

MASTER DE PHYSIQUE

Matière Molle

Master 1, Physique Fondamentale

Université Paris-Saclay

UFR des Sciences d'Orsay- ENS Paris-Saclay

Rédigé par Brigitte Pansu

Année universitaire 2020-2021

Table des matières

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Introduction | 5 |
| 1.1 | Les objets rencontrés en matière molle | 5 |
| 1.2 | Grandeurs mécaniques | 7 |
| 1.2.1 | Tenseur des contraintes | 7 |
| 1.2.2 | Elasticité | 8 |
| 1.2.3 | Viscosité | 9 |
| 1.3 | Bibliographie générale : | 10 |
| 2 | Mouvement Brownien | 11 |
| 2.1 | Les éléments essentiels du mouvement Brownien | 12 |
| 2.2 | Equation de Langevin et coefficient de diffusion individuel | 13 |
| 2.2.1 | Corrélation des vitesses | 13 |
| 2.2.2 | Approche en terme de transformée de Fourier | 14 |
| 2.2.3 | Déplacement des particules et loi de diffusion | 16 |
| 2.2.4 | Comparaison avec la diffusion en phase gazeuse | 18 |
| 2.3 | Diffusion et gravité | 18 |
| 2.4 | Références : | 20 |
| 3 | Interactions | 21 |
| 3.1 | Interaction de van der Waals | 21 |
| 3.1.1 | Entre molécules | 21 |
| 3.1.2 | Entre deux particules homogènes | 23 |
| 3.2 | Mesure des interactions de van der Waals | 24 |
| 3.3 | Constante de Hamaker : présence d'un milieu 3 et Effets collectifs | 25 |
| 3.3.1 | Constante de Hamaker $A_{12,3}$ | 25 |
| 3.3.2 | Effets collectifs | 27 |
| 3.4 | Interactions électrostatiques | 27 |
| 3.4.1 | Interactions électrostatiques versus kT : longueur de Bjerrum | 27 |
| 3.4.2 | Théorie de Debye-Hückel | 28 |
| 3.4.3 | Lien entre potentiel de surface et densité de charge de surface | 30 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.4 | Interactions entre surfaces chargées | 31 |
| 3.5 | Théorie DLVO | 34 |
| 3.6 | Autres interactions | 34 |
| 3.7 | Références | 36 |
| 4 | Auto-assemblage | 37 |
| 4.1 | Rappels sur les transitions de phase | 37 |
| 4.2 | Comment l'entropie peut-elle conduire à l'ordre? | 39 |
| 4.2.1 | Sphères dures : transition désordre-ordre | 39 |
| 4.2.2 | Suspensions d'objets anisotropes | 41 |
| 4.3 | Phases cristal liquide thermotropes | 42 |
| 5 | Annexes | 45 |
| 5.1 | Interactions de van der Waals, Films, Constante de Hamaker A_{123} | 45 |
| 5.1.1 | Energie d'un film d'épaisseur d | 45 |
| 5.1.2 | Energie d'un film d'épaisseur d de matériau 3 compris entre 1 tranche de ma- tériau 1 et une tranche de matériau 2 | 46 |
| 5.2 | Energie de van der Waals entre sphères | 47 |
| 5.3 | Constante de Hamaker : Effets Collectifs | 48 |
| 5.4 | Second coefficient du Viriel | 51 |

Chapitre 1

Introduction

La “matière molle”, c’est de la matière condensée mais dont les propriétés physiques sont très sensibles à des sollicitations extérieures (mécanique, électrique, optique...) et donc pilotables. Ces systèmes vont ainsi allier fluidité et structure, à la frontière entre l’état solide et l’état liquide. Du fait de leur ”souplesse”, ces systèmes sont très utilisés dans de nombreux processus industriels (cosmétique, agro- alimentaire, revêtements,...) et sont largement présents dans le monde du vivant. Comprendre le comportement de la matière molle fait cependant appel à des concepts de physique fondamentale très variés.

1.1 Les objets rencontrés en matière molle

La figure 1.1 présente les grandes classes de molécules ou d’objets concernés.

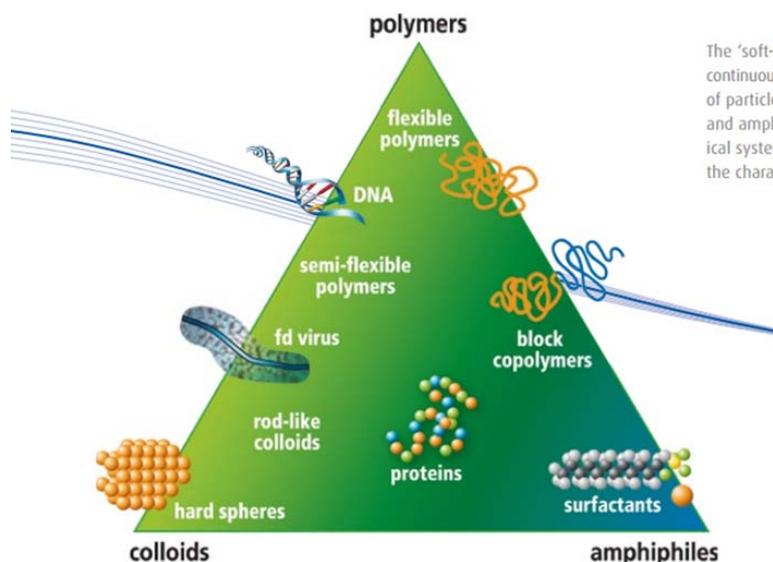


FIGURE 1.1 – Les objets en matière molle (source Réseau SoftComp)

Voici quelques définitions :

1. Un colloïde est un objet dont la dimension est comprise entre le nanomètre et le micromètre. Une **suspension colloïdale** est une suspension de ces objets dans un fluide. C'est donc un système à deux phases séparées mais qui macroscopiquement apparaît homogène : le lait en est un exemple courant. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions macroscopiques (particules de taille supérieure au micromètre) et les solutions vraies (molécules de taille inférieure au nanomètre).

Le terme "colloïde" vient du grec kolla (colle). Le terme colloïde fait souvent référence à des objets solides, mais il existe aussi des suspensions d'objets liquides comme des micelles de tensioactifs ou des gouttes stabilisées par des tensioactifs dans les émulsions.

2. Un polymère est une macromolécule constitué de l'enchaînement de nombreuses sous-unités. Si cet enchaînement est linéaire, le polymère va présenter une certaine flexibilité au-delà d'une longueur appelée longueur de persistance. Un brin d'ADN court de moins de 50 nm est considéré comme rigide, donc plus proche d'un colloïde. Un brin d'ADN beaucoup plus long aura un comportement flexible comme une chaîne carbonée.

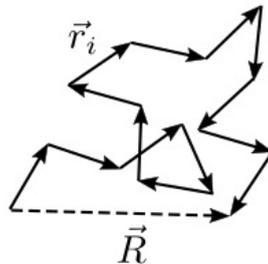


FIGURE 1.2 – Modèle Gaussien de polymère (source Wikipedia)

Le modèle de base le plus simple est le polymère Gaussien. Dans ce modèle, le polymère est constitué d'une unité de base de longueur fixée a et chaque unité est orientée de manière aléatoire par rapport à ses voisines, toutes les directions étant équiprobables (isotrope). Ainsi, la géométrie d'une chaîne est équivalente à celle d'une marche aléatoire simple à 3 dimensions. Soit \vec{R} le vecteur qui relie les deux extrémités. L'unité i est repérée par le vecteur \vec{r}_i et donc

$$\vec{R} = \sum_i \vec{r}_i \quad (1.1)$$

On peut en déduire que :

$$\vec{R}^2 = \sum_{i,j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \quad (1.2)$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle \quad (1.3)$$

$$= \left\langle \sum_{i=j} \vec{r}_i^2 \right\rangle \quad (1.4)$$

$$= N a^2 \quad (1.5)$$

Dans ce modèle, on peut montrer que pour un grand nombre de pas, la distance entre les deux extrémités de la chaîne suit une loi gaussienne, d'où le nom du modèle. Ce modèle néglige toutefois toutes les interactions entre monomères pouvant induire des corrélations entre les orientations.

La loi Gaussienne se déduit du théorème central limite (aussi improprement appelé théorème de la limite centrale ou centrée) qui établit la convergence en loi de la somme d'une suite de variables aléatoires vers la loi normale. Ce théorème montre que toute somme de variables aléatoires indépendantes tend dans certaines conditions (réunies dans cette situation) vers une variable aléatoire gaussienne.

En ce qui concerne le mouvement Brownien :

$$X = \sum_i x_i \quad (1.6)$$

$$\langle x_i \rangle_i = 0 \quad (1.7)$$

$$\wp(X) \cong \exp^{-\frac{X^2}{2N\langle x_i^2 \rangle}} \quad (1.8)$$

$$\cong \exp^{-\frac{3X^2}{Na^2}} \quad (1.9)$$

$$\mathcal{P}(\vec{R}) \cong \exp^{-\frac{3X^2}{2Na^2}} \exp^{-\frac{3Y^2}{2Na^2}} \exp^{-\frac{3Z^2}{2Na^2}} \quad (1.10)$$

$$\mathcal{P}(\vec{R}) \cong \exp^{-\frac{3R^2}{2Na^2}} \quad (1.11)$$

Avec la normalisation :

$$\mathcal{P}(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp^{-\frac{3R^2}{2Na^2}}$$

Ce qui conduit à une énergie libre du type :

$$\mathcal{F}(\vec{R}) \cong -k_b T \ln \mathcal{P}(\vec{R}) \cong \frac{3}{2} k_b T \frac{R^2}{Na^2} + \mathcal{F}_0 \quad (1.12)$$

1.2 Grandeurs mécaniques

À la frontière entre solide et liquide, il est essentiel de bien caractériser les propriétés mécaniques de ces systèmes.

1.2.1 Tenseur des contraintes

L'application de forces sur un matériau s'exprime via le **tenseur des contraintes** σ_{ij} et le lien avec la force appliquée \mathbf{F} sur toute surface extérieure d'aire S dont la normale est \mathbf{n} est : $F_i = \sigma_{ij} S n_j$. Le tenseur des contraintes a la dimension de pression, donc s'exprime en Pascal. Il est symétrique, la partie antisymétrique étant liée à des couples locaux.

Une pression P isotrope est alors décrite par $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$. Les éléments non diagonaux sont eux associés à du cisaillement.

1.2.2 Elasticité

Quand on applique une contrainte à un matériau solide, il se déforme élastiquement à condition que la contrainte ne soit pas trop forte. Dans ce régime, quand on relâche la contrainte, le matériau revient à son état initial, ce qui n'est pas le cas dans le cas de fortes contraintes pour lesquelles peuvent apparaître de la plasticité (déformation irréversible) voire la rupture.

Si il y a déformation, cela veut dire que tout les points du matériau ne se déplace pas de façon identique. On peut alors définir le tenseur des déformations à partir du gradient du vecteur déplacement \mathbf{u} :

$$\epsilon_{ij} = 1/2(\partial_i u_j + \partial_j u_i) \quad (1.13)$$

Seule la partie symétrique de ce tenseur caractérise la déformation. Ce tenseur n'a pas de dimension.

Les éléments diagonaux correspondent à des variations relatives de longueur et la trace du tenseur ϵ correspond à la variation relative de volume :

$$\text{Trace}(\epsilon) = \frac{\Delta V}{V}.$$

Les éléments non diagonaux sont quant à eux associés à des changements d'angle, par exemple d'angles de liaison.

En élasticité linéaire, ces deux tenseurs sont reliés par un tenseur d'élasticité lui aussi symétrique et dont le nombre d'éléments indépendants va être réduit par les symétrie du matériau. Pour un matériau parfaitement isotrope, il n'y a que 2 constantes élastiques : le module d'Young E qui a la dimension d'une pression et le coefficient de Poisson ν sans dimension, définies par :

$$\epsilon_{xx} = (1/E)\sigma_{xx} - (\nu/E)\sigma_{yy} - (\nu/E)\sigma_{zz} \quad (1.14)$$

$$\epsilon_{yy} = -(\nu/E)\sigma_{xx} + (1/E)\sigma_{yy} - (\nu/E)\sigma_{zz} \quad (1.15)$$

$$\epsilon_{zz} = -(\nu/E)\sigma_{xx} - (\nu/E)\sigma_{yy} + (1/E)\sigma_{zz} \quad (1.16)$$

$$(1.17)$$

On a de plus :

$$\epsilon_{xy} = \frac{2(1+\nu)}{E}\sigma_{xy}$$

On en déduit que soumis à une pression P ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -P$), le matériau se déforme avec une variation de volume telle que

$$\text{Trace}(\sigma) = -3P = E/(1-2\nu)\frac{\Delta V}{V}$$

ce qui donne une compressibilité

$$\chi^T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{3(1-2\nu)}{E}.$$

Les modules élastiques des solides classiques sont au -delà du GPa, alors que ceux des élastomères au-dessus de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire quand le polymère est microscopiquement liquide, sont de l'ordre du MPa. La valeur du module élastique s'explique par le fait que la

nature de l'élasticité est foncièrement différente dans les polymères car d'origine entropique. De même le coefficient de Poisson dans les élastomères est 0.5, donc le volume se conserve.

Faites une expérience simple. Tirer sur un élastique plat : il s'allonge dans la direction de l'étiement mais se rétrécit dans les 2 directions perpendiculaires. Si vous l'étirez d'un facteur 2 dans la direction principale, la largeur, comme l'épaisseur, est alors divisée par $\sqrt{2}$, ce qui montre que le volume se conserve même à forte déformation. Cette conservation du volume est lié à la nature liquide à l'échelle moléculaire permettant des réarrangements locaux, ce qui n'est pas possible dans les solides cristallins. Un élastomère, comme un liquide, n'est donc pas compressible mais ne coule pas et se déforme facilement mais à volume constant. Dans un élastomère, les chaînes de polymère fluides sont attachées de façon covalente ensemble ce qui évite l'écoulement du matériau.

1.2.3 Viscosité

Dans le cas d'un liquide, celui-ci va couler sous l'action d'une contrainte par exemple sous son propre poids. Dans un modèle continu, on considère des petits éléments de liquide qui se déplacent avec une vitesse \vec{v} . La viscosité est liée aux forces de frottement entre ces éléments de liquide si ils ne se déplacent pas tous à la même vitesse. On définit alors le tenseur des gradients de vitesse, en fait sa partie symétrique seulement pour éliminer les rotations, tenseur qui n'est autre que la dérivée par rapport au temps du tenseur des déformations :

$$\dot{\epsilon}_{ij} = 1/2(\partial_i v_j + \partial_j v_i) \quad (1.18)$$

Pour un liquide isotrope il existe une relation simple entre le tenseur des contraintes, ce tenseur et la viscosité, dans le régime linéaire :

$$\sigma_{ij} = \eta \dot{\epsilon}_{ij}, \text{ si } i \neq j \quad (1.19)$$

η est la viscosité du liquide et s'exprime en Pa.s. La trace du tenseur ϵ_{ij} est la divergence du vecteur vitesse qui est nulle pour un fluide incompressible comme un liquide. La viscosité d'un liquide est donc reliée à une contrainte de cisaillement.

La compréhension des comportements mécaniques en matière molle est donc une subtile association de comportement à la fois solide et liquide. Quand en plus, les systèmes sont actifs comme en biologie, c'est-à-dire peuvent être source d'énergie mécanique en consommant de l'énergie chimique, alors la complexité s'accroît.

1.3 Bibliographie générale :

Voici quelques ouvrages généraux, des références plus spécifiques sont proposées à la fin de plusieurs chapitres

1. *Physique de la Matière Molle*, F. Brochard-Wyart, P. Nassoy, P. H. Puech, Dunod, Sciences Sup - (simple et général *)
2. *La juste argile*, C. Williams, M. Daoud, EDP Sciences (**)
3. *Liquides : Solutions, dispersions, Emulsions, Gels*, B. Cabane, S. Hénon, Belin, Collection Echelles (***)
4. *Soft Condensed Matter*, Richard A.L. Jones, Oxford University Press(**)
5. *Fundamentals of Soft Matter Science*, Linda S. Hirst, CRC Press (**)
6. *Colloid Science : Principles, Methods and Applications*, T. Cosgrove Ed, Wiley 2010 (**)
7. *Theory of Simple Liquids : with Applications to Soft Matter* Jean-Pierre Hansen, I.R. McDonald (****)
8. *Colloidal Dispersions* *** W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, Cambridge University Press, (****)
9. Polycopié de cours de Physique Statistique de la Matière Molle : https://www.lptmc.jussieu.fr/files/Cours_PhystatM2_Aslangul.pdf

Chapitre 2

Mouvement Brownien

L'agitation thermique joue un rôle essentiel en matière molle et s'exprime notamment dans le mouvement Brownien. Des particules de petite taille, inférieure à typiquement 10 microns, sont agitées quand elles sont dispersées dans un solvant d'un mouvement erratique visible au microscope optique. Brown (1849-1853) est un botaniste anglais qui a été l'un des premiers scientifiques de sa discipline à utiliser un microscope optique. C'est avec cet instrument qu'il observa et décrivit finement le mouvement de grains de pollen dispersés dans l'eau même si d'autres naturalistes avaient déjà fait cette observation. Ce mouvement erratique est subi par tout objet sub-microscopique (de taille inférieure à 10 μm typiquement. Il est facile d'observer expérimentalement que ce mouvement semble plus "lent" si les objets sont plus gros ou si la viscosité du liquide est plus grande.

En 1905, Albert Einstein donne une description quantitative du mouvement brownien et c'est en 1908 que Paul Langevin en proposa une équation stochastique pour le décrire. Dans son article, Einstein indique notamment que des mesures faites sur le mouvement permettent d'en déduire leur dimension moléculaire. Jean Perrin réalise ce programme et publie en 1909 une valeur du nombre d'Avogadro, ce qui lui vaut un prix Nobel en 1926. Il décrit également l'extrême irrégularité des trajectoires qui n'ont de tangente en aucun point (cf le célèbre dessin de Perrin d'observations de particules). Le mouvement Brownien est toujours à l'étude et conduit toujours à des résultats originaux comme en témoigne la récente médaille Fields attribuée à Cédric Villani.



FIGURE 2.1 – Robert Brown, source Wikipedia

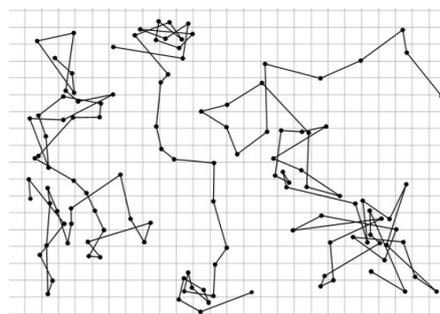


FIGURE 2.2 – Reproduction d'un dessin de Jean Perrin, source Wikipedia

2.1 Les éléments essentiels du mouvement Brownien

L'agitation désordonnée d'objets microscopiques dispersés dans un liquide est le résultat des chocs aléatoires des molécules du liquide à la surface du grain. Même si les chocs sont de nature moléculaire, le liquide va être traité par la suite comme un milieu continu de viscosité η . Pour rappel, la viscosité de l'eau est typiquement 10^{-3} Pa.s. C'est l'ensemble solvant+particules qui est décrit par la physique statistique. Dans ce chapitre, nous allons séparer la contribution des particules et du solvant qui va être considéré comme un milieu continu. Les chocs des molécules de solvant communiquent à chaque particule une certaine énergie cinétique, suivant la loi :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (2.1)$$

La vitesse instantanée des particules est donc beaucoup plus faible que celle des molécules d'eau car leur masse est plus importante. Prenons une particule de rayon $R = 1\mu m$ et de masse volumique égale à celle de l'eau. Sa masse est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-15} kg$ soit 10^{11} fois celle d'une molécule d'eau. Sa vitesse instantanée est alors de l'ordre de $1.7 mm.s^{-1}$.

Intéressons nous maintenant à ce qui provoque ce mouvement erratique et donc ces changements de direction. Dans un gaz, les molécules subissent des chocs entre elles. Mais, dans le mouvement Brownien, la particule est isolée au sein du fluide et ce n'est pas les chocs possibles avec les autres particules éventuellement présentes qui expliquent ce mouvement. Les chocs des molécules de solvant sont isotropes en moyenne et ne favorisent pas plus une direction que l'autre. Mais ça n'est vrai qu'en moyenne. Supposons qu'à un instant t_0 , le solvant envoie la particule dans une certaine direction avec la vitesse v_0 . Que fait alors la particule? Comme on est dans un solvant visqueux la particule est soumise à une force de friction et cette vitesse s'affaiblit avec un temps caractéristique τ

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta R} \quad (2.2)$$

Cependant pendant que la particule perd la mémoire de cette vitesse v_0 elle subit d'autres chocs. Cette analyse est à la base de la description de Langevin. Mais avant d'aborder cette équation, il est possible d'introduire les principales caractéristiques du mouvement Brownien. Nous en avons déjà deux : la vitesse moyenne des particules v_0 et un temps caractéristique τ . Le mouvement Brownien peut être décrit par une marche au hasard dont la durée des pas est τ et la longueur moyen des pas est typiquement $\ell = v_0 \tau$.

Le mobile M part de l'origine O. A l'instant t, il se trouve en M. Le pas i est décrit par le vecteur \vec{r}_i . Le vecteur \vec{OM} est alors donné par :

$$\vec{OM} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (2.3)$$

N est le nombre de pas donné simplement par $N = \frac{t}{\tau}$.

Ce mouvement est analogue à la conformation d'un polymère Gaussien abordé dans le chapitre précédent. Cependant la longueur des pas n'est pas figé contrairement à la taille d'un monomère. On peut en déduire que

$$\langle OM^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.4)$$

La valeur moyenne est relative à toutes les configurations possibles supposées équiprobables. Si on admet que chaque pas est totalement indépendant des autres, alors

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = 0 \quad (2.5)$$

si $i \neq j$.

Donc :

$$\langle OM^2 \rangle = \left\langle \sum_i^N \|\vec{r}_i\|^2 \right\rangle = N \ell^2 = t \frac{\ell^2}{\tau} \approx t v_0^2 \tau \quad (2.6)$$

On retrouve ainsi la loi fondamentale de la diffusion à savoir que la distance apparemment parcourue varie comme la racine du temps avec un coefficient de diffusion D qui varie comme

$$D \approx v_0^2 \tau \approx \frac{kT}{m} \frac{m}{6\pi\eta R} \approx \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2.7)$$

La dimension du coefficient de diffusion est en $L^2.T^{-1}$ et son unité en $m^2.s^{-1}$. On ne peut donc pas parler de vitesse de diffusion puisque le déplacement apparent n'est pas proportionnel au temps mais en racine carrée du temps.

2.2 Equation de Langevin et coefficient de diffusion individuel

2.2.1 Corrélation des vitesses

Paul Langevin a formalisé le mouvement Brownien en introduisant la force de friction visqueuse et une force aléatoire traduisant l'effet du solvant sur la particule. L'équation du mouvement de la particule est alors :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -6\pi\eta R \vec{v} + \vec{f}_{al}(t) \quad (2.8)$$

On peut résoudre cette équation par convolution de la force $\vec{f}_{al}(t)$ à partir de la fonction de Green $\vec{G}(t)$ solution de cette équation quand la force appliquée $\vec{f}(t) = \delta(t)\vec{u}$.

$$\vec{G}(t) = \frac{1}{m} \exp^{-t/\tau} Y(t) \vec{u}$$

Pour un force quelconque \vec{f} , la solution de cette équation est :

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' \exp^{-\frac{t-t'}{\tau}} \vec{f}(t') \quad (2.9)$$

En partant d'une condition initiale telle qu'une vitesse \vec{v}_0 à $t = 0$:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 \exp^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \exp^{-\frac{t-t'}{\tau}} \vec{f}(t') \quad (2.10)$$

Paul Langevin a introduit la notion de force aléatoire. Le caractère aléatoire de cette force va se retrouver dans l'expression de sa fonction de corrélation dans le temps :

$$\langle \vec{f}_{al}(t') \cdot \vec{f}_{al}(t+t') \rangle_{t'} = f_0^2 \delta(t) \quad (2.11)$$

Il n'y a pas de lien entre la force aléatoire entre 2 instants différents, où plus exactement il n'y aura corrélation que sur un instant plus court que tous les autres temps qui vont intervenir dans le problème.

La physique du mouvement Brownien réside dans l'analyse de fonctions de corrélation. L'objectif est alors de relier la fonction de corrélation des vitesses à la fonctions de corrélation de la force $C_{\vec{f},\vec{f}}(t)$. On peut l'obtenir à partir de l'expression générale de $\vec{v}(t)$ obtenue plus haut. Voici une étape intermédiaire de ce calcul pour un temps $t > 0$ qui donne la fonction de corrélation de la vitesse en fonction de la fonction de corrélation de la force appliquée :

$$\langle \vec{v}(t+u) \cdot \vec{v}(u) \rangle_u = \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp^{-y/\tau} Y(y) \int_{-\infty}^{+\infty} dz \exp^{-z/\tau} Y(z) C_{\vec{f},\vec{f}}(t+z-y) \quad (2.12)$$

Pour une force aléatoire :

$$\langle \vec{v}(t+u) \cdot \vec{v}(u) \rangle_u = \frac{f_0^2}{m^2} \frac{\tau}{2} \exp^{-t/\tau} \quad (2.13)$$

2.2.2 Approche en terme de transformée de Fourier

Pour trouver la fonction de corrélation des vitesses, il est plus facile de travailler en transformée de Fourier dans le temps. On utilisera les notations suivantes. Pour une grandeur $x(t)$:

$$x(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \exp i\omega t dt$$

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x(\omega) \exp -i\omega t d\omega.$$

Penchons nous sur la vitesse des particules

$$mi\omega \vec{v}(\omega) = -6\pi\eta R \vec{v}(\omega) + \vec{f}_{al}(\omega) \quad (2.14)$$

On en déduit :

$$\vec{v}(\omega) = \frac{\vec{f}_{al}(\omega)}{i\omega m + 6\pi\eta R} = \frac{\vec{f}_{al}(\omega)}{m} \frac{1}{i\omega + \frac{1}{\tau}} \quad (2.15)$$

Il est essentiel à cette étape de rappeler le lien entre fonction de corrélation et transformée de Fourier. Soit une variable $x(t)$.

$$C_{xx}(t) = \langle x(t+t')x(t') \rangle_{t'} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' x(t+t')x(t') \quad (2.16)$$

$$C_{xx}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' x(\omega') \exp^{i\omega't'} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega x(\omega) \exp^{i\omega(t+t')} \quad (2.17)$$

$$C_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp^{i\omega t} x(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' x(\omega') \frac{1}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' \exp^{i(\omega+\omega')t'} \quad (2.18)$$

$$C_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp^{i\omega t} x(-\omega) x(\omega) \quad (2.19)$$

On en déduit que :

$$\boxed{C_{xx}(\omega) = x(\omega)x(-\omega)} \quad (2.20)$$

On peut aussi remarquer que

$$\boxed{\langle x(t)^2 \rangle = C_{xx}(t=0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega x(-\omega)x(\omega)} \quad (2.21)$$

Si on revient sur la force de Langevin, le bruit est blanc et toutes les fréquences sont équivalentes.

$$C_{\vec{f}_a \cdot \vec{f}_a}(\omega) = f_0^2 \quad (2.22)$$

On en déduit que :

$$C_{\vec{v} \cdot \vec{v}} = \frac{C_{\vec{f}_a \cdot \vec{f}_a}}{m^2} \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (2.23)$$

et donc

$$C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(\omega) = \frac{C_{\vec{f}_a \cdot \vec{f}_a}}{m^2} \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (2.24)$$

$$C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(\omega) \exp^{i\omega t} \quad (2.25)$$

Ce qui conduit en utilisant le théorème des résidus à :

$$\boxed{C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(t) = \frac{f_0^2 \tau}{2m^2} \exp^{-\frac{t}{\tau}}} \quad (2.26)$$

Il est alors facile de remonter à f_0 . En effet :

$$C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(0) = \frac{f_0^2 \tau}{2m^2} = \frac{3k_B T}{m} \quad (2.27)$$

et donc

$$f_0^2 = \frac{6k_B T m}{\tau} = 6\gamma k_B T \quad (2.28)$$

Cette formule est une belle illustration du théorème de fluctuation-dissipation.

Ce théorème aboutit à $P_{inst} \tau = 4(3/2kT)$: l'énergie thermique peut être relié à la puissance instantanée fois le temps de décroissance lié à la friction. Soit δt le temps, que l'on a supposé nul, de corrélation de la force aléatoire. La variation de vitesse associée est $\frac{f_{al} \delta t}{m}$ et la puissance associée est $\frac{f_{al}^2 \delta t}{m} = \frac{f_0^2}{m}$. On obtient ainsi $\frac{f_0^2}{m} \frac{m}{\gamma} = 4(3/2kT)$ ce qui conduit à $f_0^2 = \frac{6k_B T m}{\tau} = \gamma 6k_B T$.

2.2.3 Déplacement des particules et loi de diffusion

Loi de diffusion

Au bout d'un temps t grand devant τ , temps caractéristique de corrélation de la vitesse, la distance L apparente parcourue par le colloïde est

$$\boxed{L^2 = 6Dt} \quad (2.29)$$

La dimension du coefficient de diffusion D est en L^2T^{-1} . Nous allons ainsi montrer que la valeur du coefficient de diffusion D dans un espace de dimension 3 :

$$\boxed{D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}} \quad (2.30)$$

Quand la particule se déplace à 2D, le déplacement apparent de la particule au bout du temps t est donné par

$$L^2 = 4Dt$$

Quand la particule se déplace à 1D, le déplacement apparent de la particule au bout du temps t est donné par

$$L^2 = 2Dt$$

Approche directe

Soit $\mathbf{r}(t)$ le déplacement de la particule par rapport à sa position à l'instant initial.

Par une approche de mécanique classique :

$$\frac{d||r^2||}{dt} = 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}$$

$$\frac{d^2||r^2||}{dt^2} = 2v^2 + 2\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

En introduisant l'équation de Langevin :

$$\frac{d^2||r^2||}{dt^2} = 2v^2 - 2\mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{v}}{\tau} + 2\mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{f}}{m}$$

$$\frac{d^2||r^2||}{dt^2} = 2v^2 - \frac{1}{\tau} \frac{d||r^2||}{dt} + 2\mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{f}}{m}$$

Intéressons nous à aux valeurs moyennes sur les différentes configurations possibles :

$$\left\langle \frac{d^2||r^2||}{dt^2} \right\rangle = 2 \langle v^2 \rangle - \frac{1}{\tau} \left\langle \frac{d||r^2||}{dt} \right\rangle + 2 \left\langle \mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{f}}{m} \right\rangle$$

$$\frac{d^2 \langle ||r^2|| \rangle}{dt^2} = 2 \langle v^2 \rangle - \frac{1}{\tau} \frac{d \langle ||r^2|| \rangle}{dt} + 2 \left\langle \mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{f}}{m} \right\rangle$$

La contribution de la force aléatoire disparaît dans la moyenne et, en dimension 3, :

$$\frac{d^2 \langle ||r^2|| \rangle}{dt^2} = 6 \frac{kT}{m} - \frac{1}{\tau} \frac{d \langle ||r^2|| \rangle}{dt}$$

En résolvant l'équation précédente, on aboutit à :

$$\frac{d \langle ||r^2|| \rangle}{dt} = 6 \frac{kT}{m} \tau + A \exp^{-t/\tau}$$

et donc :

$$||r^2|| = 6 \frac{kT}{\xi} t + A\tau(1 - \exp^{-t/\tau})$$

Si t est grand devant τ , on aboutit ainsi à 3D à :

$$||r^2|| \approx 6 \frac{kT}{\xi} t \approx 6Dt$$

On retrouve bien la loi de diffusion avec

$$D = \frac{kT}{\xi}$$

Approche à partir de la fonction de corrélations des vitesses

Intéressons nous au déplacement de la particule Brownienne en partant de la fonction de corrélation des vitesses :

$$C_{\vec{v},\vec{v}}(t) = \langle v^2 \rangle \exp^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.31)$$

$$\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t') = \int_0^t \vec{v}(t'+u) du$$

$$(\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t'))^2 = \int_0^t \vec{v}(t'+u) du \int_0^t \vec{v}(t'+y) dy$$

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t'))^2 \rangle = \int_0^t du \int_0^t dy \frac{1}{T} \int_0^T dt' \vec{v}(t'+u) \vec{v}(t'+y)$$

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t'))^2 \rangle = \int_0^t du \int_0^t dy \langle v^2 \rangle \exp\left(-\frac{|u-y|}{\tau}\right)$$

$$\int_0^t du \int_0^t dy \langle v^2 \rangle \exp\left(-\frac{|u-y|}{\tau}\right) =$$

$$\int_0^t du \int_0^t dy \exp\left(-\frac{|u-y|}{\tau}\right) = \int_0^t du \left(\int_0^u dy \exp\left(-\frac{u-y}{\tau}\right) + \int_u^t dy \exp\left(-\frac{y-u}{\tau}\right) \right)$$

$$\int_0^t du \int_0^t dy \exp\left(-\frac{|u-y|}{\tau}\right) = \int_0^t du \tau(2 - \exp^{-\frac{u}{\tau}} - \exp^{-\frac{t-u}{\tau}})$$

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t'))^2 \rangle = 2\tau \langle v^2 \rangle (t - \tau(1 - \exp^{-\frac{t}{\tau}}))$$

Quand t est grand devant τ ,

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t'))^2 \rangle \approx 2\tau t \frac{3k_B T}{m} = 6Dk_B T t$$

2.2.4 Comparaison avec la diffusion en phase gazeuse

Cette loi de mouvement Brownien est relatif à une seule particule se déplaçant dans un solvant. Le coefficient de diffusion ainsi défini est appelé coefficient de diffusion individuel. Il sera bien sûr affecté par la présence d'autres particules avec lesquelles la particule analysée entrera en interaction.

La diffusion de particules en suspension est totalement différente de la diffusion des particules en phase gazeuse. En effet, la diffusion en phase gazeuse est reliée aux chocs entre les particules supposées non ponctuelles. Elle dépend donc de la concentration en particules. Dans un gaz :

$$D = \frac{1}{3} v \ell = \frac{2(kT)^{3/2}}{3\pi^{3/2} d^2 m^{1/2} P}$$

Dans cette formule, ℓ est le libre parcours moyen des particules corrélé à leur diamètre d (particules assimilées à des sphères dures) et à leur concentration c , $\ell \pi d^2 c = 1$, la section efficace de collision étant égale à πd^2 . On peut relier ce coefficient de diffusion au rapport $P/kT = c$ dans le cadre des gaz parfaits. La vitesse moyenne v est reliée à la température et à la masse m de particules. Les coefficients numériques dépendent du type de vitesse moyenne considéré.

2.3 Diffusion et gravité

Mais il existe d'autres lois de diffusion, celles de Fick, associées à une collection de particules. L'idée est que l'agitation thermique va s'opposer à des gradients de concentrations en particules. Fick a ainsi énoncé 2 lois connues sous le nom de loi de Fick. En présence d'un gradient de concentration, le système va réagir en créant une densité de flux de particules $\vec{j}(\vec{r})$: nombre de particules par unité de temps (flux) et par unité de surface (densité). $\vec{j}(\vec{r})$ s'oppose au gradient de concentration $\vec{\nabla}c(\vec{r})$:

$$\vec{j} = -D_{coll} \vec{\nabla}c(\vec{r}, t) \quad (2.32)$$

Le lien entre les deux vecteurs est aussi un coefficient de diffusion appelé D_{coll} . Les lois de conservation de la matière conduit à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D_{coll} \Delta c(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Dans un système dilué où les interactions entre particules sont négligeables, les deux coefficients de diffusion sont égaux :

$$D_{coll} = D_{ind}.$$

Pour le montrer, il est important de relier la loi de Fick au moteur physique de cette loi. Si les particules se déplacent en présence d'un gradient de concentration, c'est que leur potentiel chimique

μ dépend de la concentration en particules. En l'absence d'interaction, la seule contribution est d'origine entropique et $\mu = \mu_0 + kTLnc$. Si il y a un gradient de concentration, il y a donc un gradient de potentiel chimique et donc une force associée à ce gradient. Cette force va mettre les particules en mouvement avec une vitesse $\vec{v}_D = -\frac{\vec{\nabla}\mu}{f}$, où f est un coefficient de friction qui si le système est suffisamment dilué pour négliger les interactions hydrodynamiques entre les particules peut être pris égal à $6\pi\eta R$. La densité de flux qui en résulte est :

$$\vec{j} = c\vec{v}_D = -c\frac{\vec{\nabla}\mu}{f} = -c\frac{1}{f}\frac{\partial\mu}{\partial c}\vec{\nabla}c$$

et donc :

$$D_{coll} = \frac{1}{f}c\frac{\partial\mu}{\partial c} \quad (2.34)$$

Donc en l'absence d'interaction thermodynamiques et hydrodynamiques, on retrouve bien la valeur du coefficient de diffusion individuel. En fait c'est un peu plus complexe car ce n'est pas strictement le potentiel chimique des particules qui intervient : si les particules se déplacent, le solvant doit se déplacer en sens inverse. C'est donc un potentiel chimique mutuel qu'il faut prendre en compte.

Un phénomène qui tend à faire rendre la concentration en particules inhomogène est la gravité. Si les particules sont plus denses que le solvant elles vont sédimenter. Sous l'effet de la friction, une vitesse limite est très rapidement atteinte

$$\vec{v}_g = \frac{\Delta\rho V\vec{g}}{f},$$

$\Delta\rho$ est la différence de densité entre les particules de volume V et le solvant et tient donc compte de la poussée d'Archimède, f est toujours le coefficient de friction qui peut dépendre de la concentration en particules. La densité de flux de particules engendré par la gravitation est donc :

$$\vec{j}_g = c\vec{v}_g \quad (2.35)$$

A l'équilibre qui peut être long à atteindre, le régime stationnaire est caractérisé un flux total nul et donc

$$\Delta\rho V\vec{g} = \frac{\partial\mu}{\partial c}\vec{\nabla}c$$

En régime stationnaire, l'hydrodynamique ne joue plus de rôle.

En régime dilué, cette équation devient en projetant sur un axe z dirigé vers le haut suivant la verticale :

$$-\Delta\rho V g = kT\frac{dLnc}{dz} \quad (2.36)$$

Dans cette équation s'introduit naturellement une longueur ξ , équilibre entre énergie gravitationnelle et kT :

$$\Delta\rho V g\xi = kT \quad (2.37)$$

La concentration $c(z)$ est alors donnée par

$$c(z) = c_M \exp^{-\frac{z}{\xi}}$$

. La concentration c_m est celle au bas du tube et dépend de la concentration initiale c_0 et de hauteur L du récipient :

$$c_M = c_0 \frac{L/\xi}{1 - \exp^{-L/\xi}}.$$

Si cette longueur ξ est petite devant la taille des particules et si les particules sont plus denses que le solvant, on observe alors un sédiment au fond du récipient surmonté de solvant pur au dessus. Mais, si cette longueur ξ est grande devant la taille des particules, on observe une variation continue de la concentration le long du tube avec éventuellement un sédiment au fond si la concentration initiale est très forte. Le rapport $\frac{\xi}{R}$ est très sensible à la taille des particules car il varie comme $\frac{1}{R^4}$. Il est voisin de 1 pour des rayons de l'ordre du micron.

On va ainsi distinguer les suspensions macroscopiques (dimension des objets supérieur au micron) pour lesquelles ξ sera plus petit que R et donc marquée par une forte sédimentation qui va l'emporter sur la plupart des autres phénomènes et les suspensions colloïdales où kT l'emporte et où l'agitation thermique va jouer un rôle absolument essentiel (dimensions des objets inférieurs au micron). C'est dans ce cadre d'échelle colloïdale que se situe le reste du cours, la gravité y sera alors toujours négligée mais pas kT .

2.4 Références :

Films :

- Histoire du mouvement Brownien : www.youtube.com/watch?v=Xscn-QSmFo4
- Interprétation du mouvement Brownien : www.canal-u.tv:jeanperrinetlemouvementbrownien2001.8
- Tracking de particules : www.youtube.com/watch?v=3YLKzY-Fe0o
- Le mouvement brownien vu par les mathématiciens : images.math.cnrs.fr/Le-mouvement-brownien.html
- Cours de Physique Statistique de Claude Aslangul : https://www.lptmc.jussieu.fr/files/Cours_PhystatM2_Aslangul.pdf, <https://www.lptmc.jussieu.fr/users/aslangul>
- http://perso.ens-lyon.fr/thomas.gibaud/pdf/bup_mvtBrownien.pdf

Chapitre 3

Interactions

3.1 Interaction de van der Waals

3.1.1 Entre molécules

Les forces de van der Waals entre les molécules sont d'origine dipolaire. Elles interviennent soit entre dipôles permanents, soit entre dipôles induits, soit entre dipôles permanents et dipôles induits. A noter que même si une molécule possède un dipôle permanent, la contribution de la partie induite, c'est-à-dire des fluctuations dipolaires est importante. L'interaction entre deux molécules dans le vide est attractive et varie en fonction de la distance r entre molécules comme

$$U(r) = -\frac{\beta}{r^6},$$

le coefficient β dépendant de la nature des molécules. Dans le cas de molécules non polaires, il est lié à la polarisabilité de chacune des molécules ; on parle alors de force dispersive. Dans le cas de moléculaires polaires, β dépend de la valeur du dipôle permanent mais aussi de la polarisabilité. On ne considèrera pas la répulsion entre molécules à courte distance d'origine quantique.

On peut justifier simplement la loi en $1/r^6$. Considérons une molécule ayant un moment dipolaire \vec{p}_A de norme fixée mais d'orientation quelconque. En l'absence de champ électrique, la valeur moyenne du dipôle résultant est nulle. En présence d'un champ électrique, toutes les configurations ne sont pas équivalentes et le dipôle s'oriente partiellement le long du champ électrique. Il apparaît alors un moment dipolaire correspondant à une valeur moyenne non nulle dans le temps qui, pour un champ électrique faible, vaut : $\vec{p} = \frac{p_A^2}{3k_B T} \vec{E}$.

Considérons une autre molécule qui a un moment dipolaire \vec{p}_B de norme fixée mais d'orientation quelconque. Il y a interaction entre les deux dipôles dont les orientations mutuelles vont être couplées. En effet l'énergie d'interaction entre les deux dipôles distants de \vec{r} est :

$$U_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{\vec{p}_A \cdot \vec{p}_B}{r^3} - 3 \frac{\vec{p}_A \cdot \vec{r} \vec{p}_B \cdot \vec{r}}{r^5} \right]$$

Si toutes les configurations sont équiprobables, alors cette énergie en moyenne est nulle. Mais toutes les configurations ne sont pas équiprobables. En effet une configuration d'énergie U aura une

probabilité d'exister proportionnelle à $\exp(-U_0/k_B T)$. L'énergie réelle est donc

$$U = \langle U_0 \exp(-U_0/k_B T) \rangle \approx \langle U_0 \rangle - \frac{\langle U_0^2 \rangle}{k_B T}.$$

On trouve ainsi une interaction attractive qui varie comme $1/r^6$ en fonction de la distance entre les deux molécules.

L'énergie d'interaction entre deux dipôles permanents de valeurs μ_1 et μ_2 , à rotation libre, situés à la distance r l'un de l'autre (interaction de Keesom) est donnée par :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T r^6}$$

L'énergie d'interaction entre un dipôle permanent μ et une molécule polarisable de polarisabilité α (Debye) est donnée par :

$$U(r) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6}$$

L'énergie d'interaction de type dipôle induit-dipôle induit (London) est donnée par :

$$U(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

où α_1 et α_2 sont les polarisabilités des molécules 1 et 2, I_1 et I_2 leur première énergie d'ionisation. Ce résultat est issu de la mécanique quantique et est souvent utilisé comme exemple de théorie des perturbations au second ordre. Cette formule fait intervenir les fréquences caractéristiques ainsi que les polarisabilités de chacun des dipôles. Il peut y avoir différentes fréquences caractéristiques en fonction du cortège électronique des molécules et l'expression des forces dispersives est en fait très complexe. En tenant compte des effets retard à savoir le temps mis par le signal pour aller d'une molécule à l'autre, il s'ajoute un terme correctif (terme de Casimir) donné par

$$U(r) = -\frac{23hc}{8\pi^2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{1}{r^7}.$$

En résumé, l'énergie d'interaction dipolaire entre deux molécules est attractive et, si l'on néglige ces effets retard, s'écrit donc

$$U(r) = -\frac{\beta}{r^6}$$

Quelques valeurs de β dans l'air sont données dans le tableau ci-dessous en $10^{-77} J.m^6$. On peut remarquer que, même en présence d'un moment dipolaire permanent, les forces dispersives (London) sont importantes.

| | μ en Debye | $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ | β_{Keesom} | β_{Debye} | β_{London} |
|---------|----------------|---------------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| CCl4 | 0 | 10.7 | 0 | 0 | 4.41 |
| Ethanol | 1.73 | 5.49 | 1.278 | 0.291 | 1.428 |
| Benzène | 0 | 10.59 | 0 | 0 | 4.29 |
| Toluène | 0.43 | 11.8 | 0.0005 | 0.046 | 5.11 |
| Eau | 1.82 | 1.44 | 1.78 | 0.095 | 0.22 |

Si les molécules sont plongées dans un milieu 3 il faut tenir compte de la polarisabilité de ce milieu.

Les moments dipolaires s'expriment en Debye (0.208 e.Å). $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ est exprimé en $10^{-30}m^3$. En 1963, McLachlan a exprimé l'énergie d'interaction de van der Waals entre 2 molécules plongées dans un milieu 3 par :

$$U(r) = -\frac{6k_B T}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} Re \left[\sum_{n=0,1,2,3}^{\infty} \frac{\alpha_1(i\nu_n)\alpha_2(i\nu_n)}{\epsilon_3(i\nu_n)^2} \right] \quad (3.1)$$

où les fréquences ν_n sont données $\nu_n = 2\pi n \frac{k_B T}{h}$.

A noter que les fonction $\epsilon(i\nu)$ et les polarisabilités $\alpha_1(i\nu_n)$ et $\alpha_2(i\nu_n)$ sont bien réelles. En effet, si on prend par exemple la réponse d'électrons liés élastiquement : $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 - i\alpha\omega + \omega_0^2}$ où ω_p est la fréquence plasma, ω_0 est la fréquence de résonance et α le coefficient d'amortissement.

3.1.2 Entre deux particules homogènes

Pour obtenir l'interaction entre deux particules, on peut en première approximation simplement sommer les interactions de toutes les molécules constituant les particules dans l'hypothèse d'additivité. Notons 1 et 2 ce qui concerne les deux particules de rayons R_1 et R_2 et distantes de r .

$$U(D, R_1, R_2) = - \iiint d^3r_1 \rho_1 \iiint d^3r_2 \rho_2 \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^6}$$

en introduisant les densités de dipôles dans chacune des particules. On peut distinguer dans cette énergie d'interaction une partie purement géométrique sans dimension et une partie qui dépend seulement de la nature des particules et qui a la dimension d'une énergie :

$$U(r, R_1, R_2) = -A_{12}F(r, R_1, R_2)$$

avec

$$F(r, R_1, R_2) = \frac{1}{\pi^2} \iiint d^3r_1 \iiint d^3r_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^6} \quad (3.2)$$

A_{12} s'appelle la **constante de Hamaker**, sa dimension est une énergie. Elle vaut typiquement quelques kT. La fonction $F(r, R_1, R_2)$ dépend uniquement de la géométrie du système, elle est sans dimension.

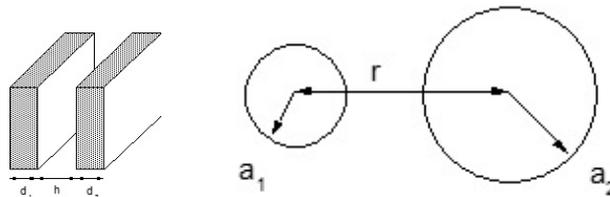


FIGURE 3.1 – Géométrie de particules

Traisons un exemple simple, celui de deux plaques fines d'épaisseur e_1 et e_2 faibles devant la distance h entre les plaques. On appelle S la surface des plaques et on va négliger les effets de bords.

$$F(e_1, e_2, S, h) = \frac{1}{\pi^2} e_1 e_2 S \int_0^\infty \pi dr^2 \frac{1}{(h^2 + r^2)^3}$$

en considérant des anneaux de rayon r et de largeur dr .

On pose $u = h^2 + r^2$ et l'intégrale devient : $\int_0^\infty \pi dr^2 \frac{1}{(h^2 + r^2)^3} = \int_{h^2}^\infty \pi du \frac{1}{u^3} = \frac{\pi}{2h^4}$.

On aboutit ainsi à $F(e_1, e_2, S, h) = \frac{1}{\pi} \frac{e_1 e_2 S}{2h^4}$.

On peut alors, en partant de cette expression, trouver l'énergie d'interaction entre deux plaques de section S grande (on négligera les effets de bord), d'épaisseur d_1 et d_2 , distantes de h :

$$U(h, d_1, d_2) = -\frac{SA}{12\pi} \left[\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h + d_1 + d_2)^2} - \frac{1}{(h + d_1)^2} - \frac{1}{(h + d_2)^2} \right]$$

Si les plaques sont proches : $h \ll d_1, d_2$,

$$U(h) = -\frac{SA}{12\pi h^2}$$

Pour des sphères de même rayon R :

$$U(r) = -A/12((4R^2)/(r^2 - 4R^2) + (4R^2)/(r^2) + 2Ln(1 - (4R^2)/(r^2))).$$

Pour des sphères proches par exemple :

$$U(r, R_1, R_2) = -\frac{A R_1 R_2}{6h(R_1 + R_2)}$$

où $h = r - (R_1 + R_2)$. Si les sphères sont très éloignées, U varie comme $\approx 1/D^6$.

Quelques exemples de constante de Hamaker dans le vide (en 10^{-20} J).

- polystyrène : 8 à 9
- alumine : 15.4
- caoutchouc naturel : 8.6
- or : 45.3

3.2 Mesure des interactions de van der Waals

Le calcul pour des sphères est tout à fait réalisable bien que lourd. Mais ça, ne sera pas le cas pour d'autres interactions. On utilise alors l'approximation de Derjaguin qui permet de passer de l'interaction entre plan, souvent plus facile à calculer, à l'interaction entre sphères alors qu'expérimentalement, il est plus facile d'utiliser des surfaces courbes pour mesurer des interactions. C'est le principe des AFM (Atomic Force Microscopy) ou de la machine de force.

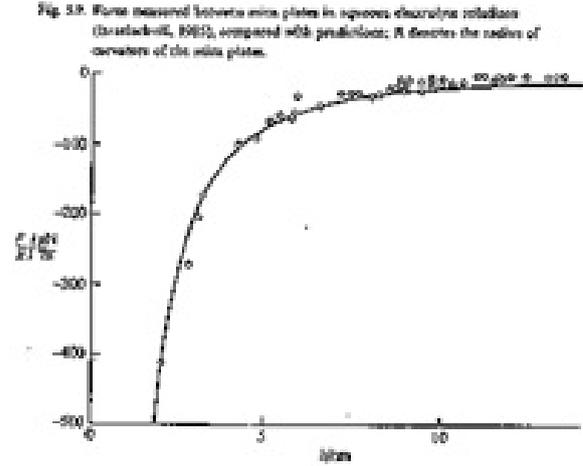
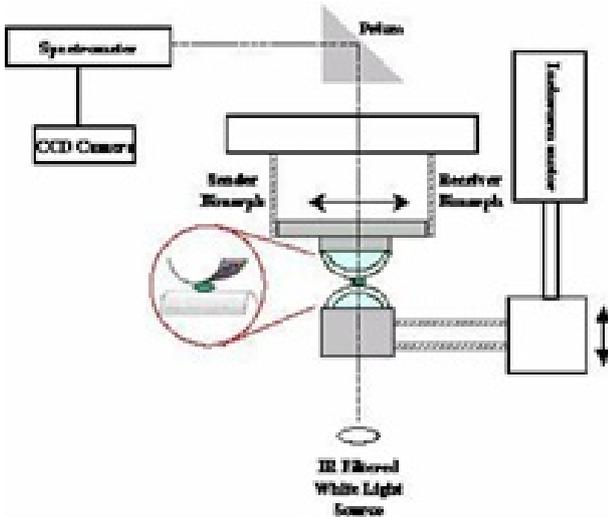


FIGURE 3.2 – a) Machine de forces (à base de cylindres de mica) Ordre de grandeur des forces mises en jeu : $F \approx \frac{AR}{12h^2}$ b) Mesure de la force entre deux plaques de mica séparées par un solvant aqueux.

Les caractéristiques d’une machine de forces sont les suivantes : $R=1 \text{ cm}$. Avec $A=10kT$ et $h=10\text{nm}$, F est de l’ordre de $0.4 \mu N$. Un ressort de raideur $K=100 \text{ N.m}^{-1}$ donne un déplacement de 4 nm . La mesure de l’espace peut se faire par une voie optique ou par des mesures capacitives ce qui conduit à une résolution de 0.1 nm et une sensibilité de 10^{-8}N .

Dans un microscope AFM, le concept est le même mais cette fois entre une surface et une pointe. Les ressorts utilisés ont une constante plus faible (1 Nm^{-1}).

Il est donc nécessaire de relier la mesure de forces entre deux surfaces courbes et l’énergie d’interaction entre surfaces planes. Cette relation peut se faire via l’approximation de Derjaguin :

$$F(d) \approx \pi R U_S(d) \tag{3.3}$$

$F(d)$ est la force entre deux sphères de rayon R , proches de $d \ll R$ et $U_S(d)$ est l’énergie potentielle d’interaction par unité de surface entre deux surfaces planes de même nature que les sphères. Cette approximation n’est valide que si l’interaction décroît suffisamment vite. C’est le cas de l’interaction de Van der Waals.

L’énergie d’interaction entre 2 demi-espaces infinis séparés de h est $U_s = -\frac{A}{12\pi h^2}$. L’énergie d’interaction entre deux sphères distantes de h est $U(h) = -\frac{A}{12h}$ ce qui donne une force telle que $F(h) = -\frac{AR}{12h^2}$. Il est alors facile de vérifier que l’approximation de Derjaguin est bien satisfaite dans ce cas.

3.3 Constante de Hamaker : présence d'un milieu 3 et Effets collectifs

3.3.1 Constante de Hamaker $A_{12,3}$

De même que les interactions entre molécules dépendent du milieu dans lequel elles sont plongées, la constante de Hamaker qui décrit les interactions de van der Waals entre une particule de milieu 1 et une particule de milieu 2 dépend du milieu 3 qui les séparent. On s'attend ainsi à ce que si le milieu 3 a la même réponse diélectrique que le milieu 1 ou bien le milieu 2, il n'y ait pas de terme dépendant de d dans l'interaction de van der Waals entre le milieu 1 et le milieu 2 séparés par le milieu 3!

Une approximation souvent utilisée est la suivante. En présence d'un milieu 3 entre les milieux 1 et 2, la constante de Hamaker est proche de :

$$A_{12,3} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

en partant de

$$A_{ij} = \pi^2 \rho_i \alpha_i \rho_j \alpha_j = \sqrt{A_{ii}} \sqrt{A_{jj}}$$

A_{11} est la constante de Hamaker du milieu 1, A_{22} est la constante de Hamaker du milieu 2, A_{33} est la constante de Hamaker du milieu 3. Dans le vide $A_{12} = \sqrt{A_{11}} \sqrt{A_{22}}$

Cette formule montre que si la polarisabilité du milieu 3 est intermédiaire entre celle du milieu 1 et du milieu 2, l'interaction de van der Waals entre les milieux 1 et 2 devient répulsive.

Pour comprendre l'origine de cette expression, nous allons estimer l'énergie de van der Waals totale de deux films épais de milieu 1 et de milieu 2 séparés par un film d'épaisseur d en matériau 3. Mais avant, il est important d'estimer l'énergie de van der Waals d'un film libre.

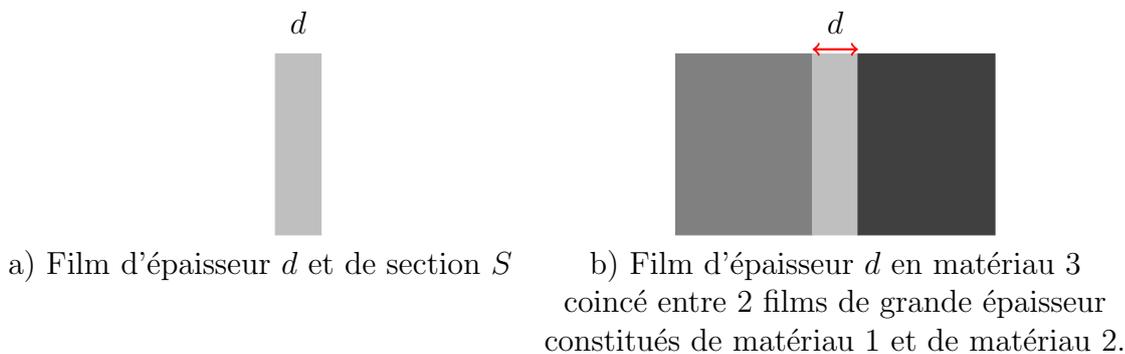


Figure : Schéma des films : a) un seul film libre b) un ensemble de 3 films.

Considérons dans un premier temps un film de matériau 3 d'épaisseur d (Fig. a). On somme les interactions de van der Waals entre les différentes tranches de ce matériau en remplaçant les limites $x \rightarrow 0$ par une dimension moléculaire a . On peut ainsi montrer (cf TD) que l'énergie totale du film est la somme d'une énergie de volume négative qui correspond à l'énergie de cohésion, d'un terme d'énergie de surface ($=2\gamma_3 S$) où γ_3 est la tension superficielle du milieu 3 et d'un terme de confinement dépendant de d qui tend vers 0 quand d tend vers l'infini.

L'énergie du film dans le vide est ainsi donnée par :

$$U_3(d) = u_v S d + 2\gamma_3 S - \frac{A_{33}}{12\pi} \frac{S}{d^2}$$

où u_v est l'énergie de cohésion par unité de volume et $A_{33} = \pi^2 \alpha_3^3 n_3^2$, avec α_3 est la polarisabilité du milieu 3 et n_3 sa densité. Le dernier terme est interprétée comme l'énergie de confinement du film.

On s'intéresse désormais à deux films de milieu 1 et 2 distants de d , séparés par le vide. L'énergie de confinement s'exprime alors comme : $U_{conf0}(d) = -\frac{A_{12}}{12\pi} \frac{S}{d^2}$ avec $A_{12} = \sqrt{A_{11}}\sqrt{A_{22}}$.

Quand on place le milieu 3 entre les 2, l'énergie de confinement devient

$$U_{conf}(d) = -\frac{A_{12}}{12\pi} \frac{S}{d^2} - \frac{A_{33}}{12\pi} \frac{S}{d^2} + \frac{A_{13}}{12\pi} \frac{S}{d^2} + \frac{A_{23}}{12\pi} \frac{S}{d^2}$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$U_{conf}(d) = -\frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})}{12\pi} \frac{S}{d^2}.$$

On en déduit alors, dans ce modèle simple, que l'on peut prendre l'interaction entre les deux films 1 et 2 dans le vide en remplacement la constante de Hamaker A_{12} par

$$A_{12_3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

3.3.2 Effets collectifs

L'hypothèse d'additivité des interactions est cependant trop simpliste notamment en présence d'un milieu 3. La polarisabilité est un notion moléculaire qui se traduit à l'échelle macroscopique dans la constante diélectrique.

C'est Lifschitz qui en 1954 proposa une description plus complète des interactions, reprise plus simplement par Parsegian et Ninham en 1970 en faisant intervenir les constantes diélectriques des différents matériaux à différentes fréquences. Voici la formule complexe établie par Lifschitz pour la constante de Hamaker qui caractérise l'interaction de 2 milieux 1 et 2 à travers le milieu 3.

$$A_{12/3} \approx \frac{3}{4} k_B T \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_1 - \epsilon_3)}{(\epsilon_3 + \epsilon_2)(\epsilon_3 + \epsilon_1)} + \frac{3h}{4\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} d\nu \frac{(\epsilon_2(i\nu) - \epsilon_3(i\nu))(\epsilon_1(i\nu) - \epsilon_3(i\nu))}{(\epsilon_2(i\nu) + \epsilon_3(i\nu))(\epsilon_1(i\nu) + \epsilon_3(i\nu))} \quad (3.4)$$

Dans l'appendice, un argument simple permet de comprendre une partie de cette expression. On retrouve bien le fait que si la (les) constante diélectrique d'un des milieux (1 ou 2) est égal à celui du milieu 3, la constante de Hamaker effective est nulle.

3.4 Interactions électrostatiques

Dans l'eau, la plupart des molécules et des objets sont chargés. Or dans l'eau, les interactions électrostatiques ne sont pas à longue portée comme dans l'air, elles sont écrantées en exponentielle décroissante avec une longueur caractéristique dépendant de la concentration en sel. De plus l'entropie va jouer un rôle essentiel dans ces phénomènes ; en effet les interactions répulsives entre deux objets chargés de même signe sont d'origine entropique et pas électrostatique.

3.4.1 Interactions électrostatiques versus kT : longueur de Bjerrum

A la surface des objets dispersés, peuvent se trouver des groupements ionisables. En voici quelques exemples :

1. des particules de polystyrène synthétisées par polymérisation en émulsion sont telles que les extrémités des chaînes sont des groupements persulfates situés à la surface des particules
2. des particules de silice ont à leur surface des liaisons coupées et donc des groupements Si-OH qui suivant le pH peuvent se ioniser + ou - (SiO⁻ ou SiOH₂⁺)
3. de nombreuses molécules biologiques (ADN...) portent des groupements ionisables, il en est de même pour les particules naturelles d'argiles ou d'oxydes
4. des molécules de surfactants ioniques peuvent aussi se retrouver adsorbées à la surface des particules et s'ioniser dans l'eau.
5. les particules d'argile

Dans les cas le plus simples, on aura ainsi un objet avec une forte charge par exemple positive (Ze) entouré par un nuage de Z petits ions de signe opposé ($-e$), on les appelle les contre-ions.

Pourquoi y a-t-il ionisation (séparation des charges) dans l'eau et pas dans l'air ?

Les forces d'attraction électrostatique sont plus faibles dans l'eau car la constante diélectrique de l'eau est environ 80. Il y a dissociation quand la perte d'énergie électrostatique est compensée par le gain entropique. La compétition électrostatique-entropie est décrite par une longueur, ℓ_B , appelée longueur de Bjerrum définie par :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\ell_B} = kT. \quad (3.5)$$

Dans l'eau, ℓ_B est de l'ordre de 0.75 nm alors que dans l'air, elle atteint 56 nm. Dans l'eau, kT va donc pouvoir concurrencer l'interaction électrostatique et donc séparer les charges dont certaines peuvent ainsi gagner de l'entropie.

3.4.2 Théorie de Debye-Hückel

Considérons maintenant une surface plane plongée dans un solvant, de l'eau par exemple, et qui se charge positivement. Des ions négatifs appelés contre-ions sont ainsi libérés et vont se disperser dans l'eau tout en restant attirés par la surface. D'autres ions peuvent être présents en cas de sel ajouté ou simplement du fait de la dissociation du solvant. Soit x la distance par rapport à la surface.

La concentration en ions positifs $n_+(x)$ et celle en ions négatifs $n_-(x)$ va donc dépendre de x : les ions positifs étant plutôt repoussés par l'interface et les ions négatifs au contraire attirés par l'interface. Par contre les termes entropiques eux s'opposent à une répartition des ions très inhomogène. Le potentiel électrostatique V lui aussi dépend de x : il est maximum au voisinage de la surface pour $x = 0$ et s'annule loin de la surface.

L'équilibre entre interaction électrostatique et effets thermiques s'exprime dans les deux équations suivantes :

$$n_+(x) = n_o \exp -\frac{eV(x)}{kT} \quad (3.6)$$

$$n_-(x) = n_o \exp +\frac{eV(x)}{kT} \quad (3.7)$$

n_o étant la concentration en ion loin de la surface , là où le potentiel électrostatique est nul, c'est-à-dire soit associée au sel ajouté soit associée à la dissociation du solvant.

Une autre méthode pour dériver ces équations de Boltzmann est de considérer que la particule chargée est en contact avec un réservoir d'eau salée qui fixe le potentiel chimique des ions positifs et celui des ions négatifs :

$$\mu_+ = eV(x) + kT \ln(c_+(x)) = 0 + kT \ln(c_0)$$

$$\mu_- = -eV(x) + kT \ln(c_-(x)) = 0 + kT \ln(c_0)$$

D'un point de vue électrostatique, la variation du potentiel électrostatique est reliée à la densité de charges par la relation de Poisson :

$$\Delta V(x) = -\frac{en_+(x) - en_-(x)}{\epsilon_o \epsilon_r} \quad (3.8)$$

ce qui donne

$$\Delta V(x) = \frac{2en_o \sinh \frac{eV(x)}{kT}}{\epsilon_o \epsilon_r} \quad (3.9)$$

Dans la limite : $eV(x) \ll kT$, cette équation devient :

$$\Delta V(x) = \frac{2e^2 n_o V(x)}{\epsilon_o \epsilon_r kT} \quad (3.10)$$

La solution physique de cette équation est :

$$\boxed{V(x) = V_0 \exp -\frac{x}{\lambda_D}} \quad (3.11)$$

V_0 est le potentiel au niveau de la surface et λ_D est la **longueur de Debye** définie par :

$$\boxed{\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_o \epsilon_r kT}{2\tilde{n}_o e^2}}} \quad (3.12)$$

Le potentiel électrostatique décroît exponentiellement en fonction de la distance, on parle alors d'**écranage**, phénomène rencontré en "électrostatique", dès qu'il y a des charges mobiles comme dans les métaux ou les plasmas.

Dans de l'eau avec une concentration c_0 en sel monovalent ajouté exprimée en mol/l, λ_D est donnée en nanomètres par la formule suivante :

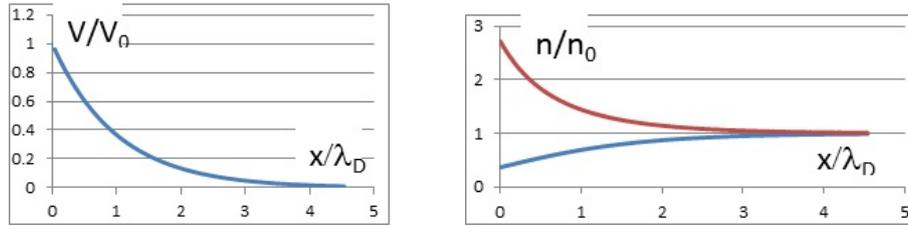


FIGURE 3.3 – a) Allure du potentiel électrostatique au voisinage de la surface. b) Allure de la concentration en ions au voisinage de la surface : en haut, $n_-(x)$ en bas, $n_+(x)$.

$$\lambda_D = \frac{0.3}{\sqrt{c_0}} \quad (3.13)$$

Dans le cas général elle s'exprime comme :

$$\lambda_D \text{ en nm} = \frac{0.3}{I}.$$

I est la force ionique en mol/l (M), soit la concentration en sel monovalent qui donne la même longueur de Debye. La longueur de Debye vaut au maximum $1\mu\text{m}$ pour de l'eau pure.

Quelques remarques :

1. Les contre-ions dans cette théorie ne participent pas à l'écrantage, seul le sel ajouté compte. Ceci n'est pas vrai quand la concentration en particules est forte ; dans ce cas, on peut être amené à rajouter la contribution des contre-ions à la longueur de Debye.
2. Quand on rajoute du sel, la constante diélectrique peut aussi être affectée, effet qui est souvent négligé.
3. Dans cette approche, la nature chimique, la taille des ions... ne jouent aucun rôle, ce qui n'est manifestement pas toujours vrai.
4. Si le potentiel de surface est grand $eV_0/kT \gg 1$, alors la linéarisation n'est correcte que loin de la surface. On peut montrer (Théorie de Gouy Chapman, condensation de Manning dans le cas de l'ADN), qu'une fraction des charges dissociées restent au voisinage de la surface car l'énergie électrostatique est trop forte comparée à l'énergie thermique. Les charges condensées près de la surface font baisser le potentiel pour atteindre un potentiel apparent : $eV_{app} \approx kT$.

3.4.3 Lien entre potentiel de surface et densité de charge de surface

En écrivant la discontinuité du champ électrique au voisinage de la surface, on peut montrer que :

$$E(x = 0+) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.14)$$

Ce qui permet de déduire :

$$E(x = 0+) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{dV}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{V_0}{\lambda_D} \quad (3.15)$$

Quand on change la concentration en sel, on change la longueur de Debye, nécessairement au moins l'une des deux grandeurs caractérisant la surface (densité de charge et potentiel de surface)

change. Dans certains cas, ce sera la charge qui sera considérée comme constante (en général dans les systèmes peu chargés), dans d'autres cas, ce sera le potentiel de surface qui sera considéré comme constant (notamment quand il y a condensation). On peut aussi dans certains cas introduire des constantes d'équilibre de dissociation des ions à la surface, et cette dissociation va réguler à la fois la charge et le potentiel.

En géométrie cylindrique (autour d'une densité linéique de charge λ) :

$$V(x) = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} K_0\left(\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (3.16)$$

où $K_0(x)$ est une fonction de Bessel cylindrique qui se comporte comme $-Ln x$ quand x tend vers 0 et comme $\sqrt{\frac{\pi}{2x}} \exp -x$ quand x tend vers l'infini.

La différence de potentiel entre $r=0$ et l'infini est donc infinie, ce qui ne permet pas de définir le potentiel au niveau de la ligne si elle est infiniment mince.

En géométrie sphérique autour d'une particule chargée de rayon R et de charge Q :

$$V(r) = V_0 \frac{R}{r} \exp -\frac{r-R}{\lambda_D} \quad (3.17)$$

V_0 étant le potentiel de surface que l'on peut relier à la charge totale Q en appliquant le théorème de Gauss à la surface de la sphère :

$$V(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{(1 + R/\lambda_D)} \quad (3.18)$$

3.4.4 Interactions entre surfaces chargées

Considérons deux plaques chargées planes distantes de d , placées dans un électrolyte. L'origine des interactions entre ces plaques est multiple : d'une part il y a des interactions électrostatiques et d'autre part l'interaction répulsive due au confinement des contre-ions (l'équivalent de la pression dans un gaz). Le signe de l'interaction électrostatique n'est pas si évident : il y a effectivement répulsion entre les plaques mais attraction du fait de la présence des contre-ions.

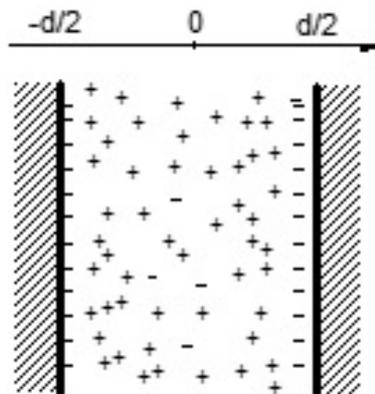


FIGURE 3.4 – Interaction entre surfaces planes chargées

Chaque plaque porte une densité de charge de surface σ . Supposons que cette densité est négative. Si on se place au milieu des plaques, par symétrie on se trouve entre 2 ensembles de charges tels que chacun est neutre. Même si on rapproche les plaques ça reste neutre. Il n'y a La répulsion n'est donc pas d'origine électrostatique vient donc des charges libres qui n'aiment pas être comprimées.

Intéressons nous à la pression $P(x)$ dans le système. L'équation de Gibbs-Duhem donne :

$$\frac{dP}{dx} = n_+ \frac{d\mu_+}{dx} + n_- \frac{d\mu_-}{dx} = \frac{dV}{dx}(-en_+ + en_-) + kT\left(\frac{n_+(x)}{dx} + \frac{n_-(x)}{dx}\right)$$

Il est facile de vérifier à partir des expressions à l'équilibre que $\frac{dP}{dx} = 0$, la pression est indépendante de x ce qui traduit l'équilibre mécanique du système. On peut aussi écrire :

$$\frac{dP}{dx} = \rho(x) \frac{dV}{dx}(-en_+ + en_-) + kT\left(\frac{n_+(x)}{dx} + \frac{n_-(x)}{dx}\right) = \frac{d(-1/2\epsilon\epsilon_r E^2 + kT(n_+(x) + n_-(x)))}{dx}$$

On en déduit que la pression P peut s'écrire :

$$P = -1/2\epsilon\epsilon_r E^2 + kT(n_+(x) + n_-(x)) + cst$$

La force par unité de surface engendrée par l'ionisation des particules est la surpression par rapport à la pression sans ionisation, mais avec le sel seulement. On va donc retirer la pression due la concentration en sel en l'absence de champ électrique.

$$F/S = -1/2\epsilon\epsilon_r E^2 + kT(n_+(x) + n_-(x) - 2n_0) + cst$$

Pour exprimer cette force, le plus simple est de se placer au milieu des plaques où le champ électrostatique est nul.

Les concentrations en ions positifs et négatifs peuvent être exprimées grâce à la statistique de Maxwell Boltzmann ; en se plaçant dans le régime où le potentiel en O est faible devant $\frac{kT}{e}$, ce qui n'implique pas nécessairement qu'il soit faible partout.

$$F/S = [n_+(O) + n_-(O) - 2n_0] kT \quad (3.19)$$

$$n_+(O) = n_0 \exp -\frac{eV(O)}{kT} \approx n_0 \left[1 - \frac{eV(O)}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{eV(O)}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.20)$$

$$n_-(O) = n_0 \exp +\frac{eV(O)}{kT} \approx n_0 \left[1 + \frac{eV(O)}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{eV(O)}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.21)$$

et donc

$$F/S = n_0 kT \left[\left(\frac{eV(O)}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.22)$$

En faisant l'hypothèse que le potentiel électrostatique au milieu des deux plaques est proche de la somme des deux potentiels électrostatiques créés par chaque plaque considérée individuellement, alors

$$V(O) \approx 2V_0 \exp -\frac{d}{2\lambda_D} \quad (3.23)$$

D'où

$$F/S(d) = n_0 kT \left(\frac{2eV_0}{kT} \right)^2 \exp -\frac{d}{\lambda_D} \quad (3.24)$$

L'énergie d'interaction par unité de surface s'exprime alors comme :

$$U/S(d) = 4n_0 kT \lambda_D \left(\frac{eV_0}{kT} \right)^2 \exp -\frac{d}{\lambda_D} \quad (3.25)$$

L'interaction entre sphères chargées proches distantes bord à bord de d peut être déduite de U/S via l'approximation de Derjaguin :

$$F(d) = \pi R U/S(d) = 4\pi R n_0 kT \lambda_D \left(\frac{eV_0}{kT} \right)^2 \exp -\frac{d}{\lambda_D} \quad (3.26)$$

Ce qui conduit à une énergie d'interaction :

$$U(d) = \pi R U/S(d) = 4\pi R n_0 kT \lambda_D^2 \left(\frac{eV_0}{kT} \right)^2 \exp -\frac{d}{\lambda_D} \quad (3.27)$$

qui peut se réécrire comme :

$$U(d) = \pi R U/S(d) = \frac{1}{2} \frac{R}{\ell_B} kT \left(\frac{eV_0}{kT} \right)^2 \exp -\frac{d}{\lambda_D} \quad (3.28)$$

L'énergie d'interaction dans toute la gamme de distance d est donc très difficile à appréhender mais une grandeur joue un rôle essentiel c'est la longueur de Debye. **Les interactions électrostatiques dans l'eau sont écrantées au -delà de la longueur de Debye, elle-même pilotée par la concentration en sel ajoutée.**

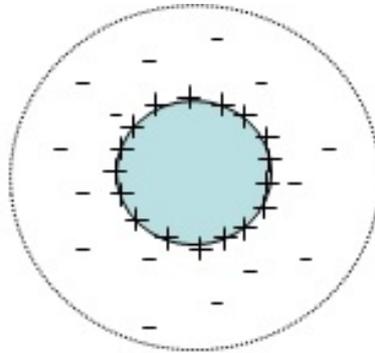


FIGURE 3.5 – Modélisation d'une sphère chargée entourée de son nuage de contre-ions par une pseudo sphère dure

Un traitement simpliste peut être utilisé en première approximation. Les sphères chargées sont entourées d'un nuage de contre-ions d'extension λ_D . Ces sphères vont interagir électrostatiquement quand les deux nuages vont s'interpénétrer. On peut alors simplement remplacer par les sphères par des sphères apparente de rayon $R^* \approx R + \alpha \lambda_D$. L'interaction électrostatique est ainsi « modélisée » par une interaction de type sphères dures. La fraction volumique apparente de ces sphères est :

$$\Phi_* = \Phi \left(\frac{R + \lambda_D}{R} \right)^3 \quad (3.29)$$

3.5 Théorie DLVO

La compétition entre force de Van der Waals (attractive) et forces électrostatiques répulsives sont décrites par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek).

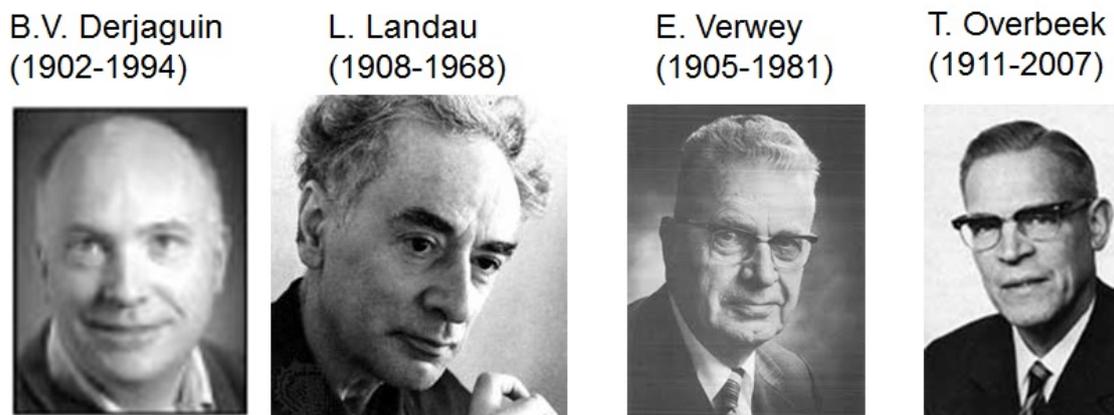


FIGURE 3.6 – A l’origine de la théorie DLVO

La stabilité d’une suspension dépend de la compétition entre attraction de Van der Waals et répulsion électrostatique. Si la charge des particules est assez élevée et si la longueur de Debye est assez grande, la répulsion électrostatique peut suffire à prévenir le collage irréversible des particules entre elles (ou floculation). Quand on augmente la concentration en sel de la solution, la longueur de Debye diminue ainsi que la portée des interactions électrostatiques. Il existe donc une concentration en sel critique au-delà de laquelle il y aura floculation.

Voici une expérience simple qui consiste à verser du sel dans une suspension diluée de sphères de polystyrène chargées. On observe en versant le sel l’apparition de flocons qui sont des agrégats de sphères. Quand leur taille devient supérieure à quelques centaines de microns, ces agrégats sédimentent. Ils peuvent écrémer si on ajoute beaucoup de sel, la solution salée devenant plus dense que le polystyrène. La stabilité d’une suspension dépend de la compétition entre attraction de Van der Waals et répulsion électrostatique (théorie DLVO). Si la charge des particules est assez élevée et si la longueur de Debye est assez grande, la répulsion électrostatique peut suffire à prévenir la floculation qu’entraîne l’attraction de van der Waals. Quand on augmente la concentration en sel de la solution, la longueur de Debye diminue ainsi que la portée des interactions électrostatiques. Si la concentration en sel est trop élevée, l’attraction de van der Waals va dominer. Il existe donc une concentration en sel critique au-delà de laquelle il y aura floculation ou gélation.

3.6 Autres interactions

Il existe d’autres interactions qui peuvent intervenir dans les systèmes de matière molle

1. La liaison hydrogène

Lorsqu’un atome H est lié à un atome fortement électronégatif (O, N, F), l’électron de H est fortement déplacé vers cet atome ; la liaison est alors iono-covalente ($H^+ - O^-$), et donc très

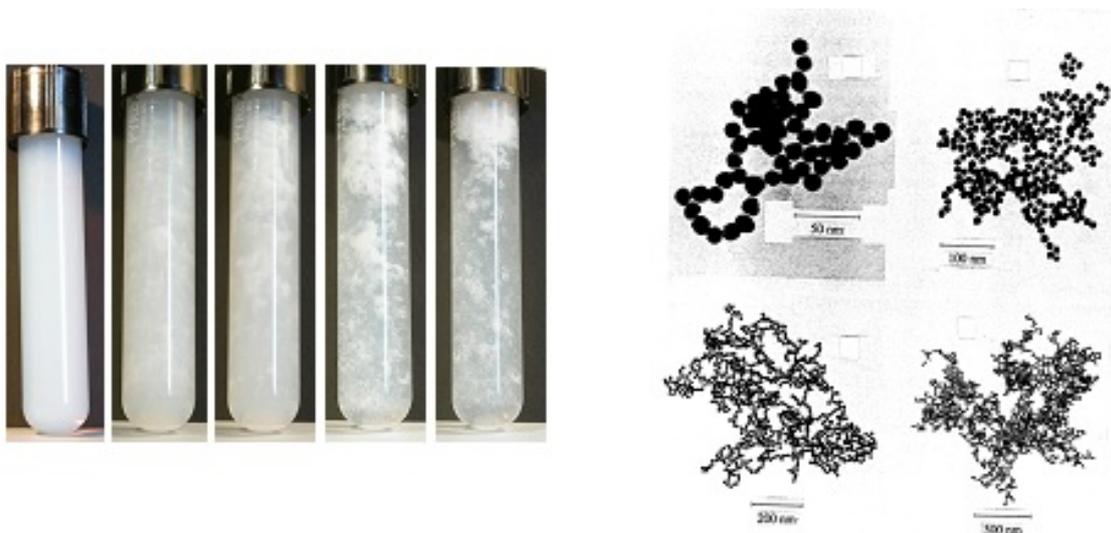


FIGURE 3.7 – a) Expérience de flocculation par ajout de sel sur des suspensions diluées de particules de polystyrène b) Images en microscopie électronique d’agrégats d’or

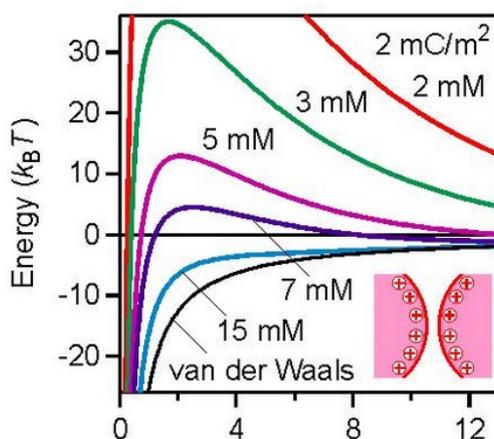


FIGURE 3.8 – Energie potentielle d’interaction $U(d)$ entre des particules de rayon 250 nm, avec une constante de Hamaker $A = 1.25 kT$ et une densité de charge de $2mC.m^{-2}$, pour différentes concentration en sel. (Source : <http://www.colloid.ch/>)

polaire. Ce dipôle permanent peut aisément polariser un atome d’oxygène voisin (dipôle induit), donc l’attirer, ce qui conduit à la liaison hydrogène $OH - O$.

La liaison dirigée est d’environ $30 kJ.mol^{-1}$, soit $10 kT$. Elle peut-être intermoléculaire, mais aussi intramoléculaire. Sa directivité est à l’origine de la structure tétraédrique de la glace (structure très ouverte). Elle est très importante en biologie, stabilisant notamment la structure de l’ADN.

2. Force de déplétion

Considérons maintenant une suspension contenant deux types d’objets : des « gros » de rayon R_2 et des « petits » de rayon R_1 . Les petits, mobiles, contribuent à la pression osmotique ; cette contribution dépend de leur concentration c_1 et, au premier ordre, vaut : $c_1 kT$.

Deux grosses particules supposées sphériques excluent autour d'elles un certain volume aux petites particules. Que se passe-t-il si on rapproche ces deux particules de façon à ce que la distance entre leur surface soit inférieure au diamètre des petites ?

On peut alors considérer les choses sous deux angles différents mais aboutissant à la même conclusion :

- quand on approche deux grosses particules, le volume exclus aux petites particules est plus faible ce qui est favorable pour l'entropie.
- la pression osmotique est plus faible dans la zone entre les grosses particules si elles sont proches et le bilan des forces de pression conduit à une attraction.

Il existe ainsi une interaction attractive entre les grosses particules dont la portée est liée à la taille des petites particules et l'intensité à leur concentration via la pression osmotique. Il est important de noter que ces petites particules peuvent être des pelotes de polymères. . . .

3. Interaction hydrophobe

L'effet hydrophobe est le nom donné à l'ensemble des facteurs qui permettent aux substances non polaires où à leur partie non polaire de minimiser leurs contacts avec l'eau. C'est le cas notamment des savons, des détergents, des protéines. . . qui forment des micelles. L'agrégation de molécules non polaires minimise l'aire de surface en contact avec l'eau. Les groupements non polaires sont expulsés de la phase aqueuse par des interactions hydrophobes. La force « moteur » des interactions hydrophobes est l'augmentation de l'entropie des molécules d'eau. Cet effet est sensible à la température et c'est cette interaction hydrophobe qui justifie que la solubilité du méthane dans l'eau décroît quand la température augmente.

3.7 Références

1. Israelachvili, J.N. (1992). "Ch. 6.6 : General Theory of Van der Waals forces Between Molecules". Intermolecular and Surface Forces (2 ed.). Academic Press.
2. Ninham BW, Parsegian VA. Van der Waals forces. Special characteristics in lipid-water systems and a general method of calculation based on the Lifshitz theory. Biophys J. 1970 ;10(7) :646-63.
3. Conférence de Rudi Podgornik <http://www-f1.ijs.si/~rudi/lectures/casimir.pdf>
4. https://www.ssni.tu-berlin.de/fileadmin/i10/Grad.Kolleg1524-SSNI/Texte/tutorials/TUBERLIN_2017_VANDERWAALS_V1.pptx.pdf

Chapitre 4

Auto-assemblage

Dans le chapitre précédent, vous avez découvert comment la variation des forces en jeu pouvaient déstabiliser le système. Dans ce nouveau chapitre, nous allons nous placer dans des conditions où le système est stable et nous allons voir comment ces mêmes forces peuvent conduire à des structures auto assemblées en équilibre, structures qu'il est souvent possible de faire évoluer de façon contrôlée. Les interactions décrites dans le chapitre précédent sont la clef de cette auto assemblage avec bien sûr toujours le rôle de l'entropie. Il est connu depuis longtemps que des interactions attractives entre molécules sont à l'origine de de différentes phases : solide, liquide, gaz. Van der Waals notamment a largement participé à la compréhension de l'origine physique des transitions de phase avec le modèle de gaz de van der Waals. Les théoriciens de physique statistique se sont par la suite beaucoup intéressés à ces tranistions. Si l'on considère des particules en suspension, on peut supposer que des organisations identiques peuvent exister pour ces objets, qui peuvent être entourés de solvant. Il existe aussi des interactions répulsives entre ces particules en suspension. Or le volume accessible est défini par le volume de suspension et on peut se poser la question de l'influence de ces interactions répulsives sur l'organisation des particules.

Le premier paragraphe sera consacré à un premier rappel sur les transitions de phase et à l'introduction du second coefficient du Viriel.

4.1 Rappels sur les transitions de phase

Un même matériau (comme l'eau par exemple) peut exister sous différentes phases. Par exemple l'eau peut être solide (glace), liquide ou gaz(vapeur).. A une pression donnée, la pression atmosphérique, les transitions se produisent en variant la température. Il y a coexistence de deux de ces phases à une température précise : 0°C pour la transition glace/liquide et 100°C pour la transition liquide/vapeur à pression atmosphérique. Le paramètre pertinent pour décrire ces transitions est la densité. Il y a coexistence de phase avec des paramètres d'ordre différents On parle alors de transition de phase du premier ordre. La transition liquide/gaz a été décrite par van der Waals qui a introduit à la fois des effets de volume exclu et d'attraction entre les molécules. Il a ainsi considéré une équation d'état dite équation de van der Waals :

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a(N/V)^2 \quad (4.1)$$

b est lié au volume exclu et a est associé à l'énergie d'interaction entre les molécules du gaz (second coefficient du Viriel). La représentation de P en fonction de V/N pour différentes températures permet de décrire la transition liquide-gaz. Les zones où P est une fonction croissante de V sont instables mécaniquement et donnent lieu à une séparation de phase.

Pour des concentrations telles que $Nb/V \ll 1$, la pression peut s'exprimer comme :

$$P \approx \frac{NkT}{V} + kTb(N/V)^2 - a(N/V)^2 \quad (4.2)$$

Le premier terme est lié à la répulsion de volume exclu, le second terme à l'attraction entre les molécules. À noter qu'il existe une température unique à laquelle ces deux termes se compensent, température à laquelle le système se comporte comme un gaz parfait.

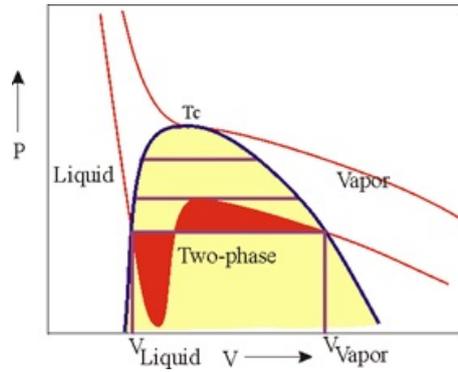


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase en présence d'interaction attractive (van der Waals) et interaction de volume exclu (1873 -> prix Nobel de physique en 1910)

On peut étendre ce type d'approche à une suspension de particules dans un solvant : on va donc s'intéresser à la façon dont les particules sont organisées. On introduit la notion de pression osmotique Π qui a une vraie définition thermodynamique qui dépasse le cadre de ce cours, et qu'on peut à votre niveau considérer comme analogue à la pression dans un gaz. À faible concentration c :

$$\Pi(c) = ckT \quad (4.3)$$

Quand la concentration augmente, on peut faire un développement en puissance de la concentration, c'est le développement du Viriel. Le premier terme non linéaire comme dans le cas du gaz s'exprime en fonction de l'énergie d'interaction de paire $U(r)$.

$$\Pi(c) = ckT + \frac{1}{2}c^2kT \int d^3\mathbf{r} \left(1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \right) \quad (4.4)$$

Si il n'y a qu'une interaction de coeur dur $U(r) = 0$ en dehors d'un volume exclu V_{exc} et infini si \mathbf{r} est dans ce volume, alors

$$\Pi(c) = ckT + \frac{1}{2}c^2kTV_{exc} \quad (4.5)$$

On peut faire le parallèle avec le gaz de van der Waals en posant : $1/2V_{exc} = b$.

Si se rajoute une interaction attractive, on rajoute un terme donné par

$$\frac{1}{2}c^2kT \int_{V>V_{exc}} d^3\mathbf{r} \left(1 - \exp - \frac{U(r)}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Si l'interaction est attractive $U(r)$ est négatif, cette expression est positive. En poursuivant le parallèle avec le gaz de van der Waals, on peut alors identifier a avec $\int_{V>V_{exc}} d^3\mathbf{r} \left(1 - \exp - \frac{U(r)}{kT}\right)$.

On peut donc avoir avec une suspension de particules différentes organisations qui correspondent à des **situations d'équilibre**.

- * une organisation (phase) désordonnée analogue à la phase gaz : c'est un gaz colloïdal
- * une organisation (phase) où les particules se concentrent avec un ordre de position à courte portée analogue à la phase liquide d'un matériau : c'est un liquide colloïdal
- * une organisation (phase) où les particules vont s'ordonner dans le solvant porteur, c'est l'analogue du cristal et on parle alors de cristal colloïdal.

Vu la diversité des interactions, les diagrammes de phases établis par simulation numérique sont très nombreux et divers (Daan Frenkel, Science, nov 2006, vol 134, Issue 5800, pp 768-769). De plus on peut piéger le système dans d'autres configurations comme des phases gels, phases hors équilibre mais dont le système ne peut souvent pas sortir.

4.2 Comment l'entropie peut-elle conduire à l'ordre ?

Si on procède par analogie avec les matériaux standards, il semble nécessaire d'avoir des interactions thermodynamiques attractives pour générer de l'ordre. En réalité, l'entropie seule peut conduire à de la mise en ordre. On a déjà vu qu'elle pouvait induire des interactions attractives entre gros colloïdes dans une mer de petits colloïdes. Voici d'autres exemples où l'entropie va favoriser l'apparition de position ou d'orientation.

4.2.1 Sphères dures : transition désordre-ordre

Un système de sphères dures c'est-à-dire sans autre interaction que la répulsion de coeur dur affiche une transition ordre-désordre à une fraction volumique (50% typiquement) à laquelle les particules ne sont pas en contact. L'origine de cette mise en ordre est purement entropique : chaque particule a une petite liberté de mouvement dans une structure périodique et globalement le système va gagner en entropie par rapport à un système désordonné où certaines particules seront bloquées. Cette transition ne peut être décrite que par simulation numérique et ce fut un bel exemple de l'importance du calcul numérique qui s'est concrétisé avec l'apparition des premiers ordinateurs après la seconde guerre mondiale.

Le diagramme suivant a ainsi pu être établi numériquement mais il n'a pu être vérifié expérimentalement que bien plus tard.

Cette mise en ordre donne naissance à des cristaux colloïdaux, c'est-à-dire des structures cristallines à une échelle colloïdale. L'échelle de la maille peut ainsi atteindre quelques dixièmes de micron conduisant à de la diffraction de Bragg dans le visible et donc à des systèmes colorés. C'est l'origine

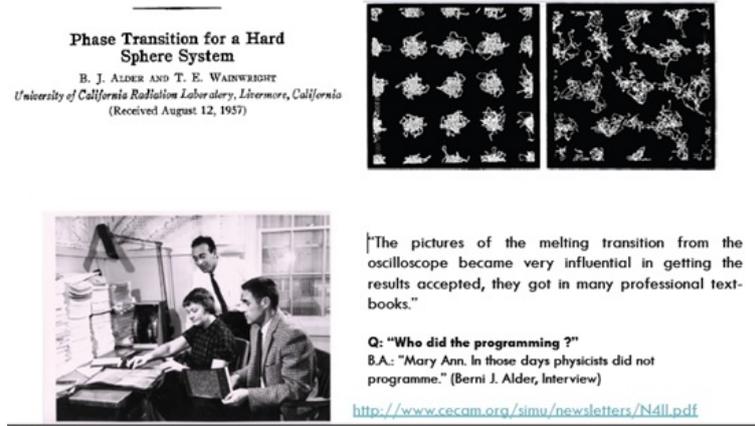


FIGURE 4.2 –

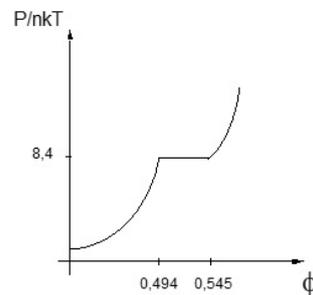


FIGURE 4.3 – Pression (normalisée par la pression idéale) pour un système de sphères dures en fonction de la fraction volumique.

des couleurs des opales naturelles. L'étude de cristaux photoniques artificiels est actuellement un sujet de recherche très actif.

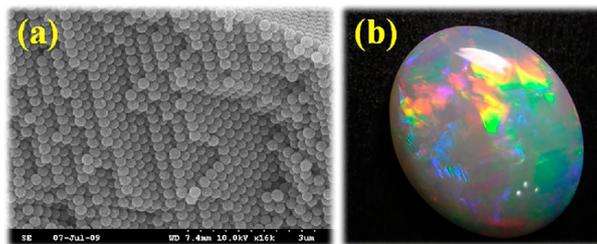


FIGURE 4.4 – Opale a) vue au microscope électronique b) à l'échelle macroscopique

Expérimentalement les cristaux colloïdaux ont été étudiés en premier dans des systèmes chargés stables pour lesquels les interactions répulsives dominent l'attraction de van der Waals (P. Pieranski, Contemporary Physics, vol24, 1983, Issue 1pp 25-73). Il est beaucoup plus difficile d'avoir des systèmes expérimentaux de sphères dures car il faut "masquer" toutes les interactions tout en gradant un système stable. Cette prédiction théorique a été mise en évidence expérimentalement dans plusieurs cas :

- suspension de sphères de polystyrène (720nm) dans une solution saline 3mM (Rutgens et al)

— suspension de sphères de PMMA (210nm) dans un mélange décaline/disulfure de carbone (Pusey et al, 1991)

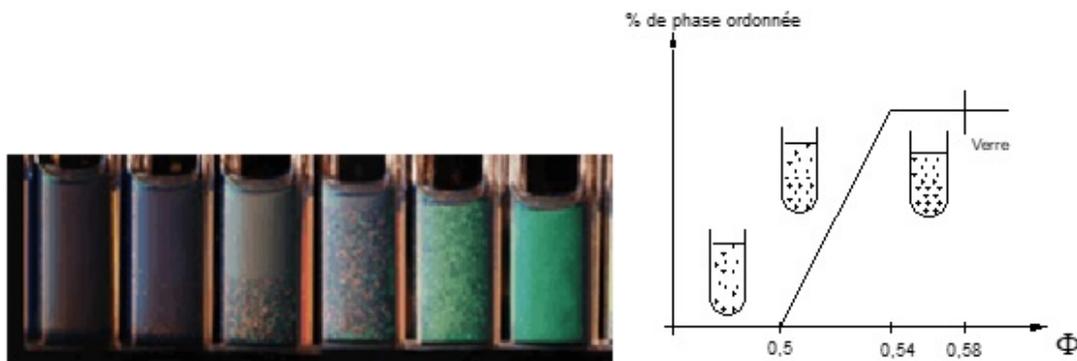


FIGURE 4.5 – a) David W. Oxtoby Nature 413, 694-695(18 October 2001) b) Diagramme de phase d’après Pusey et al.

4.2.2 Suspensions d’objets anistropes

Si les particules en suspension sont anisotropes, une autre transition est susceptible de se produire à des fractions volumiques encore plus faibles. Il s’agit de la transition d’Onsager entre deux phases sans ordre de position. La transition concerne en effet l’ordre orientationnel et conduit au-dessus d’une certaine fraction volumique à une mise en parallèle des particules.

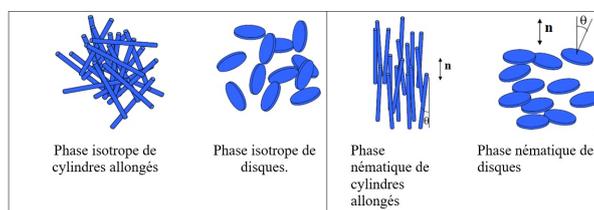


FIGURE 4.6 – Transition d’Onsager

Cette transition est le fruit d’une compétition entre l’entropie de configuration qui favorise des orientations désordonnées et l’entropie translationnelle qui favorise une configuration où les particules sont parallèles. En effet, le volume exclu par une particule sur une autre particule est plus faible quand les molécules sont parallèles. Dans le cas de cylindres allongés, on peut montrer que la transition a lieu quand il y a en moyenne au moins une autre particule dans le plus grand volume exclu autour d’une particule donnée. On peut alors facilement montrer que la fraction volumique à laquelle se produit cette transition est de l’ordre de

$$\Phi_c \approx \frac{D}{L},$$

où D est le diamètre des particules et L leur longueur ; il est important que ce rapport d’anisotropie soit assez petit (typiquement $< 10\%$) pour observer la transition. On a alors apparition d’une phase cristal liquide lyotrope dite “nématique”, observée aussi pour des assemblées de molécules anisotropes pures (sans solvant).

4.3 Phases cristal liquide thermotropes

Cette transition entre une phase isotrope et une (voire des) phase cristal liquides est observée aussi dans des composés purs en fonction de la température. Les molécules ont des formes allongées. A haut température, l'entropie favorise une distribution isotrope de l'orientation de ces molécules. A plus basse température, les phase cristal liquide peuvent apparaitre. Dans ce cas, il existe des interactions thermodynamiques (van der Waals...) qui induisent une mise en ordre orientattonnelle des molécules. C'est la phase nématique. Quand on refroidit encore plus, des phases à ordre positionnel éventuellement partiel peuvent aussi exister avant la phase cristalline.

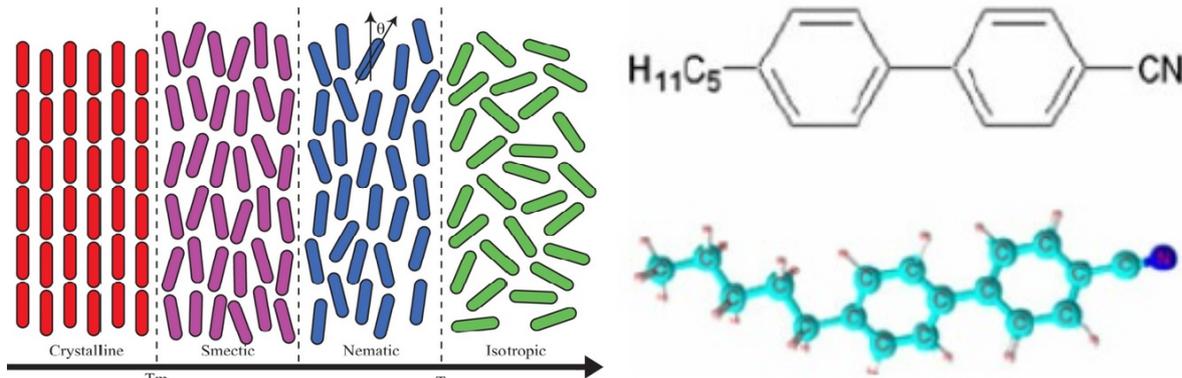


FIGURE 4.7 – a) Différentes phases observées en fonction de la température b) Molécule de 5CB ($T_{iso-nem} = 34.5^\circ \text{ C}$)

Les molécules de cristal liquide présentent en généra un coeur aromatique rigide allongé prolongé au moins d'un côté d'une chaîne alkyl flexible. Il ya une tendance forte des coeurs aromatiques allongés à se mettre parallèle, ce qui génère ces phases cristal liquide. Les molécules ne sont pas nécessairement symétriques mais elles vont localement s'aligner et en partie tête bêche ce qui permet de décrire localement le système par un directeur (et non un vecteur) comme les petits cylindres de la figure précédente. La phase nématique va alors être décrite localement par d'une part l'orientation de cet ordre orientationnel à travers un directeur, représenté par un vecteur \vec{n} tel que $\vec{n} = -\vec{n}$ et d'autre part la qualité de cet ordre à travers un paramètre d'ordre $s(T)$ défini comme :

$$s = \frac{\langle 3 \cos^2(\theta) \rangle - 1}{2} \quad (4.7)$$

où θ est l'angle entre l'axe principal de chaque molécule et le directeur \vec{n} . On peut noter que θ et $\theta + \pi$ sont équivalents, que $s = 1$ si toutes les molécules sont parfaitement alignées et que $s = 0$ dans le cas d'un désordre total. Un paramètre s négatif signifie une orientation plutôt perpendiculaire à celle du directeur. C'est le cas de segments de polymères adsorbés sur une surface par rapport à la normale à la surface définie alors comme le directeur, c'est-à-dire l'axe de symétrie uniaxiale.

Maier et Saupe ont décrit la transition entre la phase isotrope et la phase nématique comme une compétition entre l'entropie d'orientation qui favorise le désordre orientationnel et l'attraction de Van der Waals qui tend à orienter les molécules parallèlement les unes aux autres. P.G. DeGennes a utilisé un modèle de type Landau pour décrire la transition nématique-isotrope. Ce modèle propose

un développement de l'énergie libre par unité de volume en puissance du paramètre d'ordre $s(T)$.

$$\mathcal{F} = \alpha(T - T_0)s^2 - bs^3 + cs^4 \quad (4.8)$$

La phase d'équilibre correspond à celle pour laquelle \mathcal{F} est minimum.

- On prend comme origine pour l'énergie celle de la phase isotrope donc $\mathcal{F} = 0$ pour $s = 0$.
- La phase isotrope $s = 0$ doit être solution de $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial s} = 0$, il n'y a donc pas de terme linéaire en s .
- Le premier terme change de signe pour une certaine température, c'est le résultat d'une compétition entre une énergie de van der Waals qui tend à favoriser s grand et l'entropie favorable à s petit. $k_B T_0$ est typiquement le gain d'énergie de van der Waals pour des molécules parallèles ou anti parallèles.
- Le second terme n'est pas interdit par la symétrie : s et $-s$ ne sont pas nécessairement équivalents, le signe de ce second terme est l'inverse du signe du paramètre d'ordre nématique. Ici on cherche $s > 0$, d'où le signe négatif pour ce terme.
- Le dernier terme est un terme de saturation qui évite de voir le paramètre d'ordre diverger ($c > 0$).

Voici une représentation de $\mathcal{F}(s)$ pour différentes températures T . A très haute température $\mathcal{F}(s)$ varie comme s^2 et le minimum correspond bien à la phase isotrope. Mais quand on diminue la température, un minimum se creuse. La température de transition correspond à la température T^* pour laquelle il existe 2 minima d'égale énergie nulle. Pour une température plus élevée, c'est la phase isotrope qui l'emporte. Pour une température plus basse, c'est la phase nématique avec un paramètre d'ordre s_0 compris entre 0 et 1 qui l'emporte.

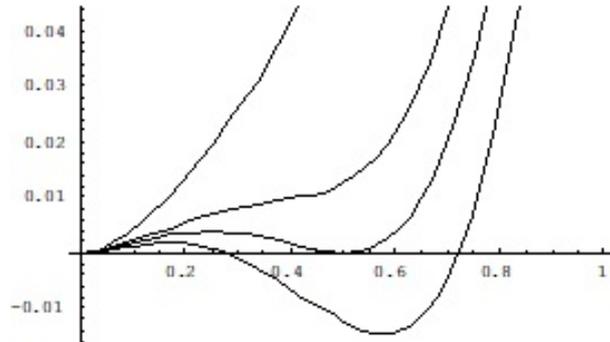


FIGURE 4.8 – Modèle de de Gennes : Energie libre par unité de volume en fonction du paramètre d'ordre nématique s à différentes températures

On peut alors montrer que

$$s_0 = \frac{b}{2c} \quad (4.9)$$

$$T^* = T_0 + \frac{b^2}{4ac} \quad (4.10)$$

La transition isotrope nématique est donc du premier ordre, il y a brisure de symétrie.. La phase nématique apparaît à T^* avec un paramètre d'ordre s_0 . En-dessous de T^* , la phase nématique est

bien installée, le paramètre d'ordre ne varie quasiment plus. Mais il faut un champ extérieur pour imposer la direction du directeur (champ électrique, ancrage..) et en phase nématique, il est facile de jouer avec l'orientation du directeur.

Comment reconnaît-on une phase nématique et comment peut-on repérer l'orientation du directeur ?

Une phase nématique est optiquement anisotrope avec 2 indices optiques différents et un axe optique parallèle à l'orientation moyenne des molécules ou des objets., donc au directeur. C'est un milieu optiquement biréfringent et uniaxe. La microscopie optique entre polariseurs croisés est alors un outil de choix pour étudier ces phases et la géométrie de l'orientation du directeur.

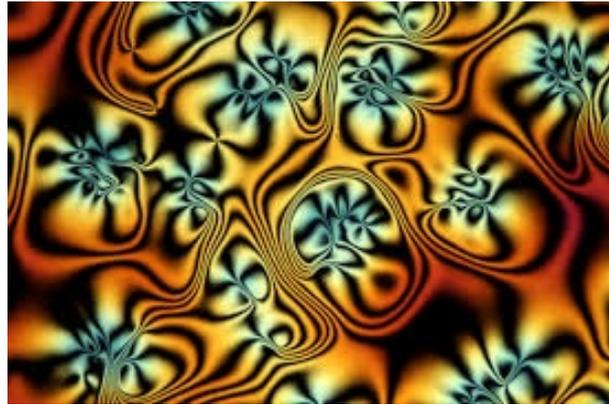


FIGURE 4.9 – Tranche de phase nématique observée entre polariseur et analyseur croisés

Sur cette photos, on voit de nombreux défauts et il semble que ne pas avoir une orientation constante ne coûte pas beaucoup d'énergie et donc qu'il doit être possible de contrôler cette orientation. C'est la base des affichages à cristaux liquides.

On se place en phase nématique donc à valeur du paramètre d'ordre s fixé et on s'intéresse à l'expression de l'énergie libre en fonction du directeur \vec{n} , ou plutôt de ces variations. Pour décrire les variations d'un champ de vecteurs (en fait ici directeurs), on a à notre disposition plusieurs "dérivées", l'une est scalaire $div\vec{n}$, l'autre vectorielle $\overrightarrow{Rot}\vec{n}$. Le milieu étant anisotrope, on doit considérer indépendamment la composante de $\overrightarrow{Rot}\vec{n}$ parallèlement à \vec{n} ou bien perpendiculairement. Ces considérations ont conduit Frank à proposer une énergie libre par unité de volume sous la forme :

$$\mathcal{F} = K_1(div\vec{n})^2 + K_2(\vec{n} \cdot \overrightarrow{Rot}\vec{n})^2 + K_3(\vec{n} \wedge \overrightarrow{Rot}\vec{n})^2 \quad (4.11)$$

Ces trois termes correspondent à 3 déformations du champ de direction : la déformation en éventail (ou splay), la torsion (ou twist), la courbure (ou bend).

Chapitre 5

Annexes

5.1 Interactions de van der Waals, Films, Constante de Hamaker A_{123}

5.1.1 Energie d'un film d'épaisseur d

Considérons donc un film de milieu 1 (polarisabilité α , densité n) d'épaisseur d et de section S supposée grande devant d^2 et estimons l'énergie de van der Waals totale de ce film. Nous allons le découper en tranche d'épaisseur dx et considérer l'ensemble des énergies d'interaction entre paires de tranches. On va négliger les effets de bord et pour traiter les éventuelles divergences, les bornes ne seront pas prises égales à 0 mais à la distance interatomique a .

L'énergie d'interaction entre 2 tranches d'épaisseur dx_1 et dx_2 , séparées de $|x_1 - x_2|$ est

$$-\frac{1}{2}\pi n^2 \alpha^2 S \frac{dx_1 dx_2}{(x_1 - x_2)^4}$$

et l'énergie totale d'interaction est :

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \pi n^2 \alpha^2 \right) S \int_0^d dx_1 \int_0^d dx_2 \frac{1}{(x_1 - x_2)^4} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \pi n^2 \alpha^2 \right) S \int_0^d dx_1 \left[\int_a^{x_1} du \frac{1}{u^4} + \int_a^{d-x_1} du \frac{1}{u^4} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{6} \pi n^2 \alpha^2 \right) S \int_0^d dx_1 \left[\frac{2}{a^3} - \frac{1}{x_1^3} - \frac{1}{(d-x_1)^3} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{6} \pi n^2 \alpha^2 \right) S \left[\frac{2d}{a^3} - 2 \int_a^d du \frac{1}{u^3} \right] \\ &= - \left(\frac{1}{6} \pi n^2 \alpha^2 \right) S \left[\frac{2d}{a^3} - \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{2d^2} \right] \end{aligned}$$

On pose $A = \pi^2 n^2 \alpha^2$.

$$U = - \left(\frac{1}{6} \frac{A}{\pi} \right) S \left[\frac{2d}{a^3} - \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{2d^2} \right]$$

Le premier terme est un terme de volume : c'est l'énergie de cohésion, elle est donc négative $-\frac{A}{6\pi a^3} Sd$.

Le second terme est un terme de surface : $2\gamma_1 S$ avec $\gamma_1 = \frac{1}{24\pi} \frac{A}{a^2}$

Le troisième terme est le seul qui dépende de d et donc est un terme de confinement : $-\frac{AS}{12\pi d^2}$.

5.1.2 Energie d'un film d'épaisseur d de matériau 3 compris entre 1 tranche de matériau 1 et une tranche de matériau 2

$$A_{11} = \pi^2 n_1^2 \alpha_1^2$$

$$A_{22} = \pi^2 n_2^2 \alpha_2^2$$

$$A_{33} = \pi^2 n_3^2 \alpha_3^2$$

$$A_{12} = \pi^2 n_1 \alpha_1 n_2 \alpha_2 = \sqrt{A_{11}} \sqrt{A_{22}}$$

$$A_{13} = \pi^2 n_1 \alpha_1 n_3 \alpha_3 = \sqrt{A_{11}} \sqrt{A_{33}}$$

$$A_{23} = \pi^2 n_2 \alpha_2 n_3 \alpha_3 = \sqrt{A_{22}} \sqrt{A_{33}}$$

On considère que les tranches voisines sont séparées par un vide d'épaisseur a .

On s'intéresse à l'énergie totale. L'énergie se décompose en plusieurs termes :

$$U_1 + U_2 + U_3 + U_{13} + U_{23} + U_{12}$$

$$U_1 = \gamma_1 S + u_1 V_1$$

, avec un terme de volume et un terme de surface

$$U_2 = \gamma_2 S + u_2 V_2$$

$$U_3 = 2\gamma_3 S + u_3 V_3 - \frac{A_{33} S}{12\pi d^2}$$

$$U_{12} = -\frac{A_{12} S}{12\pi d^2}$$

$$U_{13} = -\frac{A_{13} S}{12\pi a^2} + \frac{A_{13} S}{12\pi d^2}$$

$$U_{23} = -\frac{A_{23} S}{12\pi a^2} + \frac{A_{23} S}{12\pi d^2}$$

Considérons les termes de confinement en $\frac{1}{d^2}$.

$$U_{conf}(d) = \frac{A_{23}S}{12\pi d^2} + \frac{A_{13}S}{12\pi d^2} - \frac{A_{12}S}{12\pi d^2} - \frac{A_{33}S}{12\pi d^2}$$

$$U_{conf}(d) = -\frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})S}{12\pi d^2}$$

Les termes de surface donnent :

$$U_{int} = \gamma_1 S + \gamma_3 S - \frac{A_{13}S}{12\pi a^2} + \gamma_2 S + \gamma_3 S - \frac{A_{23}S}{12\pi a^2} = \gamma_{13}S + \gamma_{23}S$$

L'énergie totale s'exprime donc comme :

$$U(d) = [u_1 V_1 + u_2 V_2 + u_3 V_3] + [\gamma_{13}S + \gamma_{23}S] + \left[-\frac{A_{12,3}}{12\pi d^2} \right]$$

avec $A_{12,3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$

5.2 Energie de van der Waals entre sphères

Cette approche a été proposée par Hamaker en 1937 dans un article dont sont extraites les illustrations.

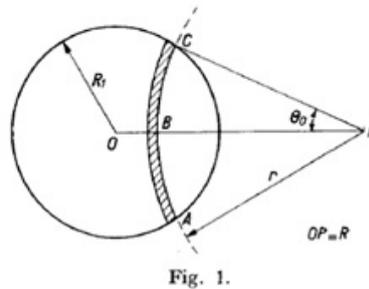


FIGURE 5.1 – Fig 1 : Interaction entre une molécule et une sphère de rayon R_1 : définition des variables géométriques

On s'intéresse à l'énergie de van der Waals entre une molécule de nature 2 placée en P et un sphère de rayon R_1 dont le centre O est à la distance R du point P.

$$U_1 = - \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\alpha_{12} n_1}{r^6} \pi r^2 \Omega(r) dr$$

où $\Omega(r)$ est l'angle solide sous lequel le point P voit la couronne hachurée.

$$\Omega(r) = 2\pi \int_0^{\theta_0(r)} \sin \theta d\theta = 2\pi(1 - \cos \theta_0(r))$$

Géométriquement :

$$R_1^2 = r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta_0(r)$$

$$\Omega(r) = \pi \frac{R_1^2 - (R - r)^2}{rR}$$

On arrive alors à :

$$U_1 = - \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\alpha_{12} n_1}{r^6} \pi r^2 \frac{R_1^2 - (R - r)^2}{rR} dr$$

et donc :

$$U_1 = - \frac{\alpha_1 \alpha_2 n_1 \pi}{12R} \left[\frac{2R_1}{(R + R_1)^3} - \frac{2R_1}{(R - R_1)^3} + \frac{1}{(R + R_1)^2} - \frac{1}{(R - R_1)^2} \right]$$

On place alors au point P une sphère de rayon R_2 . On appelle d la distance entre les bords des sphères.

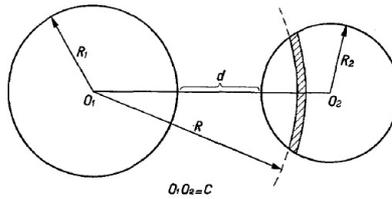


FIGURE 5.2 – : Interaction entre deux sphères de rayon R_1 et R_2 : définition des variables géométriques C et d

Soit $C = R_1 + R_2 + d$.

$$U = -\pi^2 \alpha_1 \alpha_2 n_1 n_2 \frac{1}{12C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} (R_2^2 - (C - R)^2) \left[\frac{2R_1}{(R + R_1)^3} - \frac{2R_1}{(R - R_1)^3} + \frac{1}{(R + R_1)^2} - \frac{1}{(R - R_1)^2} \right] dR$$

En intégrant, on arrive à :

$$U(d) = -\frac{\pi^2 \alpha_1 \alpha_2 n_1 n_2}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} + Ln \left(\frac{C^2 - (R_1 + R_2)^2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right]$$

5.3 Constante de Hamaker : Effets Collectifs

La polarisabilité d'un milieu est une notion microscopique. Mais un milieu diélectrique est caractérisé par une grandeur macroscopique qui est la permittivité. Revenons donc d'abord sur la notion de permittivité ϵ_1 . La permittivité comme la polarisabilité dépend de la fréquence et celle qui est considérée ici est principalement celle à fréquence nulle et n'a donc rien à voir avec l'indice optique, relié à la permittivité aux fréquences optiques. Pour l'eau, $\epsilon_r = 80$ à fréquence nulle alors qu'aux fréquences optiques $\epsilon_r(opt) = 1.33^2$

Le lien entre permittivité et polarisabilité moléculaire α des molécules dans un milieu diélectrique est donné par la formule de Clausius-Mossotti où apparait aussi la concentration ρ en molécules.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho \alpha}{3\epsilon_0}$$

. Mais ici la situation est plus complexe avec la présence de 2 voire 3 milieux diélectriques.

Pour comprendre ces effets collectifs et l'origine de certains terme dans la formule de Lifschitz, nous allons revenir sur un exemple classique d'effets collectifs avec la présence de 2 diélectriques.

Nous allons prendre une charge q placée dans un milieu de constante diélectrique ϵ_3 qui servira par la suite de troisième milieu entre les particules de milieu 1 et de milieu 2 et nous allons analyser comment le milieu 2 réagit à cette charge, l'effet d'une charge étant plus facile à analyser que celui d'un dipôle.

Face à cette charge plaçons un demi-espace de constante diélectrique ϵ_2 à la distance D . La position de la charge q est donnée par $-D, 0, 0$ si le demi-espace est associé à $x > 0$. Commençons par une analyse semblable à celle effectuée précédemment dans une hypothèse (fausse) de simple additivité des énergies d'interaction entre volumes élémentaires. Supposons que chaque élément de ce milieu 2 réagisse au champ créé par la charge q avec une polarisabilité α à priori indépendamment du milieu 2 qui l'entoure, donc comme si cet élément était dans le milieu 3. Il apparaît alors un dipôle $\vec{p} = \alpha_2 \vec{E}(\vec{r})$ et une énergie d'interaction électrostatique entre la charge et le demi-espace donnée par :

$$U(D) = -\frac{1}{2} \alpha_2 \rho_2 \iiint dx 2\pi r dr \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3} \right) \frac{1}{((x+D)^2 + r^2)^2}$$

$$U(D) = -\frac{1}{2} \alpha_2 \rho_2 \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3} \right) \iiint dx 2\pi r dr \frac{1}{((x+D)^2 + r^2)^2}$$

En intégrant x et r de 0 à $+\infty$:

$$U(D) = -\frac{1}{2} \alpha_2 \rho_2 \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3} \right) \frac{\pi}{D}. \quad (5.1)$$

En réalité c'est plus complexe car le milieu 2 qui entoure réellement l'élément de volume va aussi répondre au champ de la charge q et le champ réel ressenti par l'élément de volume sera différent. L'objectif du raisonnement qui suit est de comprendre par quelle grandeur il faudrait remplacer $\alpha_2 \rho_2$ pour prendre en compte ces effets collectifs.

La réponse du milieu 2 à la présence de la charge q dans le milieu 3 peut se résumer en l'apparition d'une charge q_2 miroir en $(D, 0, 0)$. Donc dans le milieu 3, ($x < 0$), l'ensemble du système se comporte comme si il y avait 2 charges q et q_2 dans un milieu de constante diélectrique ϵ_3 . Dans le milieu 2, est ressentie la présence d'une charge q_3 à la place de la charge q .

Les relations entre ces charges effectives sont à établir à la jonction entre les 2 milieux où il y a continuité du champ électrique tangent et continuité du vecteur \vec{D} perpendiculaire, \vec{D} étant défini par $\epsilon \vec{E}$ dans chacune des 2 milieux. Intéressons nous à ce qui se passe en un point B quelconque à l'interface.

Dans le milieu 3, au voisinage de B, il existe un champ électrique \vec{E} et un vecteur déplacement électrique \vec{D} créés par la charge q placée en A et un champ électrique \vec{E}_2 et un vecteur déplacement électrique \vec{D}_2 créés par la charge q_2 effective. Les 2 champs font un angle α avec l'interface, leur sens est indiqué sur la figure. Soit $AB = L$.

$$E = \frac{D}{\epsilon_3}$$

$$D = \frac{q}{4\pi L^2}$$

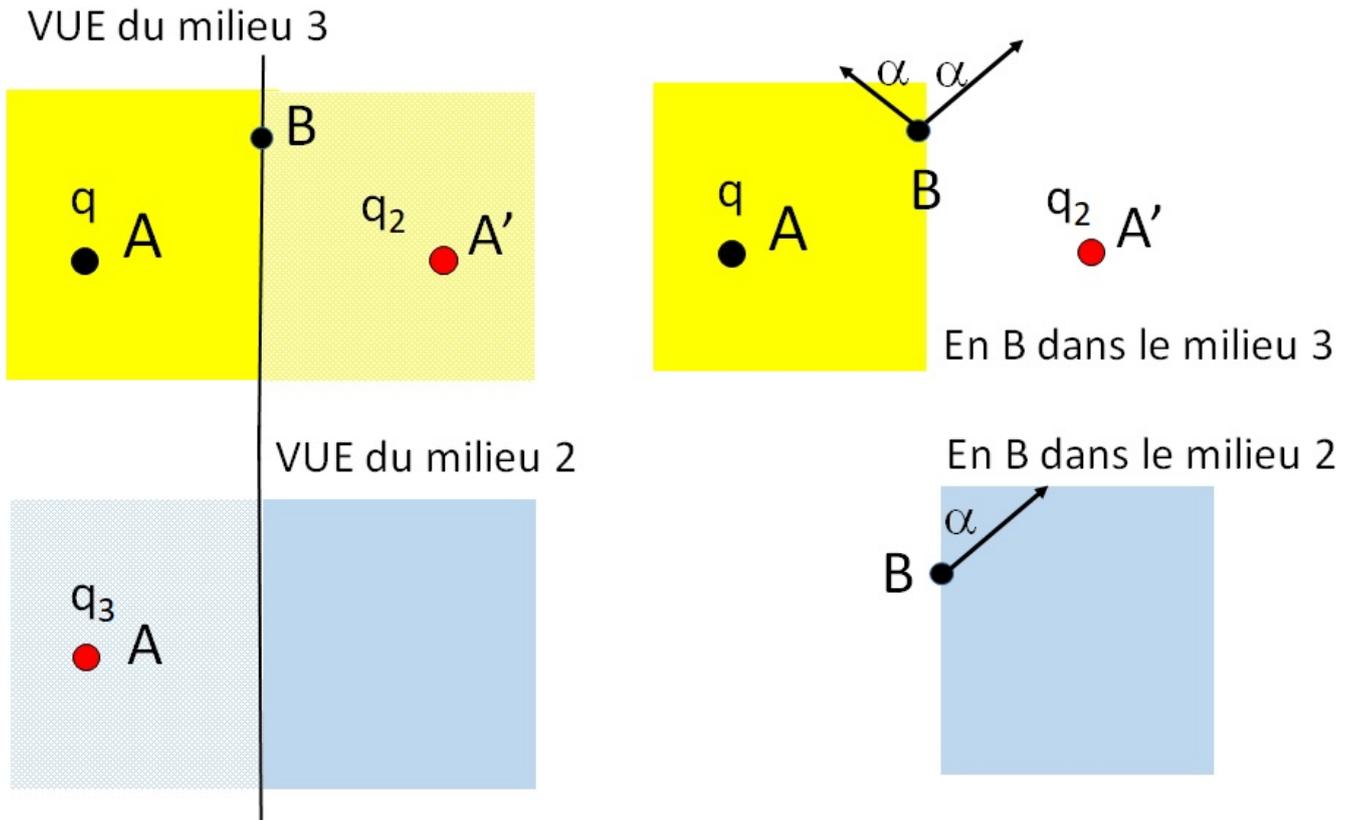


FIGURE 5.3 – Méthode des images pour tenir compte des effets diélectriques collectifs.

$$E_2 = \frac{D_2}{\epsilon_3}$$

$$D_2 = \frac{q_2}{4\pi L^2}$$

Dans le milieu 2, au voisinage de B, il existe un champ électrique \vec{E}_3 et un vecteur déplacement électrique \vec{D}_3 créés par la charge effective q_3 placée en A. L'angle avec l'interface est toujours α .

$$E_3 = \frac{D_3}{\epsilon_2}$$

$$D_3 = \frac{q_3}{4\pi L^2}$$

A l'interface il y a continuité de la composante tangentielle de \vec{E} et de la composante normale de \vec{D} . La continuité de la composante normale de \vec{D} donne :

$$q - q_2 = q_3 \quad (5.2)$$

La continuité de la composante tangentielle de \vec{E} donne :

$$\frac{q + q_2}{\epsilon_3} = \frac{q_3}{\epsilon_2} \quad (5.3)$$

On en déduit alors : $q_2 = q \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2}$ et $q_3 = q \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2}$.

L'énergie électrostatique d'interaction entre la charge q et milieu diélectrique 2 s'écrit en fonction de la distance D entre la charge et l'interface :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} q q_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3 D} \quad (5.4)$$

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2} q^2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3 D} \quad (5.5)$$

Cette analyse permet de comprendre l'origine du terme $\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2}$ dans la formule de Lifschitz de la constante de Hamaker $A_{12/3}$.

$$\begin{aligned} (q + q_2)/\epsilon_3 &= q_3/\epsilon_2 \\ (q - q_2) &= q_3 \end{aligned}$$

On aboutit ainsi à :

$$q_2 = q \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2}.$$

L'énergie d'interaction de la charge q avec le milieu 2 est donc :

$$U(D) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3} \frac{q^2}{2D}$$

On arrive ainsi à :

$$\alpha_2 \rho_2 = 2\epsilon_0\epsilon_3 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \quad (5.6)$$

On retrouve bien une partie de la formule de Lifschitz. Mais bien sûr, l'analyse de Lifschitz est beaucoup plus complexe. A noter que si $\epsilon_3 = \epsilon_2$, il n'y a pas de moment dipolaire qui apparait dans le milieu 2 : le milieu 2 ne se distingue pas du milieu 3 et il n'y a aucune interaction.

5.4 Second coefficient du Viriel

Dans le cas d'un gaz :

$$Z = \frac{1}{N!} f(T)^N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right)$$

On compare l'énergie libre F par rapport à l'énergie libre F_p d'un gaz parfait :

$$F - F_p = -k_B T \ln \frac{1}{V^N} \left[\int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right) \right]$$

$$F - F_p = -k_B T \ln \frac{1}{V^N} \left[\int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \left(\exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right) \right) - 1 \right] + 1$$

$$F - F_p = -k_B T L n \left(1 + \frac{1}{V^N} \left[\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \left(\exp \left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T} \right) \right) - 1 \right] \right)$$

$$F - F_p \approx -k_B T \left(\frac{1}{V^N} \left[\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \left(\exp \left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T} \right) \right) - 1 \right] \right)$$

On s'intéresse aux interactions de paires :

$$F - F_p \approx -k_B T \frac{1}{V^{N-2}} \left[\int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \left(\exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{k_B T} \right) \right) - 1 \right]$$

$$F - F_p \approx -k_B T \frac{N(N-1)}{2V^2} \left[\int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \left(\exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{k_B T} \right) - 1 \right) \right]$$

$$F - F_p \approx -k_B T \frac{N(N-1)}{2V} \left[\int d^3 \mathbf{r} \left(\exp \left(-\frac{U(r)}{k_B T} \right) - 1 \right) \right]$$

$$F \approx F_p + k_B T \frac{N^2}{2V} \left[\int d^3 \mathbf{r} \left(1 - \exp \left(-\frac{U(r)}{k_B T} \right) \right) \right]$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

Pour le gaz parfait : $P = \frac{N}{V} k_B T$

$$P \approx \frac{N}{V} k_B T + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left[\int d^3 \mathbf{r} \left(1 - \exp \left(-\frac{U(r)}{k_B T} \right) \right) \right]$$