

Annexe A

Résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann

L'équation de Poisson Boltzmann utilisée dans le présent travail s'écrit comme :

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{4\pi}{\varepsilon} (Zepg(r) + e\rho_+(r) - e\rho_-(r)) . \quad (\text{A.1})$$

Cette équation ne possède pas de solutions analytiques par contre elle peut être résolue numériquement. Rappelons que dans le cas du modèle des cellules, la fonction de distribution de paires colloïde-colloïde $g(r) = 0$ pour $r \leq R$; avec $R/a \approx \eta^{-1/3}$. Pour le modèle de Jellium renormalisé, nous avons $g(r) = 1$ pour tous $r > a$, alors que pour le modèle de Jellium modifié la $g(r)$ est définie comme :

$$g(r) = \begin{cases} 0 & r < d \\ 1 & r \geq d \end{cases} ,$$

où $d \approx \eta^{-1/3}$ est la distance moyenne entre colloïdes. L'équation (A.1) est une équation différentielle non linéaire du deuxième ordre, il existe différentes méthodes numériques pour la résoudre, nous citons la méthode d'Euler, la méthode de Runge Kutta, la méthode des points moyens modifiés, la méthode de Taylor, la méthode des différences finie [35,36].

Dans notre cas, la résolution numérique de l'équation de PB est basée sur les algorithmes des souboutines qui sont intégrées dans *le software mathematica*, la commande NDSolve de Wolfram Mathematica 7 a été utilisée pour résoudre les équations différentielles qui ont immergé des différentes approximations de l'équation de PB. Selon chaque modèle, l'équation A.1 doit être traitée différemment.

Modèle des cellules

En suivant la même méthodologie proposée par Trizac et collaborateur [79], nous devons résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{4\pi}{\varepsilon} (e\rho_+(r) - e\rho_-(r)), \quad a < r < R ,$$

$$\phi'(r = a) = Z\lambda_B/a^2 = \phi_a$$

$$\Phi(r = R) = \Phi_{test} , \Phi'(r = R) = 0$$

La première condition aux frontières nous informe que la charge est complètement localisée sur la surface de la particule colloïdale et que le potentiel électrostatique est continue pour tout r à l'intérieur de la cellule. La valeur que nous devons varier est Φ_{test} . Les étapes de calcul de la charge effective du modèle des cellules sont les suivants :

1. Définir les paramètres de la suspension : a (rayon), ρ_c, η (densité et fraction de remplissage des colloïdes) , R (rayon de la cellule) et κ_{res} (concentration du sel dans le réservoir).
2. Résoudre numérique l'équation de PB en variant Φ_{test} et trouver le potentiel Φ_R au point R .
3. Calculer le paramètre d'écrantage effectif comme :

Cas avec sel : $\kappa_{res}^2 a^2 \neq 0$

$$\kappa_{eff}^2 a^2 = \kappa_{res}^2 a^2 \cosh \Phi_R$$

Cas sans sel : $\kappa_{res}^2 a^2 = 0$

$$\kappa_{eff}^2 a^2 = \mu^2 \exp(-\Phi_R),$$

ou μ^2 apparée dans l'équation de PB dans le cas sans sel $\nabla^2 \Phi(r) = -\mu^2 e^{-\Phi(r)}$ et est définie de la condition de l'électroneutralité.

4. La charge effective suit en utilisant la recette proposée par Alexander et ses collaborateurs [31], :

$$Z_{eff} \frac{\lambda_B}{a} = \gamma_0 f(\kappa_{eff} a, \eta^{-1/3}),$$

avec $\gamma_0 = \tanh \Phi_R$ dans le cas avec sel ajouté et $\gamma_0 = 1$ en absence de sel. La fonction $f(x, y)$ est définie comme :

$$f(x, y) = \frac{1}{x} \{(x^2 y - 1) \sinh(xy - x) + x(y - 1) \cosh(xy - x)\}$$

Modèle de Jellium renormalisé

Dans le cas du modèle de Jellium renormalisé, nous devons résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\nabla^2 \Phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} (Z e \rho + e \rho_+(r) - e \rho_-(r)) \quad a < r < R$$

$$\Phi(r) = Z_{eff} \left(\frac{e^{\kappa_{eff}}}{1 + \kappa_{eff}} \right) \frac{e^{-\kappa_{eff} r}}{r}, \quad r = R$$

$$\hat{\mathbf{n}}\nabla\phi(r) = Z_{eff} \left(\frac{e^{\kappa_{eff}}}{1 + \kappa_{eff}} \right) \left(\frac{e^{-\kappa_{eff}R}}{R} \right) \left(\frac{1}{R} + \kappa_{eff} \right), \quad r \rightarrow \infty$$

où dans le cas du modèle de Jellium renormalisé, R est une distance définie comme : $R \approx \rho_c^{-1/3}$. Comme le modèle de Jellium renormalisé est consistant pour les faibles densités, R est toujours grand devant a . La charge effective est calculée d'une façon auto-consistante en comparant la solution de l'équation de PB avec l'expression asymptotique connue du potentiel électrostatique et qui adopte la forme du potentiel de Debye-Hückel supplémentée par le potentiel de Donnan. Nous pouvons dans ce cas calculer la charge du milieu en variant Z_{eff} . Les étapes du traitement numérique sont:

1. Définir les paramètres de la suspension : a, ρ_c, η, R et κ_{res}
2. Pour une valeur Z_{eff} , calculer les quantités :

$$\rho_+ = \frac{3\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res}a)^4}}{2},$$

$$\rho_- = \frac{-3\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res}a)^4}}{2},$$

$$\kappa_{eff}^2 = \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res}a)^4}$$

$$u = Z_{eff} \left(\frac{e^{\kappa_{eff}}}{1 + \kappa_{eff}} \right) \frac{e^{-\kappa_{eff}R}}{R}$$

$$up = u \left(\frac{1}{R} + \kappa_{eff} \right)$$

3. Résoudre l'équation différentielle suivante :

$$r \frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + 2 \frac{d\phi(r)}{dr} = r(3\rho_c Z_{eff} - \rho_+ e^{-\phi(r)} + \rho_- e^{\phi(r)}),$$

$$\text{avec } \phi(R) = u \text{ et } \phi'(R) = up.$$

La charge nette de la particule colloïdale est déterminée comme : $Z = \phi'(r = a)$. Dans le modèle de Jellium renormalisé, la quantité qui doit être varié est Z_{eff} .

Modèle de Jellium modifié

Dans le cas du modèle de Jellium modifié, l'équation de PB adopte en fonction de la distance d , deux formes différentes. Soit les distances suivantes : $R = d$, la distance moyenne entre macroions et $r_c = R/2$ la distance de troncature qui correspond à la zone Trou de corrélations, nous avons:

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} (Ze\rho + e\rho_+(r) - e\rho_-(r)) \quad r_c < r < R$$

$$\phi(r) = Z_{eff} \left(\frac{e^\kappa}{1+\kappa} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad r = r_c$$

$$\hat{\mathbf{n}}\nabla\phi(r) = Z_{eff} \left(\frac{e^\kappa}{1+\kappa} \right) \frac{e^{-\kappa R}}{R} \left(\frac{1}{R} + \kappa \right) \quad r \rightarrow \infty$$

Pour $r < r_c$, nous devons résoudre :

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} (e\rho_+(r) - e\rho_-(r)).$$

Les étapes de résolution sont les suivantes :

1. Définir les paramètres du système colloïdal: $a, \rho_c, R = d, \kappa_{res}$ et $r_c = R/2$

2. Pour une valeur Z_{eff} calculer les quantités :

$$\rho_+ = \frac{3\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res} a)^4}}{2},$$

$$\rho_- = \frac{-3\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res} a)^4}}{2},$$

$$\kappa_{eff}^2 = \sqrt{(3\rho_c Z_{eff})^2 + (\kappa_{res} a)^4}$$

$$u = Z_{eff} \left(\frac{e^\kappa}{1+\kappa} \right) \frac{e^{-\kappa R}}{R}$$

$$up = u \left(\frac{1}{R} + \kappa \right)$$

3. Résoudre l'équation différentielle suivante :

$$r \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + 2 \frac{d\phi(r)}{dr} = r(3\rho Z_{eff} - \rho_+ e^{-\phi(r)} + \rho_- e^{\phi(r)}),$$

$$\text{avec } \phi(R) = u \text{ et } \phi'(R) = up.$$

3. Déterminer les quantités suivantes : $A = \phi(r_c)$ et $B = \phi'(r_c)$

4. Résoudre l'équation différentielle suivante :

$$r \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + 2 \frac{d\phi(r)}{dr} = r(-\rho_+ e^{-\phi(r)} + \rho_- e^{\phi(r)})$$

$$\text{avec } \phi(r_c) = A \text{ et } \phi'(r_c) = B.$$

La charge nette de la particule colloïdale est déterminée comme : $Z = \phi'(r = a)$,
Notons que Z et Z_{eff} sont exprimées dans nos programmes en unités réduites.