

Chapitre 3

Théorie de la Renormalisation de la Charge

L'analyse qui traite les DCD autour des particules mésoscopiques chargées revient en réalité à l'analyse des interactions effectives [73-75] entre DCD associées aux différents macroions. Le défi de la théorie réside dans la nature asymétrique de la dispersion contenant des polyons, des ions et des molécules du solvant microscopiques. Il est clair que l'échelle des longueurs contient au moins trois longueurs caractéristiques, à savoir : le rayon a , taille caractéristique du polyon, l'épaisseur typique de la DCD exprimée en terme de la longueur de Debye κ^{-1} et la longueur de corrélation des microions l . Pour toutes les conditions physiques, nous avons $a \gg \kappa^{-1} \gg l$ est vérifiée [73]. Pour cette raison, une description statistique à grains grossiers est nécessaire et justifiée. Parmi les objectifs de cette description est de traiter:

- (a) La notion de charge renormalisée des polyons contrôlée par les phénomènes de dissociation et d'absorption (condensation) des contrions.
- (b) La relation entre les interactions effectives entre polyons et les diagrammes de phase de leurs suspensions.

La linéarisation de l'équation de PB devient non justifiée dans le cas où l'énergie électrostatique des microions proche de la surface du macroion devient suffisamment grande devant l'énergie thermique $k_B T$. Néanmoins les résultats de la théorie DLVO ont été exploités pour la description de certains systèmes classés comme systèmes engendrés par des phénomènes non linéaires. L'idée de base cachée derrière ce raisonnement est la suivante: les microions qui subissent un couplage électrostatique avec un macroion, s'accumule dans le voisinage immédiat de ce dernier. Ainsi le macroion couronné de son atmosphère ionique peut être considéré comme une seule quantité de charge effective Z_{eff} qui est inférieur en amplitude à Z . Cette charge réduite ou renormalisée, contient des informations sur le comportement asymptotique et l'écrantage du potentiel électrostatique entre colloïdes, tenant comptent des effets non linéaires [73-77].

Le concept de charge colloïdale renormalisée revient à Alexander et al [31]. Dans le cadre de la théorie DLVO, Z et Z_{eff} coïncident pour des systèmes faiblement chargés mais Z_{eff} tend vers une valeur de saturation Z_{sat} indépendamment de Z lorsque la charge net augmente. A cause de la difficulté du traitement de l'équation de PB, équation (2.6), il n'existe pas de théorie analytique générale pour calculer Z_{eff} et Z_{sat} , elles sont déterminées dans le cadre de certains modèles de théorie de renormalisation de la charge. Les modèles les plus utilisés sont les modèles empiriques de cellules et de Jellium renormalisé. Les sections suivantes présentent ces modèles.

3. 1 Modèle des cellules

Considérons une suspension de N particules colloïdales sphériques de rayon a et de charge $-Ze$, e étant la charge élémentaire. Le solvant, qui peut être l'eau, l'éthanol ou autre système, est traité comme un continuum caractérisé par une longueur de Bjerrum λ_B . Le système est supposé en équilibre thermique avec un réservoir qui contient un sel monovalent, idéalisé par des charges ponctuelles de densité $2c_s$, donnant ainsi un profil de densité ionique du sel $\rho_{\pm}(r)$, inconnu à l'intérieure du système.

Comme nous l'avons vue précédemment, les interactions sont définies connaissant le potentiel électrostatique $\phi(r)$. Ce dernier est défini par l'équation de PB (2,6). A cause du caractère non linéaire de l'équation (2,6), et du fait qu'elle dépend de plusieurs conditions initiales, sa résolution est extrêmement difficile et nécessite des simplifications tel que le modèle des cellules.

Le modèle des cellules [73] est un des modèles les plus utilisé pour l'étude d'une grande catégorie de suspensions colloïdales chargées. Ce dernier suppose que la suspension est divisée en cellules poly-surfaciques de Wigner Seitz (WS), ces cellules sont supposées identiques et de symétrie sphérique. Chaque cellule contient un colloïde chargé, chaque colloïde chargé repousse les autres objets mésoscopiques et par suite l'ensemble des macroions s'organisent de telle sorte à ce que chaque colloïde reste éloigné le plus possible des autres. Autrement dit, les colloïdes sont supposés avoir une structure quasi-cristalline. Ces cellules de formes sphériques sont définies par un rayon $\propto \rho^{-1/3}$, ρ étant la densité des colloïdes. Dans la littérature, le rayon de la cellule possède plusieurs définitions toutes proportionnelles à la densité des colloïdes. Nous avons choisi la définition proposée dans ref [78], donnée par $R = a(\eta_{max}/\eta)^{1/3}$ ou $\eta_{max} = 0.74$ est le taux de remplissage d'un cristal formé de sphères dures. Comme $\eta_{max} > \eta$, le rapport (η_{max}/η) est toujours supérieur à l'unité, ce choix garantie que $R > a$. Sur la figure 3.1 nous présentons les étapes de modélisation de ces cellules.

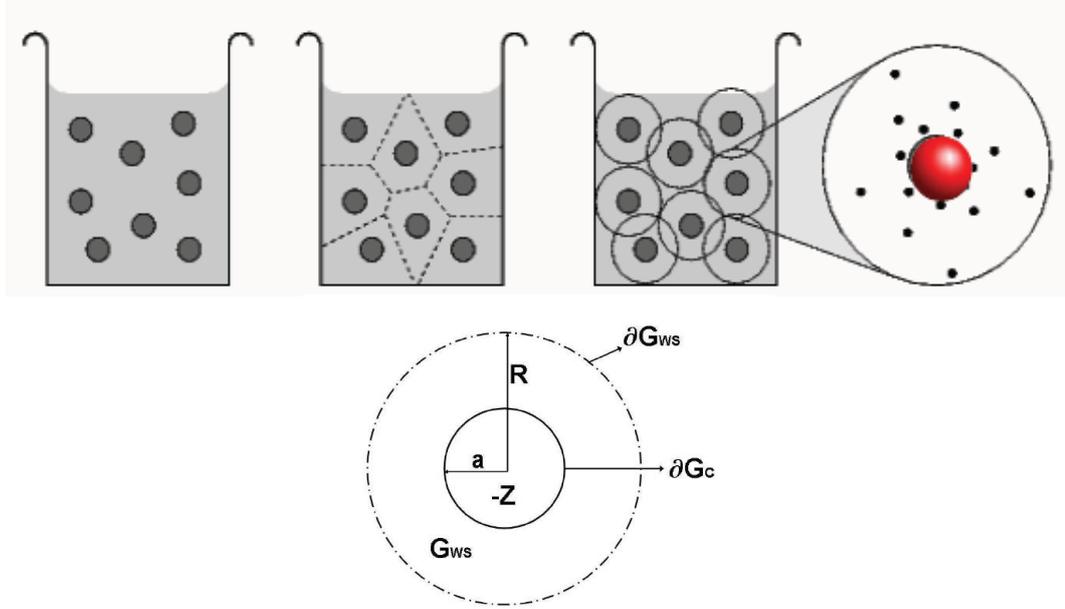


Fig 3.1- Etapes de modélisation de l'approximation des cellules.

Par hypothèse, ces cellules sont neutres et dans le cas idéal n'interagissent pas entre elles. L'équation de PB autour d'une particule colloïdale centrale s'écrit dans le cas du modèle des cellules comme :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= \kappa^2 \sinh \phi(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in G, \\ \hat{\mathbf{n}}_{WS} \nabla \phi(\mathbf{r}) &= 0 & \mathbf{r} \in \partial G_{WS}, \\ \hat{\mathbf{n}}_c \nabla \phi(\mathbf{r}) &= 4\pi \lambda_B \sigma & \mathbf{r} \in \partial G_c, \end{aligned} \quad (3.1a)$$

où ∂G_c et ∂G_{WS} représentent respectivement la surface du colloïde et la frontière de la cellule de WS alors que G désigne l'espace, compris entre ∂G_c et ∂G_{WS} , occupé par les microions. $\hat{\mathbf{n}}_c$ et $\hat{\mathbf{n}}_{WS}$ sont des vecteurs unitaires normaux aux surfaces ∂G_c et ∂G_{WS} , respectivement. Du point de vue numérique, il est convenable d'exprimer les quantités qui apparaissent dans l'équation (3.1a) de PB par leurs formes réduites correspondantes. Les nouvelles variables réduites que nous allons utiliser sont : $\phi^*(\mathbf{r}) = e\beta\phi(\mathbf{r})$, $\nabla^* = a\nabla$, $Z^* = Z\lambda_B/a$, $r^* = r/a$, $R^* = R/a$, $\kappa_{res}^* = \kappa_{res}a$ avec $\kappa_{res}^2 = 8\pi\lambda_B c_S$. En utilisant ces unités réduites, l'équation de PB avec ces conditions aux frontières se réduit à :

$$\begin{aligned}
 (\nabla^*)^2 \phi^*(r^*) &= (\kappa_{res}^*)^2 \sinh \phi^*(r^*), & 1 < r^* < R^*, \\
 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla^* \phi^*(r^*) &= Z^*, & r^* = 1, \\
 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla^* \phi^*(r^*) &= 0, & r^* = R^*.
 \end{aligned} \tag{3.1b}$$

Dans ce qui va suivre, toutes les quantités utilisées seront exprimées en unités réduites, pour simplifier l'écriture, nous éliminons le symbole (*).

Nous distinguons deux cas possibles: i) le cas sans sel qui est le cas idéal ou binaire et ii) le cas où la suspension contient du sel ajouté de concentration finie qui est le cas ternaire. Quoique idéal, l'étude du premier cas est très importante puisque elle reflète les effets exhibés par les contrions. Lorsque du sel est ajouté à la suspension, la description réaliste devient plus complexe. Dans cette cession, nous discutons les deux régimes du point de vue du modèle des cellules.

Dans le cas sans sel ajouté, l'équation de PB prend la forme suivante :

$$\nabla^2 \phi(r) = -\mu^2 e^{-\phi(r)}, \tag{3.2}$$

où μ est définie par la condition de neutralité. Selon la méthode d'Alexander [31], la charge renormalisée est définie comme :

$$Z_{eff} \frac{\lambda_B}{a} = \omega f(\kappa_{eff} a, R), \tag{3.3}$$

où la quantité ω , pour le cas sans sel, est égale à l'unité, $\omega = 1$. La fonction $f(x, y)$ est définie comme:

$$f(x, y) = \frac{1}{x} [(x^2 y - 1) \sinh(xy - x) + x(y - 1) \cosh(xy - x)]. \tag{3.4}$$

Selon le travail d'Alexander et collaborateurs, la méthode la plus facile pour déterminer le couple (Z_{eff}, κ_{eff}) pour le cas sans sel est de résoudre numériquement l'équation de PB (3.2), une fois le potentiel électrostatique ϕ_R est calculé au point $r = R$, nous déterminons la quantités :

$$\kappa_{eff}^2 a^2 = -\mu^2 \exp(\phi_R). \tag{3.5a}$$

Dans le cas du sel ajouté l'expression de la charge effective continue à être donnée par l'équation (3.4) en prenant $\omega = \tanh \phi_R$, et

$$\kappa_{eff}^2 a^2 = \kappa_{res}^2 a^2 \cosh \phi_R. \tag{3.5b}$$

Plus d'explications concernant la résolution numérique de l'équation de PB seront présentées dans l'appendice (A). Le potentiel pair entre deux objets chargés est exprimé par un potentiel de la forme Yukawa donné par l'équation (3.10) mais avec des paramètres renormalisés définies selon la méthode d'Alexander. La valeur de Z_{sat} est déterminée en analysant la courbe $Z_{eff} = f(Z)$ ou bien en utilisant des expressions basées sur l'étude du comportement du potentiel électrostatique, nous citons l'expression de Trizac Z_{sat}^{Tri} [79] définie comme:

$$Z_{sat}^{Tri} = \frac{4a}{\lambda_B} (1 + \kappa_{eff} a). \quad (3.6)$$

L'analyse de ces deux cas présente un grand intérêt pour la description des comportements réels des suspensions denses; et pour l'interprétation des mesures expérimentales de la charge et de la structure que possèdent ces émulsions colloïdales. En introduisant la pression osmotique de la suspension comme la différence entre la pression totale P de la suspension et la pression du réservoir $P_{res} = 2c_s k_B T$, il est possible de définir la pression osmotique en terme du potentiel au frontière de la cellule comme :

$$\frac{\beta\Pi}{\rho_c} = 1 + \frac{2c_s}{\rho_c} [\cosh\phi_R - 1] \quad (3.7)$$

3. 2 Modèle de Jellium renormalisé

Quoi que le modèle des cellules soit relativement acceptable pour reproduire les propriétés thermodynamiques des suspensions colloïdales fortement chargées (transition liquide-solide), il reproduit mal les propriétés thermodynamique des systèmes dilués (transition liquide-vapeur), autrement dit les systèmes en phase fluide. Pour cette raison, un nouveau modèle qui tient compte de cette classe de systèmes a été proposé, il s'agit du modèle de Jellium renormalisé. Cette approximation est basée aussi sur la notion de renormalisation de la charge, les potentiels d'interaction sont de paires effectifs de type Yukawa écrits en termes de paramètres renormalisés. Le modèle de Jellium renormalisé adopte une stratégie complètement différente du modèle des cellules puisque la fonction de distribution de colloïde-colloïde est considérée être sans structure, autrement dit, les colloïdes sont supposés être complètement désordonnés c.a.d que $g_{cc}(\mathbf{r}) \approx 1$ pour tout $r > 2a$; où $g_{cc}(\mathbf{r})$ représente la fonction de distribution de paires colloïde-colloïde.

Le modèle de Jellium est le suivant. Un macroion de charge Z est fixé à l'origine du système, les autres macroions avec leurs contrions condensés autour d'eux sont supposés formés un milieu uniforme et neutre dans le quel les microions (contrions et coions) baignent librement. Comme la façon dont les conterions vont se condensé autour des macroions est

inconnue, la densité de charge est a priori inconnue mais doit être déterminée d'une façon auto-consistante. La distribution des coions et des conterions condensés autour d'un colloïde central suit par hypothèse la distribution de Boltzmann de la forme :

$$\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = c_s e^{-\beta W_{\pm}(\mathbf{r})} . \tag{3.8}$$

$W_{\pm}(\mathbf{r})$ est le potentiel des forces moyennes autour d'un colloïde donné. Le potentiel électrostatique satisfait à l'équation de PB modifiée,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = - \frac{4\pi}{\epsilon_s} \rho_q(\mathbf{r}) \tag{3.9}$$

Dans cet expression, $\rho_q(\mathbf{r})$ est la densité de charge du système, elle est donnée par $\rho_q(\mathbf{r}) = -\rho_{back} + e\rho_+(\mathbf{r}) - e\rho_-(\mathbf{r})$. $\rho_{back} = Z_{back}e\rho_c$. ρ_c est la densité des colloïdes, Z_{back} et ρ_{back} représentent respectivement la charge et la densité du milieu. Z_{back} est aussi la charge moyenne vue par un colloïde central due à la distribution homogène du reste des particules colloïdales présentes dans le système. Cette charge ne coïncide pas avec la charge nette du colloïde, par contre elle peut être approchée par une charge effective. Dans le modèle de Jellium, $Z_{eff} = Z_{back}$.

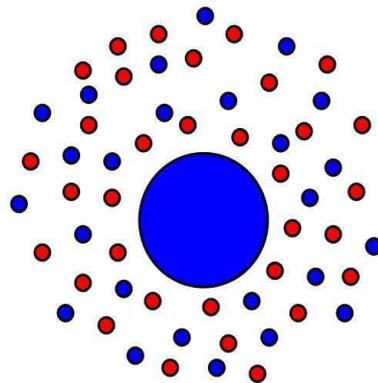


Fig 3.2- Représentation schématique du modèle de jellium renormalisé

Si nous remplaçons le potentiel des forces moyennes $W_{\pm}(\mathbf{r})$ par le potentiel électrostatique, dans équation (3.8), alors les densités des ions positifs et négatifs de la suspension peuvent être exprimées par :

$$\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = c_s e^{\mp \beta e \phi(\mathbf{r})} \tag{3.10}$$

Le potentiel électrostatique du milieu est une fonction continue à l'intérieur du système. Lorsque $r \rightarrow \infty$, ce potentiel tend vers une valeur finie $\phi(\infty) = \phi_D$, connu par le nom de *potentiel de Donnan* [79] et qui présente la différence de potentiel entre la suspension et le réservoir du sel. Ce dernier est défini comme : $c_s \sinh[\beta e \phi_D] = Z_{eff} \rho_c$. Loin de la surface colloïdale, le potentiel électrostatique prend la forme suivante

$$\phi(r) = \phi_D - \frac{Z_{back} e}{\epsilon_s} \frac{e^{\kappa_{eff} a}}{1 + \kappa_{eff} a} \frac{e^{-\kappa_{eff} r}}{r} \quad (3.11)$$

où le paramètre d'écrantage effectif κ_{eff} est déterminé à travers la relation $\kappa_{eff}^2 = 4\pi\lambda_B(\varphi_+(\infty) + \varphi_-(\infty))$. Les densités des microions $\rho_{\pm}(r)$ sont déterminées en utilisant la condition de neutralité et la condition $\varphi_+(\infty) \varphi_-(\infty) = c_s^2$. On trouve :

$$\rho_+(\infty) = \frac{\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(\rho_c Z_{eff})^2 + 4c_s^2}}{2} \quad (3.12)$$

$$\rho_-(\infty) = \frac{-\rho_c Z_{eff} + \sqrt{(\rho_c Z_{eff})^2 + 4c_s^2}}{2} \quad (3.13)$$

$$\kappa_{eff}^2 = 4\pi\lambda_B \sqrt{(\rho_c Z_{eff})^2 + 4c_s^2} \quad (3.14)$$

En tenant compte de toutes ces données, l'équation de PB peut être réécrite comme suit :

$$r \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + 2 \frac{d\phi(r)}{dr} = r(\rho_c Z_{eff} - \rho_+(\infty)e^{-\phi(r)} + \rho_-(\infty)e^{\phi(r)}) \quad (3.15)$$

La valeur de Z_{eff} est définie d'une façon auto-consistante de la résolution numérique (voir annexe A) de l'équation (3.15) qui vérifie $Z_{eff}(Z, c_s) = Z_{back}$. La notion de renormalisation de la charge n'est autre qu'une manifestation du phénomène de condensation des contrions autour de la particule colloïdale.

Après avoir déterminée la charge effective, d'une façon auto-consistante, la longueur de Debye κ_{eff}^{-1} peut être déterminée directement de l'équation (3.14). Dans le modèle de Jellium renormalisé, la charge effective est la quantité la plus importante pour la définition des caractéristiques de la suspension y compris le potentiel d'interaction effectif pair entre deux colloïdes distants d'une distance r et qui est donné par:

$$u_{eff}(r) = \frac{Z_{eff}^2 \lambda_B}{a} \left[\frac{e^{\kappa_{eff} a}}{1 + \kappa_{eff} a} \right]^2 \frac{e^{-\kappa_{eff} r}}{r/a} \quad (3.16)$$

Les équations (2.10) et (3.16) possèdent la même forme, cependant la dernière équation est donnée en termes de paramètres effectifs. Ces paramètres renormalisés dépendent de la densité du système qui fait du potentiel effectif une fonction dépendante de la densité.

Trizac et Levin [80] ont démontré que plusieurs propriétés thermodynamiques telles que la pression osmotique et la compressibilité osmotique de suspensions colloïdales chargées peuvent être définies dans le cadre du modèle de Jellium renormalisé. En effet, les paramètres effectifs peuvent être utilisés pour prédire la pression osmotique et autre propriétés thermodynamiques de la suspension. Nous définissons la pression osmotique de la suspension comme la différence entre la pression totale P et la pression du réservoir P_{res}

$$\Pi = P - P_{res} = P - 2c_s k_B T. \quad (3.17)$$

En plus, la compressibilité osmotique isotherme χ est donnée par

$$\chi^{-1} = \left. \frac{\partial \beta \Pi}{\partial \rho_c} \right|_{T, c_s} \quad (3.18)$$

où la dérivé par rapport a la densité des colloïdes doit être effectuée à T et c_s constant. Selon trizac, Π est donnée par :

$$\beta \Pi = \rho_c + \sqrt{Z_{eff}^2 \rho_c^2 + 4c_s^2} - 2c_s \quad (3.19)$$

En multipliant Z_{eff} par λ_B/a et la pression osmotique par $4\pi\lambda_B a^2$, nous évitons λ_B/a comme un paramètre additionnel indépendant et nous définissons aussi une charge effective réduite $Z_{eff} \lambda_B/a$ et une pression osmotique réduite $4\pi\lambda_B a^2 \beta \Pi$ et qui peut être écrite, lorsque la contribution idéal des colloïdes est négligée, comme :

$$4\pi\lambda_B a^2 \beta \Pi = \kappa_{eff}^2 a^2 - \kappa^2 a^2. \quad (3.20)$$

En combinant les équations (3.18) et (3.20), la compressibilité osmotique isotherme peut être réécrite en termes de paramètres effectifs comme suit :

$$(\chi^{-1})_{PB} = \frac{a}{3\lambda_B} \frac{\partial \kappa_{eff}^2 a^2}{\partial \eta}, \quad (3.21)$$

avec $\eta = 4\pi\rho_c a^3/3$ est le taux de remplissage. Le symbole PB de l'équation (3.21) signifie que la grandeur correspondante a été dérivé dans le cadre de la théorie de Poison Boltzmann écrite pour une approximation donnée (cellules, Jellium renormalisé ou autre). La compressibilité isotherme est reliée au facteur de structure $S(k=0)$ à travers la relation de Kirkwood-Buff, $\chi = S(0)$, où $S(0)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation paire à $q=0$

$$S(q=0) = 1 + \rho_c \int (g_{cc}(r) - 1) dr. \quad (3.22)$$

Il est possible de définir des valeurs de η pour les quelles l'écrantage est dominé par les ions du sel donnant ainsi des charges effectives qui sont indépendante de la fraction volumique des

colloïdes. Pour autre valeurs de η , l'écrantage peut être dominé par les contrions. Nous concluons que la charge renormalisée (et par suite le potentiel effectif) est une fonction dépendante de η lorsque l'écrantage est dominé par les contrions, cette charge se comporte comme une fonction indépendante de η l'osque l'écrantage est dominé par les ions du sel. La valeur critique qui correspond au passage entre les deux régimes est estimée [37] dans le cas du modèle de Jellium renormalisé par: $\eta_{jel}^* \simeq \kappa^2 a^2 / (Z_{eff} \lambda_B / a)$, alors que dans le cas du modèle des cellule elle est définie d'une façon empirique, Dobnikar et ces collaborateurs [37] ont estimé $\eta_{cel}^* \simeq 0.2 \eta_{jel}^*$ lorsque $\lambda_B / a = 0.01$. La connaissance de la valeur de η^* est important car elle nous offre des informations sur la nature du potentiel (dépendent la densité ou simple). Le choix de la Condition de la Consistance Thermodynamique d'une d'équation intégrale donnée est réalisé en fonction de cette dépendance.

3. 3 Modèle de Jellium modifié: corrélation entre macroions.

Dans les deux modèles précédents de la théorie de la charge renormalisé, les effets de corrélations spatiales entre macroions ne sont pas pris en comptes correctement. D'une part, le modèle des cellules suppose que les microparticules sont distribués selon un arrangement cristallin $g_{cc}(r) = 0$ pour $r < R$ alors que le modèle de jellium renormalisé considère que les colloïdes forment un gaz idéal de macroparticules cad que $g_{cc}(r) = 1$ pour tout $r > 2a$. Cependant, il est nécessaire de construire un modèle capable de tenir compte directement des homogénéités causées par les corrélations spatiales entre les macroions. Sachant que le modèle de jellium est une bonne approximation pour des systèmes en phase fluide dilué, le nouveau modèle est construit en se basant sur ce dernier, il porte le non du modèle de jellium modifié (jellium-m). Ce modèle comme les deux autres est une approximation du champ moyen qui nous permettra de déterminer les interactions effectives en tenant compte de l'effet des corrélations des macroions, les potentiels qui dérivés de ce modèle décrivent le mieux la structure et les grandeurs thermodynamiques.

Les résultats de simulations ont montré que les suspensions colloïdales en phase liquide, pour les quelles les interactions électrostatiques sont fortes comme les suspensions fortement chargés, possèdent des fonctions de distribution $g_{cc}(r)$ qui oscillent autour de 1 avec une longueur caractéristique de l'ordre de distance moyenne entre particules $d \sim \rho_c^{-1/3}$. Pour $r < d$, la probabilité de trouver deux polyons est pratiquement nulle. Cette zone, connue par le nom *trou de corrélation*, est caractérisée par une absence de corrélation entre macroions. Dans le but d'étendre le modèle de Jellium renormalisé pour les grandes densités, Castañed-Piegro et al [38] ont proposé d'effectuer des modifications sur la forme de la densité de charge du milieu en tenant compte de la zone trou de corrélations autour de chaque macroion. L'analyse des résultats de simulation de suspensions sans sel ajouté ont montré que le premier maximum de la fonction de corrélation colloïde-colloïde correspond à $r \approx \rho_c^{-1/3}$. Ces auteurs proposent alors de prendre cette distance pour fixer la taille du trou de corrélation

entre les macroions. Castañed-Piegro et collaborateurs suggèrent qu’ autour de chaque polyon, il existe une zone de volume exclue de rayon $x \approx 1/2 \rho_c^{-1/3}$. Le facteur 2 signifie que la zone exclue est divisée par égalité entre les deux colloïdes, voir figure 3.3. La zone exclue est prise en compte en remplaçant la densité du milieu uniforme du modèle de Jellium renormalisé par une fonction poids, soit : $-Z_{eff}e\rho_c g_{cc}(r)$, avec

$$g_{cc} = \begin{cases} 0 & r < d \\ 1 & r \geq d \end{cases} \quad (3.23)$$

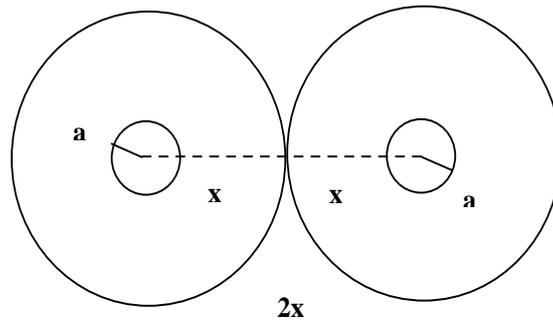


Fig 3.3 deux macroions de rayon a séparés par la distance $r = 2x$ et qui correspond au premier maximum de la fonction de corrélation colloïde-colloïde. Nous pouvons définir autour de chaque macroion une zone de volume exclue de rayon x

L’expression de la densité ionique que nous devons injecter dans l’expression de PB s’écrit comme :

$$\rho_q = -Z_{eff}e\rho_c g_{cc}(r) + e\rho_+(\mathbf{r}) - e\rho_-(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

ρ_{\pm} est la densité des ions positifs et négatifs dans la suspension.

Le modèle de Jellium-m comme le modèle de Jellium renormalisé suppose la structure de la suspension comme un gaz idéal de macro-objets mais caractérisé par la zone de trou de corrélation. D’autre part, le Jellium-m récupère les expressions de modèle de Jellium renormalisé du paramètre d’écrantage et des grandeurs thermodynamiques.