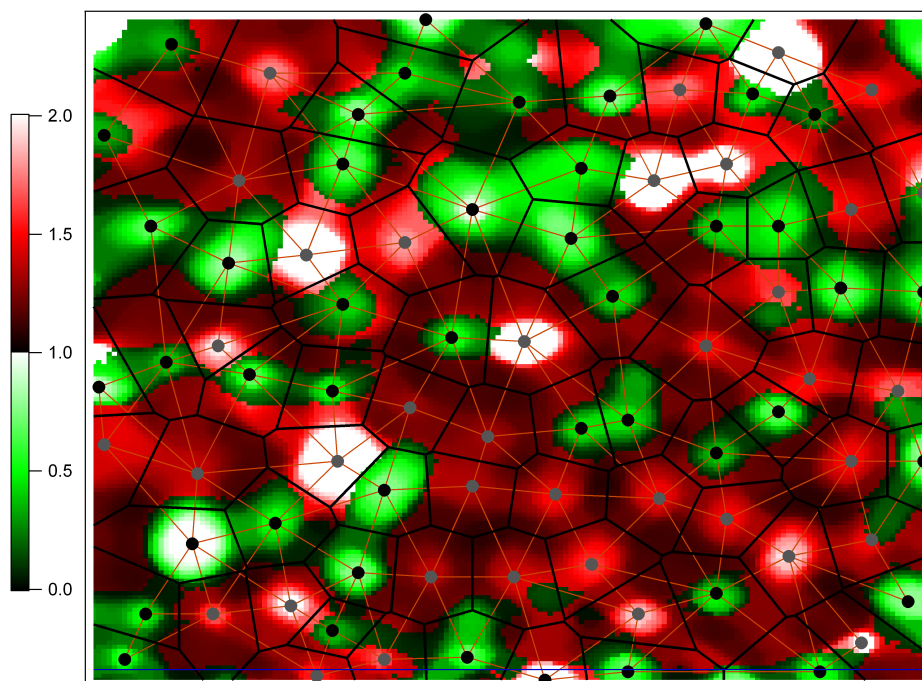


FIGURE 3.25 – Tessellation de Voronoï de l'image obtenue en microscopie confocale des particules rouges et vertes. Les frontières de la tessellation de Voronoï sont indiquées en noir. La triangulation de Delaunay qui relie les centres de particules voisines, est représentée en rouge.

En l'absence de transfert d'énergie, l'intensité dans chaque longueur d'onde est fonction décroissante de la distance au centre de la particule (Figure (3.26a)). Lorsqu'un transfert d'énergie est observé, on mesure une augmentation rapide et très localisée (sur 1 ou 2 pixels) de l'intensité à la longueur d'onde d'émission de l'accepteur (Figure (3.26b)).

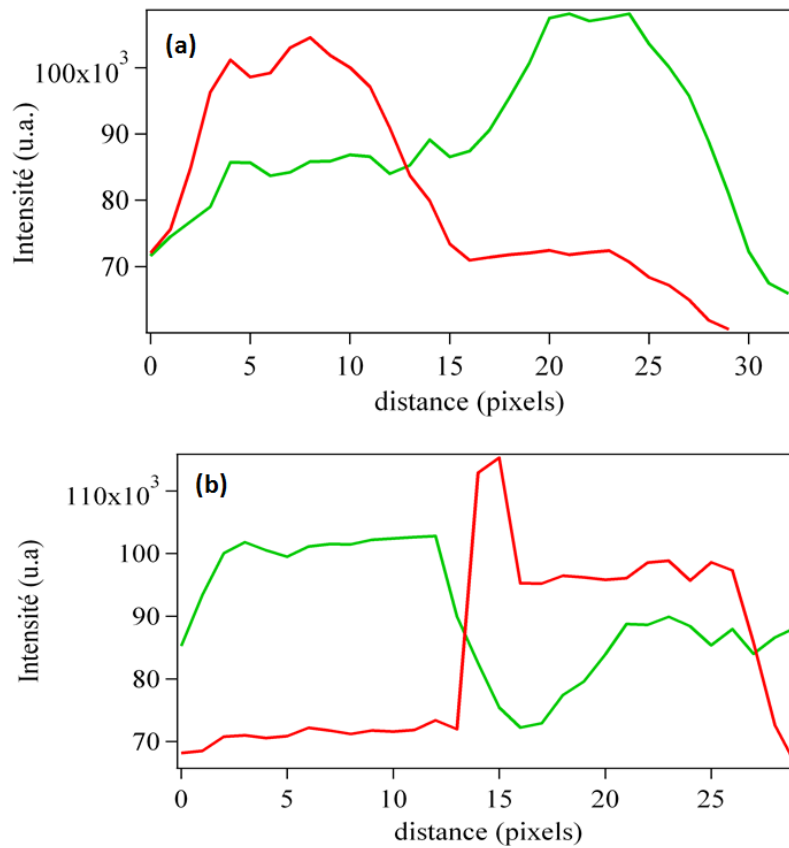


FIGURE 3.26 – Observation de transfert d'énergie de fluorescence entre une particule donneuse et une acceptrice. En (a) : pas de transfert. En (b) : on observe un maximum d'intensité, émise par la particule acceptrice, près du contact entre les deux particules.

Pour cet échantillon, le nombre de contacts observés est 87, soit seulement

environ 7% du nombre de contacts observables. Aussi une très grande majorité des particules au contact ont une distance entre leur surface supérieure à la sensibilité maximale du FRET, d'environ 2nm. Nous avons donc cherché à diminuer la distance entre les surfaces des particules. À cause du long temps d'intégration nécessaire à mesurer des images en fluorescence, nous n'avons pas essayé de faire d'observation sous écoulement, comme cela était initialement notre but. Nous avons donc cherché à diminuer la distance entre les particules en diminuant leurs interactions électrostatiques répulsives. Nous avons ainsi préparé des suspensions dans des solutions salines de $CaCl_2$, aux concentrations 0,5M, 1M, 1,5M et 2M. L'évolution du nombre moyen de contacts observés par FRET sur le nombre de particules (rouges+vertes) au contact est représenté dans la figure (3.27) suivante :

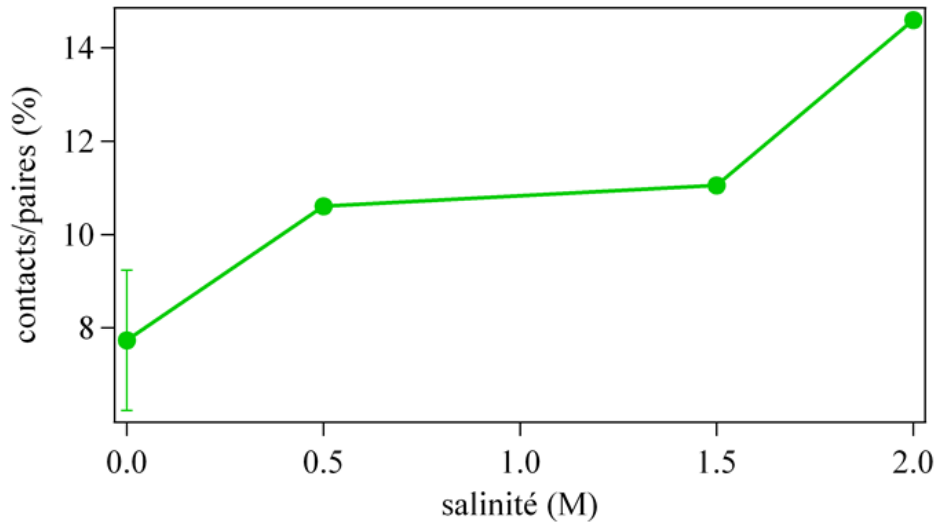


FIGURE 3.27 – Rapport du nombre de contacts pour lequel du FRET a été observé au nombre total de paires de particules voisines acceptrice/donneuse. Pour la concentration 0M, cinq observations différentes ont été effectuées. La dispersion des résultats est donnée par la barre d'erreur.

On observe donc une augmentation légère des différents contacts avec la salinité.

3.5 Conclusion

Nous avons montré que le FRET permettait d'observer les contacts entre particules colloïdales de taille micronique. Cependant, nous n'avons pas pu utiliser cette technique pour visualiser un réseau de contacts dans une suspension sous écoulement, et ce pour plusieurs raisons :

- * la distance maximale observable par FRET est trop faible et seule une petite fraction de colloïdes au contact est effectivement observée,
- * le temps d'acquisition d'une image est beaucoup trop long pour qu'elle soit prise sous écoulement.

Bibliographie

- [1] A. Fink, E. Bohn, W. Stober. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62-69, (1968).
- [2] T. Sugimoto. Fine particles. synthesis, characterisation, and mechanisms of growth, vol. 92 of surfactant science series. Marcel Dekker, (2000).
- [3] DE G. Karmakar, B and D. Ganguli. Dense microspheres from organic in inorganic acid hydrolysis of teos. *journal of non-crystalline solids. science series.* Marcel Dekker, 272, 119-126, (2000).
- [4] J. N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. Academic Press, (1991).
- [5] R. Masuda. Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline solids*, 121, 289-293, (1990).
- [6] G. Herbert. Synthesis of monodispersed silica powders ii. controlled growth reaction and continuous production process. *Journal of the European Ceramics Society*, 14, 205-214, (1994).
- [7] E. Pelizzetti. Fine particles and technology., vol. 12 of 3. kluwer academic publishers, (1996).
- [8] G Bogush and C. Zukoski. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 142, 1-18, (1991).
- [9] M C. Bogush, G. Tracy and C. Zukoski. Preparation of monodisperse silica particles : control of size and mass fraction. *Journal of NonCrystalline Solids.*, 104, 95-106, (1988).
- [10] G. HERBERT, Synthesis of monodispersed Silica Powders II. Controlled Growth Reaction and Continuous Production Process. *Journal of the European Ceramics Society.*, 14 ,205-214, (1994).

- [11] Senthilkumar Murugesan Abhay Asthana Dinesh Mishra Vijayaraj Rajkumar Manoj Tare Surbhi Saraf Narendra Kumar Jain Manoj Nahar, Tathagata Dutta. Functional polymeric nanoparticles : an efficient and promising tool for active delivery of bioactives. *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst.*, 23, 259-318, (2006).
- [12] Y. Lu J. MacLellan Y. Xia, Y. Yin. Template assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Adv. Funct. Mater.*, 13, 907-918, (2003).
- [13] Waddell. T.G, Leyden D.E and DeBello M.T. The nature of organosilane to silica-surface bonding. *J.Am.Chem.Soc.*, 103, 5303-5307, (1981).
- [14] M. Minsky Memoir on Inventing the confocal Scanning Microscope. *Scanning.*, 10, 128- 138, (1988).
- [15] Selvin PR. The renaissance of fluorescence resonance energy transfer. *Nat Struct Biol.*, 7, 730-734, (2000).
- [16] Stryer L. Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler. *Annu Rev Biochem.*, 47, 819-846, (1978).
- [17] Dale RE, Eisinger J and Blumberg WE. The orientational freedom of molecular probes. The orientation factor in intramolecular energy transfer. *Biophys J.*, 26, 161-193, (1979).
- [18] Sokol DL, Zhang X, Lu P and Gewirtz AM. Real time detection of DNA.RNA hybridization in living cells. *Proc Natl Acad Sci USA.*, 95, 11538-11543, (1998).
- [19] Chan SS, Arndt-Jovin DJ and Jovin TM. Proximity of lectin receptors on the cell surface measured by fluorescence energy transfer in a flow system. *J Histochem Cytochem.*, 27, 56-64, (1979).
- [20] Miyawaki A, Llopis J, Heim R, McCaffery JM, Adams JA, Ikura M and Tsien RY. Fluorescent indicators for Ca^{2+} based on green 117 fluorescent proteins and calmodulin. *Nature.*, 388, 882-887, (1997).
- [21] Westcott S.L, Oldenburg S.J, Lee T. R, Halas N.J. Formation and adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticles Surfaces. *Langmuir.*, 14, 5396-5401, (1998).

Conclusion

Le but de cette thèse était d'étudier l'organisation des contacts entre particules dans une suspension colloïdale concentrée sous écoulement. En effet, alors que les observations macroscopiques de non linéarité dans la réponse de ces suspensions à l'application d'une contrainte (existence d'une contrainte seuil d'un côté, phénomènes de rhéoépaississement et de blocage de l'autre) sont évidentes, leur origine microscopique n'est pas claire.

Nous avons essayé de combler un hiatus entre les données expérimentales et numériques d'une part et les hypothèses sur les origines microscopique de ces non-linéarités d'autre part. En effet, alors qu'il est relativement aisé de mesurer expérimentalement les positions des particules lors de l'écoulement [45], il semble raisonnable de penser que ce sont les contraintes associées à l'écoulement de lubrification entre les particules les plus proches, qui sont responsables de l'organisation microscopique de ces suspensions (que ce soit par la formation de clusters hydrodynamiques, ou par la formation d'arches), et qui, *in fine*, contrôlent la réponse rhéologique de ces suspensions.

Nous avons donc cherché :

- à étudier les propriétés du champ de contrainte intercolloïdale dans la suspension, par simulation numérique,
- et, à défaut de pouvoir mesurer la contrainte, à observer expérimentalement l'organisation des contacts entre particules.

Les simulations numériques nous ont montré que le champ de contrainte interparticulaire était en effet fortement anisotrope, mais, contrairement à ce que laissent penser les hypothèses de clusters hydrodynamiques ou de chaînes de forces [76,77,78,79,80,81,82,83,84], cette anisotropie a son axe préférentiel dans un plan parallèle à la direction de l'écoulement.

Les mesures expérimentales nous ont seulement permis d'imager les particules les plus proches au contact, en l'absence d'écoulement. Le rendement de la technique d'imagerie que nous avons choisi n'est pas assez grand pour imager la suspension en écoulement et de plus, sa limitation à la mesure des plus faibles distances ne nous a permis de voir qu'une faible fraction des particules au contact.

