



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des polymères

Par :

Djebbara Leila

Sur le thème

**Contribution à l'étude des interactions
électrostatiques dans les solutions chargées :
Equation de Poisson-Boltzmann**

Soutenue publiquement le 11 Mai 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Dali Youcef Boumédiène	Pr.	Université de Tlemcen	Président
Mr Boussaid Abdelhak	Pr.	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Kameche Mostéfa	Pr.	USTOran	Examinateur
Mr Lasri Boumediene	Pr.	Université de Saida	Examinateur
Mr Mesli Sidi Mohammed	MCA	ESSA de Tlemcen	Examinateur
Mr Habchi Mohammed	MCA	ESSA de Tlemcen	Co-encadreur

Dédicaces

Au nom de DIEU, le clément, le très miséricordieux

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents pour leur soutien constant et leurs
encouragements.*

A mon mari et mes enfants

A mes frères et sœurs

A toute la famille

A tous nos amis

A ceux qui m'ont aidé

A toute personne qu'on aime et qui nous aime

A tous ceux qui ont partagé notre joie et nos peines.

Leila

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au LRM « Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules » à l'Université de Tlemcen.

Je remercie avant tout, Dieu, le tout puissant, qui m'a donné le courage, la patience, la volonté et la force nécessaire, pour affronter toutes les difficultés et tous les obstacles qui se sont hissés à travers mon chemin, tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur **Boussaid Abdelhak**, qui a assuré la direction de cette thèse. Je lui exprime mes vifs remerciements pour l'aide constante durant la préparation de ce travail, ses conseils, l'enthousiasme qu'il a su me communiquer, ainsi que ses compétences scientifiques et humaines qui m'ont permis d'accomplir mon travail dans les meilleures conditions. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance et tous mes remerciements.

Je suis très reconnaissante à Mr **Dali Youcef Boumédiène**, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie infiniment Mr **Kameche Mostéfa**, Professeur à l'Université d'Oran (USTO) pour l'honneur qu'il m'accorde, en acceptant de juger ce travail.

Je suis très reconnaissante à Mr **Lasri Boumédiène**, Professeur à l'Université de Saida, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'être membre de jury.

Mes remerciements vont également à Mr **Mesli Sidi Mohammed**, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen.

Je remercie particulièrement et du fond du cœur Mr **Habchi Mohammed**, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accueillie et m'avoir très vite encouragée à participer à des échanges scientifiques. Sa grande disponibilité, sa souplesse, sa rigueur scientifique, son enthousiasme, sa patience et ses précieux conseils m'ont permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je tiens à remercier sincèrement, tous les membres du département de physique et aussi tous mes collègues de poste graduation pour leurs encouragements durant toute la période de la rédaction de cette thèse.

Et enfin, merci à tous ceux qui ont contribué à ma formation de près ou de loin durant l'accomplissement de mes études.

Table des matières

DEDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
Introduction générale	2
Références bibliographiques	5
 Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés	
	8
I.1. Les interactions électrostatiques	
I.2. Les interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés	8
I.2.1. Introduction	8
I.3. Polymères chargés : polyélectrolytes	9
I.3.1. Définition et caractérisation des polyélectrolytes	9
I.4. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques	10
I.5. Loi limite de Debye-Hückel : notion d'écrantage électrostatique	12
I.6. Conséquences de l'écrantage	13
I.6.1. Réduction des interactions Coulombiennes	13
I.6.2. Stabilisation des colloïdes	14
I.6.3. Viscosité et propriétés rhéologiques	14
I.7. Applications pratiques de l'écrantage	14
I.8. Polyélectrolyte fortement chargés, condensation de Manning	14
I.8.1. Polyélectrolytes fortement chargés	15
I.9. Théorie de la condensation de Manning	15
I.9.1. Concept de base	15
I.9.2. Condensation des contreions	15
I.9.3. Extension de Oosawa	16
a. Corrélations des contreions	16
b. Formation de complexes	16
I.10. Conséquences de la condensation de Manning-Oosawa	16
a. Conformation des polyélectrolytes	16
b. Stabilité des solutions	16

c. Applications pratiques	16
I.11. Polyélectrolytes faiblement chargés : blobs électrostatiques	17
I.11.1. Structure des polyélectrolytes faiblement chargés	17
I.11.2. Concept de blobs électrostatiques	17
I.11.3. Caractéristiques des blobs électrostatiques	17
a. Taille du blob ξ_e	17
b. Distance entre charges b	18
c. Concentration critique	18
I.11.4. Théorie des blobs électrostatiques	18
a. Énergie électrostatique	18
b. Distribution des blobs	19
c. Rayon de gyration	19
I.11.5. Applications et conséquences	19
I.11.5.1. Conformation et propriétés physiques	19
a. Viscosité de la solution	19
b. Propriétés mécaniques	19
I.11.5.2. Applications pratiques	19
a. Biotechnologie	19
b. Traitement de l'eau	19
c. Industrie cosmétique	20
I.12. Polyélectrolytes fortement chargés ou rigides : longueur de persistance électrostatique	20
I.13. Interaction polyélectrolytes-surface chargées	21
I.14. Interaction Polyélectrolytes-Surfactants	23
I.15. Le potentiel zêta et son importance	24
I.16. Conclusion	26
Références bibliographiques	27

Chapitre II : Equation de Poisson-Boltzmann

II.1. L'équation de Poisson- Boltzmann : Importance et historique	30
II.2. La théorie de Poisson Boltzmann	33

II.2.1. Introduction	33
II.3. L'équation de Poisson-Boltzmann – Dérivation	34
II.4. L'équation de Poisson-Boltzmann en géométrie plane	37
II.4.1. Une seule surface chargée	37
II.4.1.1. Contreion seulement	37
II.5. L'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées sphériques : colloïdes chargés.	39
II.6. L'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées cylindriques	41
II.7. La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann non linéaire : contreions seulement et condensation de Manning	43
II.7.1. Modèle limite de Manning - Approche de la condensation	43
II.7.2. La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann non linéaire avec contreions	46
II.8. Conclusion	48
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte : Utilisation de la méthode de linéarisation optimale

III.1. Introduction	55
III.2. Méthodes de résolution	55
III.2.1. Résolution numérique	56
III.2.2. Résolution de Fuoss, Katchalsky et Lifson	58
III.2.3. La méthode de linéarisation optimale	60
III.3. Conclusion	65
Références bibliographiques	67
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	69
Références bibliographiques	71
Annexe A	74
Annexe B	80

Table des figures

Figure I.1 : Classification des polyélectrolytes en polyanions, polycations et polyampholytes.

Figure I.2 : Représentation schématique d'une chaîne polyélectrolyte.

Figure I.3 : Centre de masse r_G et le rayon de giration R_g d'une macromolécule.

Figure I.4 : Bâtonnet formé de blobs électrostatiques de taille ξ_e représentant une chaîne de polyélectrolyte en solution diluée.

Figure II.1 : Illustration schématique du problème de la double couche électrique pour le cas du contreion uniquement. Une surface négative avec une densité de charge surfacique ν est placée à $r = 0$, tandis que ses contreions sont libérés dans la solution. La surface est infinie dans le plan (x, y) . Les contreions sont attirés à la surface et créent un profil de densité, $n(r)$.

Figure II.2 : Profil de potentiel Φ en fonction de la distance x , à la surface d'un plan chargé.

Figure II.3 : Illustration schématique du problème des deux cylindres. La solution aqueuse se situe entre les deux cylindres concentriques. Celui de l'intérieur à $r = a_c$ est chargé négativement. Sur le cylindre extérieur, $r = R_0$, le champ électrique s'annule lorsque la cellule entière est électriquement neutre.

Figure III.1 : Potentiel électrique Φ calculé par la méthode de Range-Kutta (4^{ème} ordre) en fonction de x pour $\nu = 5$, $a_c = 10\text{\AA}$ et $\frac{1}{k} = 100\text{\AA}$.

Figure III.2 : Solution de D-H de l'EPB comparée à la solution numérique.

Figure III.3 : Fuoss et al. Solution de l'EPB par rapport au numérique.

Figure III.4 : Les trois représentations du potentiel calculés pour les trois de résolutions Fuoss et al., D-H solution numérique de Range-Kutta. Le zoom montre la zone de divergence.

Figure III.5 : Potentiel Φ pour les deux résolutions OLM et Rung- Kutta.

Figure III.6 : Combinaison des trois solutions du EPB, chacune dans son intervalle de validité, avec la solution numérique.

Symboles, Abréviations

Cigle/Abréviation	Signification
E	L'énergie potentielle entre deux ions.
Z	La valence des ions.
e	La charge de l'électron.
ϵ_r	La constante diélectrique du milieu.
ϵ_0	La constante diélectrique du vide.
ϵ	La constante diélectrique du solvant.
k_B	La constante de Boltzmann.
T	La température.
f	Le taux de charge.
a	La taille d'un monomère.
b	La distance entre deux charges successives le long de la chaîne.
l_B	La longueur de Bjerrum.
ξ	Le paramètre de densité de charge, ou paramètre de Manning.
I	La force ionique.
κ	Longueur de Debye, ou constante d'écrantage.
$NaCl$	Est un composé chimique le chlorure de sodium.
i	Ion.
ρ_i	La densité locale de charge.
$n_i(r)$	La concentration locale des ions.
r	Coordonnée polaire (ou la position).
Z_i	La valence de l' $i^{\text{ème}}$ espèce.
$\ln$	Fonction logarithmique.
c	La concentration des macroions.
c^*	La concentration critique de recouvrement des macroions.
N	Le degré de polymérisation des macroions.
ξ_e	La taille du blob électrostatique.
l_{pt}	La longueur de persistance totale.
l_{pi}	La longueur de persistance intrinsèque.
l_{pe}	La longueur de persistance électrostatique.
OSF	Odijs ainsi que Skolnick et Fixman.
f_{eff}	La charge effective
PB	Poisson-Boltzmann.
EPB	Equation de Poisson Boltzmann.
ADN	Est la molécule qui contient le code génétique d'un individu (Acide DésoxyriboNucléique)
pKa	La constante d'acidité
DH	Debye et Hückel
$\psi(r)$	Le potentiel électrostatique.
Δ	L'opérateur Laplacien.
n_i^0	La concentration du bulk.
$\langle \psi(r) \rangle$	Valeur moyenne temporelle du potentiel électrostatique.
exp	Fonction mathématique.
m	Un paramètre

ν	La charge surfacique d'un polyélectrolyte.
Z_+	La valence des coions.
$\Phi(r)$	Le potentiel électrique.
Φ_0	Potentiel électrique de référence.
b_G	Longueur de Gouy-Chapman.
x	La distance normalisée.
a_s	Le rayon de la sphère.
q_e	La charge de la sphère
q_{eff}	La charge de particules (sphérique) efficace.
a_c	Le rayon du cylindre interne.
R_0	Le rayon du cylindre extérieur.
OLM	Méthode de Linéarisation Optimale.
$\sinh$	Fonction mathématique.
k_{OP}	Une constante optimale calculée par la méthode d'optimisation.
Φ_{DH}	Le potentiel selon de Debye-Hückel.
Φ_{exp}	Le potentiel selon de Fuoss et al
Φ_{OLM}	Le potentiel selon la méthode d'optimisation.
Cst	Constante.
$K_0(x)$	La fonction de Bessel du second type et l'ordre zéro.
$I(K)$	Une fonctionnelle qui est choisie
C1, C2	Constantes d'intégration.
PEL	Polyélectrolyte.
$A_i(r)$	La contribution des ions
$U_i(r)$	L'énergie d'attraction non écrantée
L_p	La longueur de persistance.
Rg	Le rayon de gyration
r_G	Centre de masse
TEM	Microscopie électronique à transmission
SEM	Microscopie électronique à balayage
DLS	La diffusion de la lumière
FTIR	La spectroscopie infrarouge
ITC	La calorimétrie isotherme de titration
PDADMAC	Poly(diallyldiméthylammonium) chlorure
SDS	Dodécylsulfate de sodium
TiO ₂	D'oxyde de titane
pH	Potentiellement hydrogène

Introduction

Générale

Introduction générale :

Les polyélectrolytes (PELs) sont des polymères comportant des groupements ionisables qui, en présence de solvants polaires, se dissocient en chaînes polymères chargées (macroions) et libèrent des contreions de signes opposés. Les exemples les plus connus et les plus étudiés sont les protéines, les acides nucléiques, ainsi que des polymères synthétiques tels que les polystyrènes sulfonés et les acides polyacryliques. L'eau est le solvant polaire le plus couramment utilisé pour ces systèmes. En raison de leur importance fondamentale en biologie et en biochimie, et de leur hydrosolubilité, ces polymères ionisables ont suscité un intérêt constant depuis les débuts de la science des polymères [1, 2].

Comprendre la structure des polyélectrolytes est crucial pour maîtriser leurs propriétés, car leur comportement est influencé par la conformation moyenne des polyions, leur état de dispersion, et la distribution des contreions en solution. La présence d'interactions électrostatiques de longue portée rend ces systèmes complexes à étudier. Bien qu'ils soient l'objet de recherches approfondies, ils demeurent parmi les systèmes les moins compris en science des macromolécules [3, 4]. De nombreuses zones d'ombre persistent quant à leurs comportements fondamentaux.

En effet, les propriétés physico-chimiques des macromolécules en solution sont fortement influencées par les charges présentes (polyions, contreions, électrolytes ajoutés). Les interactions électrostatiques dominantes induisent une variété de phénomènes complexes, tels que la condensation des contreions sur les chaînes, la distribution de ces contreions, l'écrantage mutuel des charges entre chaînes et les phénomènes de couplage entre ions. Tous ces effets sont interdépendants, rendant leur étude théorique en solution particulièrement difficile.

Pour simuler les interactions électrostatiques dans ces solutions chargées, diverses méthodes et théories ont été développées, dont l'équation de Poisson-Boltzmann (PB), largement et efficacement utilisée pour ce type de solution. L'équation de PB est une équation différentielle non linéaire, permettant de déterminer le potentiel électrostatique autour d'un objet chargé (ion, macromolécule). Cette équation résulte de la combinaison de l'équation de Poisson, décrivant un système de charges dans un milieu chargé, et de l'équation de Boltzmann, décrivant la distribution de ces charges dans l'espace. Le potentiel électrostatique ainsi déterminé est crucial pour accéder à diverses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la solution, tels

Introduction générale

que la répartition des petits ions, le potentiel de surface des macromolécules chargées, l'énergie libre du système polyélectrolytique, etc...

La théorie de Poisson-Boltzmann étant une théorie de champ moyen, impliquant la loi de Gauss [5], fournit de bons résultats pour des ions monovalents, mais ne décrit pas les effets de corrélation ion-ion, en raison de l'approximation du "gaz parfait" dans le potentiel électrochimique. Utilisée depuis le milieu des années 1920, cette équation est appréciée pour sa description analytique succincte, sa capacité à être étendue à des systèmes plus complexes, et son applicabilité à une large gamme de phénomènes.

Récemment, des études ont affiné cette théorie, en développant des approximations et des logiciels pour résoudre cette équation [6-9], aboutissant à de nombreux résultats significatifs, dont on peut citer [10, 11]. La validité de l'équation de PB a été testée pour divers modèles et systèmes réels à l'aide de méthodes de simulation, telles que Monte Carlo et la Dynamique Moléculaire [12-15].

Debye et Hückel (1923) [3, 4] ont été les premiers à développer un calcul explicite de l'énergie libre pour un système ionique simple en utilisant cette équation. Pour certaines conditions expérimentales, l'équation peut être linéarisée, afin de calculer de nombreuses quantités thermodynamiques du système. Lifson et Katchalsky [16, 17] ont étendu la théorie de PB aux solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, proposant une solution exacte sans recourir à l'approximation de linéarisation de Debye-Hückel. Ils ont assimilé la macromolécule à un filament chargé uniformément à la surface. Par la suite, diverses tentatives ont été faites pour calculer le potentiel électrostatique créé par des polyions de formes spécifiques (plan, cylindre, sphère), en utilisant des approximations adaptées aux conditions du système étudié. La plupart de ces efforts visent à trouver une solution analytique à cette équation, particulièrement utile pour des simulations nécessitant des temps de calcul importants, permettant ainsi des gains de temps considérables.

Notre contribution principale dans cette thèse réside en la proposition d'une solution analytique étendant celle de Debye-Hückel à des systèmes impliquant des polyions de charges significatives et des potentiels moyennement forts. La méthode utilisée, employée pour la première fois par West [18] et Blaquiere [19] dans l'étude de la propagation de la chaleur dans des systèmes solides, consiste à calculer une constante optimale permettant de linéariser des équations différentielles non linéaires, facilitant ainsi leur résolution analytique. Cette approche est appliquée avec succès dans le cadre de ce travail à une solution de polyion de forme

Introduction générale

cylindrique (ADN) plongée dans un réservoir d'électrolyte 1-1 pour des potentiels moyennement forts, permettant ainsi de compléter l'étude de ce système.

La structure de cette thèse est articulée autour de trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre introduit les différents systèmes, tels que les solutions de polyélectrolytes et les solutions colloïdales, où l'équation de PB est incontournable.
- Le deuxième chapitre présente l'équation de PB et sa résolution analytique pour des polyions de formes bien définies (plan, sphère et cylindre).
- Le troisième chapitre propose l'application de la Méthode de Linéarisation Optimale (OLM) pour résoudre analytiquement l'équation de PB pour un polyion fortement chargé, de forme cylindrique, comme l'ADN.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. Gouy, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 149, 654 (1910). Sur la Constitution de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.
2. G. Gouy, *J. Phys. Théorétiques Applique*, 9, 457 (1910). Sur la Constitution de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.
3. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, 24, 185 (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunkts-Erniedrigung und Vewandte Erscheinungen.
4. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, 24, 305 (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz fur die Elektrische Leitfähigkeit.
5. P. Debye, *The Collected Papers of Peter J. W. Debye*, (1954). Interscience, New York.
6. K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford, pp. 215–217 (1993), New York.
7. D. C. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913). A Contribution to the Theory of Electrocapillarity.
8. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508 (1924). Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschicht.
9. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947). The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity.
10. L. Onsager, *Chem. Rev.*, 13, 73 (1933). Theories of Concentrated Electrolytes.
11. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 767 (1934). On the Theory of Strong Electrolyte Solutions.
12. J. T. G. Overbeek, *Pure Appl. Chem.*, 46, 91 (1976). Polyelectrolytes: Past, Present and Future.
13. D. Henderson, *Prog. Surf. Sci.*, 13, 197 (1983). Recent Progress in the Theory of the Electric Double Layer.
14. M. E. Davis, J. D. Madura, B. A. Luty, and J. A. McCammon, *Comput. Phys. Commun.*, 62, 187 (1991). Electrostatics and Diffusion of Molecules in Solution: Simulations with the University of Houston Brownian Dynamics Program.
15. J. D. Madura, J. M. Briggs, R. Wade, M. E. Davis, B. A. Luty, A. Ilin, J. Antosiewicz, M. K. Gilson, B. Bagheri, L. R. Scott, and J. A. Mc Cammon, *Comput. Phys. Commun.*, 91, 57 (1995). Electrostatics and Diffusion of Molecules in Solution: Simulations with the University of Houston Brownian Dynamics Program.
16. A. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.*, 26, 327 (1971). Polyelectrolytes.
17. S. Lifson and A. Katchalsky, 13, 43, (1954). *J. Polymer Sci.*
18. J.C. West, *Analytical Techniques for Nonlinear Control System* (1960). London.

19. V. Blaquiere, Int. J. 16, 1111-1117 (1972). Heat Mass Transfer.

Chapitre I :
Interactions
électrostatiques dans les
solutions de polymères
chargés

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

I.1. Les interactions électrostatiques :

Les interactions électrostatiques résultent de la présence de charges électriques nettes sur les molécules, qu'il s'agisse de molécules ionisées ou de molécules portant des charges partielles formant un dipôle électrique. Ces interactions peuvent prendre différentes formes, telles que les interactions ion-ion, ion-dipôle ou dipôle-dipôle, en fonction de la nature des molécules impliquées. Les dipôles peuvent être permanents, présents en permanence, ou induits, créés temporairement par un champ électrique extérieur.

Les interactions ion-ion sont particulièrement importantes, car elles impliquent des molécules possédant une charge électrique permanente et ont une portée plus étendue que les autres types d'interactions électrostatiques. L'énergie potentielle E entre deux ions dans un milieu vide peut être calculée à l'aide de l'équation bien connue :

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (I.1)$$

Où e est la charge élémentaire ($1,60218 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($8,85419 \times 10^{-12}$ C²·J⁻¹·m⁻¹), ϵ_r la constante diélectrique relative (sans unité), Z la valence des ions.

Toutefois, en présence d'un milieu autre que le vide et contenant d'autres types de charges, comme dans le cas des systèmes polymériques chargés, tels que les polyélectrolytes, cette équation devient plus complexe. Elle nécessite alors des théories plus élaborées pour tenir compte de l'interaction entre les différentes charges présentes dans le milieu.

I.2. Les interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés :

I.2.1. Introduction :

Dans le vaste panorama des matériaux façonnés et conçus au cours du dernier siècle, les polymères se distinguent par leur diversité de formes et de dimensions. Parmi eux, ceux comportant des groupes fonctionnels chargés ou potentiellement chargés, occupent une place significative. Cette classe de matériaux se présente sous forme de deux classes importantes, une forme naturelle qui inclut des composants fondamentaux de la vie, tels que les protéines, les

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

acides nucléiques et certains glucides d'une part, ainsi qu'une deuxième classe de polymères synthétisés au laboratoire, donnant lieu à une vaste gamme d'applications commerciales. Parmi celles-ci, on compte des domaines aussi variés que la récupération pétrolière améliorée, l'industrie cosmétique, la fabrication de papier, les stabilisants dans les émulsions, les vecteurs pour l'administration de médicaments et de gènes, les lentilles de contact, ainsi que les revêtements pour les dispositifs de filtration sanguine.

I.3. Polymères chargés : polyélectrolytes :

I.3.1. Définition et caractérisation des polyélectrolytes :

Les polyélectrolytes se distinguent par leur nature de macromolécules contenant de multiples groupes ionisables. Une fois en solution, ils se dissocient en macroions polyvalents, appelés polyions, et en une multitude de petits ions portant une charge opposée, connus sous le nom de contreions.

La charge substantielle des polyions engendre un champ électrique puissant, attirant ainsi ces contreions. Cette interaction électrique intense entre le polyion et les contreions constitue le socle des propriétés distinctives des polyélectrolytes. Même à des concentrations faibles, le coefficient d'activité des contreions demeure très bas dans les solutions de polyélectrolytes, tandis que la constante diélectrique de ces solutions atteint des valeurs extrêmement élevées [1].

On pourrait anticiper que l'impact électrique du polyion fortement chargé serait atténué avec l'introduction croissante de petits ions, par exemple, via l'ajout d'un électrolyte simple. Cependant, les résultats des expériences confirment de manière frappante que les propriétés thermodynamiques et de transfert des mélanges d'électrolytes simples et de polyélectrolytes se superposent, suivant une loi empirique simple. Ce constat renforce l'idée que l'interaction entre le polyion polyvalent et les petits ions joue un rôle crucial dans ce phénomène d'écrantage [1].

Comme pour les macromolécules non chargées, la morphologie des macroions polyvalents représente un défi central pour les polyélectrolytes. Ces macroions, souvent, se présentent sous forme de longues chaînes flexibles qui adoptent différentes configurations en solution, selon leur charge et leur interaction avec les contreions. Avec l'augmentation de la charge, la chaîne flexible peut passer d'une conformation pelotonnée aléatoire à une conformation totalement étirée pour un polyion portant des charges de même signe (polycation ou polyanion).

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

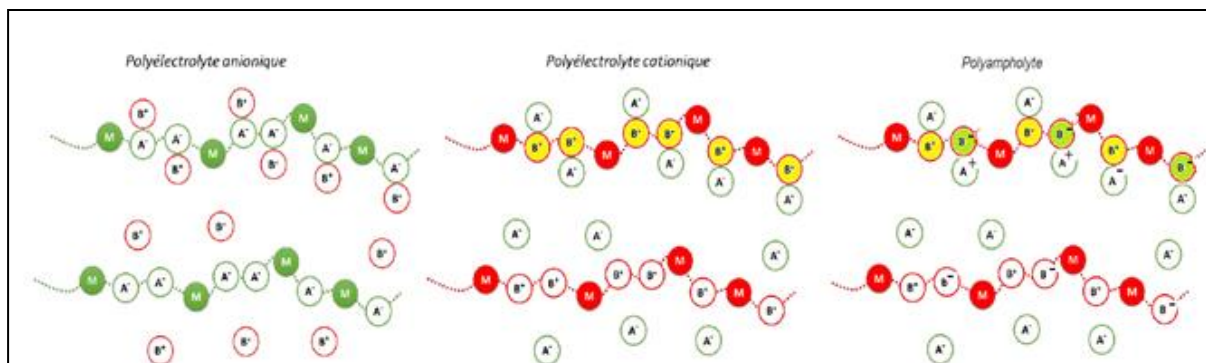


Figure (I.1) : Classification des polyélectrolytes en polyanions, polycations et polyampholytes.

Cette relation entre la forme et l'état électrique constitue une source majeure des caractéristiques propres aux polyélectrolytes. Certains macroions peuvent même former des structures régulières, telles que des hélices, grâce à des liaisons spécifiques à l'intérieur ou entre les chaînes. Dans ces cas, l'idée d'états discrets des macroions est introduite, et la transition entre eux peut être analysée comme un autre aspect de la morphologie des polyélectrolytes.

L'impact des interactions entre les groupes ionisés, les contreions et les molécules de solvant est amplifié par la densité élevée de charges des macroions. Même de légères variations dans ces interactions peuvent avoir un effet considérable sur les propriétés des polyélectrolytes, les rendant particulièrement sensibles à leur structure et à leur environnement. La sélectivité totale des contreions par le macroion et la sensibilité du macroion à des petits ions spécifiques sont des exemples de l'ampleur de cette amplification. L'analyse des propriétés de la structure et de l'environnement sous cet angle constitue une approche pour comprendre l'origine complexe de la spécificité des polyélectrolytes.

Des études systématiques ont été menées sur les polyélectrolytes synthétiques, dont les structures chimiques sont précisément définies grâce à leur synthèse contrôlée à partir d'unités répétitives. Dans la plupart des cas, un modèle simplifié, représentant une chaîne flexible comportant de multiples charges, sert de base à l'interprétation théorique des propriétés communes à divers polyélectrolytes.

I.4. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques :

En raison des charges électrostatiques le long de la macromolécule, les polyélectrolytes se définissent par plusieurs paramètres électrostatiques :

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

➤ **Le taux de charge**, représenté par le rapport entre la taille d'un monomère a et la distance entre deux charges consécutives le long de la chaîne, notée b :

$$f = a/b \quad (I.2)$$

➤ **La longueur de Bjerrum**, équivalant à la distance à laquelle l'interaction de Coulomb entre deux charges non écrantées est égale l'énergie thermique. C'est la distance minimale entre deux charges où l'interaction électrostatique devient inférieure à l'énergie thermique $k_B T$:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad (I.3)$$

Où, ϵ_r et ϵ_0 représentent respectivement la constante diélectrique du milieu et du vide. Pour l'eau, à température ambiante $T = 300K$, $l_B = 7\text{\AA}$. Cette longueur varie assez peu avec la température.

➤ **Le paramètre de densité de charge** ξ , aussi appelé paramètre de Manning [2, 3], est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum l_B et la distance b entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère. Ce paramètre est sans dimension :

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T b} = \frac{l_B}{b} \quad (I.4)$$

Selon Manning, lorsque ξ dépasse 1, dans le cas d'une solution diluée de polyélectrolyte, une condensation des contreions se produit sur une partie des sites ionisés du polyélectrolyte, jusqu'à ce que la valeur de ξ atteigne 1, réduisant ainsi la densité linéaire de charge.

➤ **La force ionique** I dépend de l'ensemble des ions libres dans la solution, donc de la concentration en contreions dissociés et en sel ajouté.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \rho_i Z_i^2 \quad (I.5)$$

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

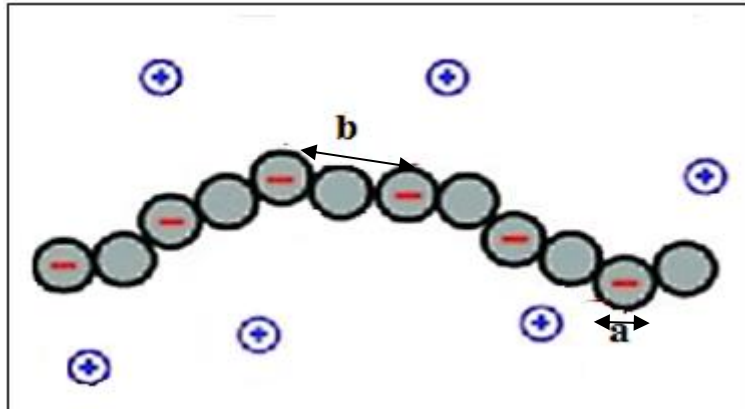


Figure (I.2) : Représentation schématique d'une chaîne polyélectrolyte.

➤ **Le rayon de gyration R_g :** c'est une mesure de la distribution spatiale des segments d'une chaîne polymère autour de son centre de masse. Pour les polyélectrolytes, R_g dépend de la longueur de la chaîne, de la longueur de persistance et de la force ionique. En augmentant la charge sur un macroion, le rayon de gyration tend à augmenter en raison du déploiement de la chaîne pour minimiser les répulsions électrostatiques.

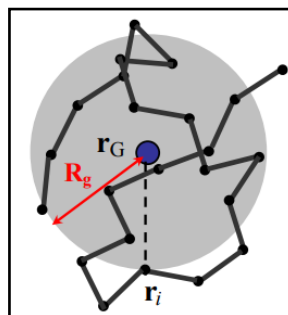


Figure (1.3) : Centre de masse r_G et le rayon de gyration R_g d'une macromolécule.

I.5. Loi limite de Debye-Hückel : notion d'écrantage électrostatique :

L'écrantage électrostatique est une notion fondamentale dans les systèmes chargés, tels que les polyélectrolytes. Le modèle de Debye et Hückel part de l'idée de placer un ion ponctuel à l'origine et de calculer le potentiel électrostatique environnant. L'ion central modifie l'environnement ionique : les ions de charge opposée sont attirés, tandis que ceux de même charge sont repoussés. À grande distance, le potentiel coulombien direct de l'ion central est fortement affaibli par l'environnement ionique, décroissant selon $e^{-\kappa r}/r$ plutôt que $1/r$. Ce phénomène, propre aux systèmes chargés, est appelé l'écrantage électrostatique. La constante

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

d'écrantage κ , inverse de la longueur de Debye λ_0 ($\kappa^{-1} = \lambda_0$), représente l'échelle de distance à laquelle les interactions électrostatiques sont atténuées.

Théoriquement, la longueur de Debye-Hückel est liée à la concentration des contreions, c'est-à-dire à la force ionique I par :

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-1/2} \quad (\text{I.6})$$

Chaque ion contribue à la force ionique selon le carré de sa valence. Pour un électrolyte +1/-1 (comme NaCl), la force ionique I correspond à la concentration en ions (équation(I.5)).

Pour plusieurs espèces ioniques, la densité locale de charge ρ_i et la concentration locale des ions $n_i(r)$ sont liées par :

$$\rho(r) = e \sum_i z_i n_i(r) \quad (\text{I.7})$$

Où la somme concerne toutes les espèces ioniques, z_i étant la valence de la $i^{\text{ème}}$ espèce.

L'écrantage électrostatique des polyélectrolytes est un phénomène essentiel pour comprendre le comportement de ces macromolécules en solution. Les théories comme celle de Debye-Hückel fournissent des bases pour quantifier ce phénomène, bien que des études expérimentales et des modélisations avancées soient souvent nécessaires pour une compréhension complète. Les applications des polyélectrolytes, influencées par l'écrantage électrostatique, sont vastes et cruciales dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

I.6. Conséquences de l'écrantage :

I.6.1. Réduction des interactions Coulombiennes :

L'écrantage électrostatique réduit les interactions Coulombiennes entre les segments chargés du polyélectrolyte, modifiant ainsi sa conformation. En l'absence d'écrantage, les polyélectrolytes tendent à s'étendre pour minimiser la répulsion entre les charges le long de la chaîne. Avec un écrantage accru, les chaînes peuvent adopter des conformations plus compactes.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

I.6.2. Stabilisation des colloïdes :

Les polyélectrolytes sont souvent utilisés pour stabiliser les colloïdes en solution. L'écrantage électrostatique influence la stabilité des colloïdes en modifiant la force d'attraction ou de répulsion entre les particules colloïdales.

I.6.3. Viscosité et propriétés rhéologiques :

La viscosité des solutions de polyélectrolytes est fortement influencée par l'écrantage électrostatique. Une forte force ionique diminue les interactions entre les chaînes, réduisant ainsi la viscosité de la solution.

I.7. Applications pratiques de l'écrantage :

- **Traitement de l'eau** : Les polyélectrolytes sont utilisés comme flocculants dans le traitement de l'eau. L'efficacité de ces flocculants dépend de la balance entre les forces de répulsion électrostatique et les interactions attractives, qui peuvent être modifiées par l'écrantage électrostatique.
- **Biotechnologie et pharmaceutique** : Les polyélectrolytes jouent un rôle crucial dans la formulation de médicaments et les systèmes de livraison de gènes. L'écrantage électrostatique influence l'interaction entre les polyélectrolytes et les membranes cellulaires ou autres biomolécules.
- **Nanotechnologie** : Dans la fabrication de nanocomposites et de nanostructures, l'écrantage électrostatique est utilisé pour contrôler l'assemblage de nanoparticules chargées.

I.8. Polyélectrolytes fortement chargés, condensation de Manning :

Les polyélectrolytes fortement chargés présentent des propriétés distinctes et complexes par rapport aux polyélectrolytes faiblement chargés. L'une des théories fondamentales pour comprendre le comportement des polyélectrolytes fortement chargés en solution est la condensation de Manning. Cette théorie, étendue par Oosawa [1], explique comment les contreions se condensent autour des chaînes polyélectrolytiques.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

I.8.1. Polyélectrolytes fortement chargés :

Les unités monomères des polyélectrolytes portent chacune une charge électrique. En solution aqueuse, ces charges entraînent une forte répulsion électrostatique le long de la chaîne polymère, conduisant à une conformation étendue pour minimiser l'énergie de répulsion. Cependant, la présence de contreions dans la solution perturbe ce comportement, menant à des phénomènes complexes, tels que la condensation de Manning ξ [2, 3].

I.9. Théorie de la condensation de Manning :

I.9.1. Concept de base :

La condensation de Manning est une théorie qui décrit la répartition des contreions autour d'un polyélectrolyte en solution. Cette théorie est basée sur le paramètre de Manning ξ qui est défini comme le rapport entre la densité linéaire de charge du polyélectrolyte et la permittivité relative du milieu :

$$\xi = \frac{e^2}{\epsilon k_B T b} \quad (\text{I.8})$$

où :

- e est la charge élémentaire,
- ϵ est la permittivité de la solution,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- b est la distance entre les charges le long de la chaîne.

Pour un polyélectrolyte fortement chargé, $\xi \gg 1$ signifie que l'énergie de Coulomb entre les charges adjacentes le long de la chaîne est beaucoup plus grande que l'énergie thermique $k_B T$.

I.9.2. Condensation des contreions :

Lorsque $\xi > 1$, la théorie de Manning prédit que les contreions se condensent sur la chaîne polyélectrolytique, réduisant ainsi la densité effective de charge de la chaîne. Le nombre de contreions condensés est tel que la densité linéaire de charge effective devient égale à $1/\xi$, rendant $\xi_{eff} = 1$ [4]. Cette condensation des contreions réduit les interactions répulsives le long de la chaîne et modifie sa conformation en solution.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

I.9.3. Extension de Oosawa :

Oosawa a étendu la théorie de Manning en considérant les effets de corrélation entre les contreions et la possibilité de formation de structures plus complexes en solution. Les principales contributions d'Oosawa incluent :

a. Corrélations des contreions :

Oosawa a montré que les contreions condensés ne sont pas distribués de manière homogène autour de la chaîne polyelectrolytique, mais peuvent former des structures ordonnées en raison des corrélations entre eux.

b. Formation de complexes :

La théorie d'Oosawa prend en compte la possibilité que les polyelectrolytes et les contreions forment des complexes de grande taille, influençant la solubilité et la stabilité des polyelectrolytes en solution.

I.10. Conséquences de la condensation de Manning-Oosawa :

a. Conformation des polyelectrolytes :

La condensation des contreions réduit les forces répulsives le long de la chaîne, permettant aux polyelectrolytes de s'effondrer ou de former des structures plus compactes. Cela a un impact direct sur la viscosité et les propriétés mécaniques des solutions de polyelectrolytes.

b. Stabilité des solutions :

Les polyelectrolytes fortement chargés et les complexes de contreions peuvent influencer la stabilité colloïdale et la formation de précipités en solution. Les conditions, telles que la force ionique et la valence des ions peuvent moduler ces effets.

c. Applications pratiques :

- **Biotechnologie** : Les polyelectrolytes fortement chargés jouent un rôle crucial dans la compaction de l'ADN et les systèmes de délivrance de médicaments. La condensation de contreions est essentielle pour comprendre et contrôler ces processus.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

- **Industrie des matériaux** : Dans la fabrication de films minces et de revêtements, la conformation et l'interaction des polyélectrolytes en solution sont critiques pour obtenir les propriétés souhaitées.

I.11. Polyélectrolytes faiblement chargés : blobs électrostatiques

Les polyélectrolytes faiblement chargés sont des polymères dont les unités monomères possèdent des groupes ionisables dissociés en solution aqueuse, mais avec une densité de charge beaucoup plus faible que celle des polyélectrolytes fortement chargés. Cette faible densité de charge modifie de manière significative les interactions électrostatiques et la conformation de la chaîne polymère. Un concept clé pour comprendre le comportement des polyélectrolytes faiblement chargés est celui des « blobs électrostatiques » [8-11].

I.11.1. Structure des polyélectrolytes faiblement chargés :

Dans les polyélectrolytes faiblement chargés, la distance entre les charges le long de la chaîne est relativement grande, ce qui signifie que les interactions électrostatiques ne dominent pas entièrement le comportement du polymère. Cependant, ces interactions restent assez importantes pour influencer la conformation et les propriétés physiques de la chaîne en solution.

I.11. 2. Concept de blobs électrostatiques :

Le concept de blobs électrostatiques permet de décrire la structure locale des polyélectrolytes en termes de segments de polymère appelés "blobs". Un blob électrostatique est une région de la chaîne polymère où les interactions électrostatiques sont suffisamment fortes pour influencer la conformation [9], mais au-delà de laquelle les interactions sont écrantées par les ions présents en solution.

I.11. 3. Caractéristiques des blobs électrostatiques :

a. Taille du blob ξ_e :

La taille du blob électrostatique est déterminée par l'équilibre entre les forces électrostatiques et les forces thermiques. Cette taille dépend de la densité de charge du polymère et de la force ionique de la solution.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

b. Distance entre charges b :

La distance moyenne entre les charges le long de la chaîne polymère doit être comparée à la taille du blob pour comprendre la conformation globale du polymère. Pour les polyélectrolytes faiblement chargés, cette distance est plus grande que la taille du blob.

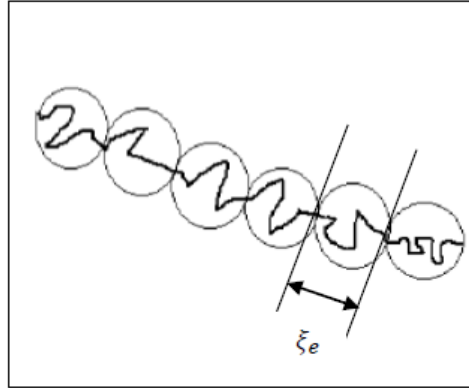


Figure (I.4) : Bâtonnet formé de blobs électrostatiques de taille ξ_e représentant une chaîne de polyélectrolyte en solution diluée.

c. Concentration critique :

En dessous d'une certaine concentration critique de sel (force ionique), les blobs électrostatiques commencent à se former, indiquant un régime de mauvaise solubilité où les interactions électrostatiques dominent localement.

I.11.4. Théorie des blobs électrostatiques :

La théorie des blobs électrostatiques a été développée pour quantifier les effets des interactions électrostatiques dans les polyélectrolytes faiblement chargés. Voici quelques concepts clés :

a. Énergie électrostatique :

Dans chaque blob, l'énergie électrostatique est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$. Cela équilibre les forces attractives et répulsives au sein du blob.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

b. Distribution des blobs :

La chaîne polymère peut être vue comme une séquence de blobs électrostatiques connectés. Chaque blob est localement étendu, mais au-delà de la taille du blob, la chaîne adopte une conformation plus aléatoire et flexible.

c. Rayon de giration :

Le rayon de giration R_g d'un polyélectrolyte faiblement chargé peut être estimé en considérant la taille et le nombre de blobs le long de la chaîne polymère.

I.11.5. Applications et conséquences :

I.11.5.1. Conformation et propriétés physiques :

a. Viscosité de la solution :

La viscosité des solutions de polyélectrolytes faiblement chargés est influencée par la taille des blobs électrostatiques et leur interaction avec les ions en solution. Des blobs plus grands ou plus nombreux augmentent la viscosité.

b. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des gels et des réseaux de polyélectrolytes sont également affectées par la taille et la distribution des blobs électrostatiques. Une compréhension fine de ces interactions permet de moduler les propriétés des matériaux à base de polyélectrolytes.

I.11.5.2. Applications pratiques :

a. Biotechnologie :

Dans la biotechnologie, les polyélectrolytes faiblement chargés sont utilisés dans des applications, telle que la stabilisation de protéines ou l'encapsulation de médicaments. La formation de blobs électrostatiques influence l'efficacité de ces processus.

b. Traitement de l'eau :

Les polyélectrolytes sont utilisés comme agents floculants dans le traitement de l'eau. La capacité à former des blobs électrostatiques affecte leur performance en matière de capture et de précipitation des particules en suspension.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

c. Industrie cosmétique :

Les polyélectrolytes faiblement chargés sont utilisés dans les formulations de soins personnels pour améliorer la texture et la stabilité des produits. Les blobs électrostatiques jouent un rôle crucial dans la formulation de gels et de crèmes.

Le concept de blobs électrostatiques fournit un cadre essentiel pour comprendre et modéliser le comportement des polyélectrolytes faiblement chargés en solution. Cette approche permet de décrire comment les interactions électrostatiques locales influencent la conformation globale des chaînes polymères et leurs propriétés physiques. En maîtrisant ces notions, il est possible d'optimiser les applications pratiques des polyélectrolytes dans divers domaines scientifiques et industriels.

I.12. Polyélectrolytes fortement chargés ou rigides : longueur de persistance électrostatique :

Dans le contexte des polyélectrolytes fortement chargés, le concept de blob électrostatique perd sa pertinence. En effet, à toutes les échelles spatiales considérées pour le polyion, la densité linéaire de charge génère une interaction électrostatique dépassant l'énergie thermique. Cette caractéristique confère une rigidité supplémentaire à la chaîne. Ainsi, nous définissons la longueur de persistance totale l_{pt} d'un polyion comme la somme de sa longueur de persistance intrinsèque l_{pi} en l'absence de charge et de sa longueur de persistance électrostatique l_{pe} .

$$l_{pt} = l_{pi} + l_{pe} \quad (I.9)$$

Plusieurs modèles ont été avancés pour déterminer la longueur de persistance électrostatique l_{pe} . Odijk [10] et Skolnick et Fixman (OSF) [11] prédisent une variation de l_{pe} proportionnelle au carré de la longueur d'écran de Debye :

$$l_{pe} = \frac{f_{eff}^2}{4l_B k^2} \quad (I.10)$$

Ici, f_{eff} représente la charge effective, équivalente à $\frac{a}{l_B}$. La validité de cette relation dépend de la condition selon laquelle la longueur d'écran reste significativement inférieure à la longueur

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

de persistance intrinsèque $k^{-1} \ll l_{pi}$ spécifiquement pour les polyélectrolytes rigides. Cette limitation a été mise en évidence par Barrat et Joanny [12], qui ont expliqué que si la chaîne se courbe à une échelle similaire à la longueur d'écran, la relation OSF n'est plus valable. Ils ont proposé un critère de distinction entre les polyélectrolytes flexibles et rigides, impliquant la distance b entre deux charges consécutives le long de la chaîne, la longueur de persistance intrinsèque et la longueur de Bjerrum :

$$b \ll \sqrt{l_{pi} l_B} \quad (I.11)$$

En utilisant une méthode variationnelle pour calculer la longueur de persistance d'une chaîne de blobs électrostatiques, ils ont prédit que l_{pe} est directement proportionnelle à la longueur d'écran de Debye k^{-1} :

$$l_{pe} \sim k^{-1} \quad (I.12)$$

Dans ce chapitre, nous avons examiné quelques définitions et concepts clés relatives aux polyélectrolytes en solution. Nous nous sommes particulièrement penchés sur l'écrantage électrostatique, un phénomène omniprésent dans ces solutions qui, dans des conditions critiques, conduit à la condensation de Manning. Il est important de noter que ce phénomène ne peut être décrit par l'équation de Poisson-Boltzmann, qui sera explorée par la suite.

I.13. Interaction polyélectrolytes-surface chargées [13-15] :

Les polyélectrolytes interagissent de manière complexe avec diverses interfaces, telles que les surfaces solides, les interfaces liquide-liquide et les membranes biologiques. Ces interactions, caractérisées par la présence de charges sur les polyélectrolytes et les surfaces, induisent des phénomènes électrostatiques qui influencent significativement leur adsorption, leur conformation et leur comportement dynamique aux interfaces. Comprendre ces interactions revêt une importance cruciale pour de nombreuses applications dans des domaines tels que la biotechnologie, les matériaux et la chimie des surfaces.

L'adsorption des polyélectrolytes sur les surfaces chargées est gouvernée par plusieurs mécanismes clés et peut être décrite à l'aide de modèles théoriques bien établis. Les interactions électrostatiques jouent un rôle central, les charges du polyélectrolyte interagissant avec les

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

charges de la surface, ce qui constitue le principal moteur de l'adsorption. Les polyélectrolytes anioniques et cationiques présentent des affinités d'adsorption préférentielles sur des surfaces de charges opposées. La force ionique de la solution modifie également ces interactions, influençant ainsi l'efficacité de l'adsorption. Une force ionique élevée peut atténuer ces interactions, réduisant ainsi l'adsorption. La conformation des polyélectrolytes en solution, déterminée par leur densité de charge et la force ionique, impacte leur capacité à s'adsorber. Les chaînes étendues ou compactes affectent la densité de surface et la configuration des couches adsorbées.

Des modèles théoriques comme le modèle de Langmuir et le modèle de Poisson-Boltzmann sont utilisés pour décrire et prédire ces processus. Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption des polyélectrolytes comme un processus où chaque site de surface peut être occupé par une unité de polymère, avec une constante d'équilibre définissant l'affinité de l'adsorption. Le modèle de Poisson-Boltzmann, quant à lui, prend en compte les interactions électrostatiques et la distribution des contreions autour du polyélectrolyte et de la surface, permettant ainsi de prédire la densité de charge et le potentiel électrostatique à l'interface.

La conformation des polyélectrolytes adsorbés aux interfaces joue un rôle crucial dans leurs propriétés et leurs applications pratiques. Les polyélectrolytes peuvent adopter diverses structures adsorbées, telles que des chaînes étendues, des boucles ou des formations en trains, en fonction des conditions environnementales. Sous certaines conditions, ils peuvent subir des transitions de phase à l'interface, passant d'un état étendu à un état enroulé ou même précipité. Des blobs électrostatiques peuvent se former à l'interface, définissant des régions locales de la chaîne, où les interactions électrostatiques dominent.

Les applications pratiques des polyélectrolytes aux interfaces sont nombreuses et variées. Ils sont largement utilisés pour fabriquer des revêtements et des films minces sur des surfaces solides, conférant des propriétés spécifiques, telle que l'hydrophilie ou la conductivité électrique. Ils sont également utilisés pour stabiliser les colloïdes en formant des couches adsorbées qui empêchent l'agrégation des particules par répulsion électrostatique. Dans le domaine biomédical, les polyélectrolytes modulent les interactions entre les cellules et les surfaces, par exemple en réduisant la réponse immunitaire lors de l'utilisation d'implants médicaux. De plus, ils sont couramment utilisés dans le traitement de l'eau pour la floculation et la coagulation des particules en suspension, facilitant ainsi leur séparation.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

La compréhension approfondie des interactions des polyélectrolytes aux interfaces et de leurs applications pratiques ouvre de nouvelles perspectives pour la conception de matériaux et de systèmes innovants dans divers domaines de la science et de la technologie.

I.14. Interaction Polyélectrolytes-Surfactants [16-18] :

Les interactions entre les polyélectrolytes et les surfactants sont d'une grande importance dans divers domaines, allant des produits cosmétiques et pharmaceutiques aux matériaux de pointe et aux systèmes biologiques. Ces interactions peuvent mener à la formation de complexes aux propriétés uniques, influençant la solubilité, la stabilité et la fonctionnalité des systèmes en solution.

La principale force d'interaction entre les polyélectrolytes et les surfactants est électrostatique. Les polyélectrolytes chargés positivement (polycations) interagissent avec les surfactants anioniques, tandis que les polyélectrolytes chargés négativement (polyanions) interagissent avec les surfactants cationiques. Les interactions hydrophobes entre les chaînes hydrophobes des surfactants jouent également un rôle crucial, favorisant l'agrégation des surfactants autour des segments hydrophobes des polyélectrolytes. De plus, la force ionique de la solution influence les interactions électrostatiques, une force ionique élevée pouvant écranter ces interactions, modifiant ainsi la nature et la stabilité des complexes formés. La concentration des polyélectrolytes et des surfactants affecte également la formation et la structure des complexes, des études de titration permettant d'identifier les ratios stœchiométriques optimaux pour la complexation.

Les complexes polyélectrolytes-surfactants se forment selon plusieurs régimes. À de faibles concentrations de surfactant, des complexes solubles peuvent se former, restant dispersés en solution sans précipitation. À des concentrations de surfactant proches de la charge stœchiométrique, des complexes insolubles peuvent précipiter hors de la solution, lorsque les charges sont neutralisées et que les interactions hydrophobes dominent. Enfin, à des concentrations élevées de surfactant, des micelles polymères-surfactants peuvent se former, les polyélectrolytes stabilisant les micelles en formant des couches autour des noyaux de surfactants.

Le processus de formation des complexes polyélectrolytes-surfactants commence par l'adsorption initiale des surfactants sur la chaîne polyélectrolyte, dominée par les interactions électrostatiques entre les groupes chargés opposés. À mesure que la concentration en surfactant augmente, des micelles peuvent se former autour des segments hydrophobes du polyélectrolyte,

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

entraînant des changements conformationnels dans la chaîne. Une fois les charges neutralisées, une transition de phase peut se produire, menant à la précipitation de complexes insolubles ou à la formation de structures supramoléculaires organisées.

La caractérisation des complexes polyélectrolytes-surfactants utilise plusieurs techniques, notamment la microscopie électronique (TEM, SEM) pour visualiser la morphologie et la structure des complexes à haute résolution, la diffusion de la lumière (DLS) pour mesurer la taille et la distribution des complexes en solution, la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour identifier les interactions chimiques et les groupes fonctionnels impliqués, la titration électrophorétique pour mesurer les charges et déterminer les ratios stœchiométriques optimaux pour la complexation et la calorimétrie isotherme de titration (ITC) pour étudier les interactions thermodynamiques entre les polyélectrolytes et les surfactants.

Les complexes polyélectrolytes-surfactants trouvent des applications dans divers domaines industriels et scientifiques. En cosmétique et soins personnels, ils sont utilisés pour stabiliser les émulsions, améliorer la texture des produits et augmenter la durée de vie des formulations. Dans le domaine pharmaceutique, ils sont utilisés dans la formulation de systèmes de délivrance de médicaments pour améliorer la solubilité et la biodisponibilité des composés actifs. Dans le traitement de l'eau, ils sont utilisés pour flocculer et coaguler les particules en suspension, facilitant leur élimination.

Un exemple concret d'application des complexes polyélectrolytes-surfactants dans le traitement des eaux usées industrielles implique l'utilisation de poly(diallyldiméthylammonium) chlorure (PDADMAC), un polyélectrolyte cationique et de dodécylsulfate de sodium (SDS), un surfactant anionique. Les eaux usées industrielles contiennent souvent des particules colloïdales, des huiles et des polluants organiques qui doivent être éliminés avant le rejet dans l'environnement. Les complexes polyélectrolytes-surfactants améliorent l'efficacité de la floculation et de la coagulation, facilitant ainsi la séparation des contaminants. La procédure implique la préparation de solutions de polyélectrolyte et de surfactant, leur mélange pour former des complexes et l'application de ces complexes aux eaux usées. Les complexes formés adsorbent les particules colloïdales et les huiles, formant des flocs plus gros et plus denses qui peuvent être facilement séparés par sédimentation ou filtration, laissant une eau clarifiée.

I.15. Le potentiel zêta et son importance [19-21] :

La mesure du potentiel zêta est cruciale pour évaluer la stabilité des suspensions colloïdales et comprendre le comportement des polyélectrolytes. Le potentiel zêta est la mesure du potentiel

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

électrique à la limite de la double couche électrique qui entoure une particule en suspension dans un liquide. Il est particulièrement important dans l'étude des polyélectrolytes en raison de sa capacité à fournir des informations sur la stabilité colloïdale, les interactions électrostatiques et le comportement des particules en suspension. Un potentiel zêta élevé indique une répulsion électrostatique significative entre les particules, contribuant à la stabilité de la suspension en empêchant l'aggrégation des particules. Un potentiel zêta faible, en revanche, indique une faible répulsion et une tendance accrue à l'aggrégation et à la précipitation des particules.

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés dissous dans un solvant, et le potentiel zêta joue un rôle crucial dans leur étude. Il peut indiquer comment les polyélectrolytes s'adsorbent sur les surfaces des particules et comment ils interagissent avec d'autres molécules ou ions dans la solution. Il influence également la conformation des polyélectrolytes en solution, affectant la viscosité et les propriétés rhéologiques des solutions. Dans les applications biomédicales, le potentiel zêta affecte la stabilité et la biodisponibilité des systèmes de délivrance de médicaments à base de polyélectrolytes, ainsi que l'interaction des polyélectrolytes avec les membranes cellulaires et d'autres biomolécules. Dans le traitement des eaux, le potentiel zêta est utilisé pour contrôler la floculation, optimisant ainsi la quantité de polyélectrolytes nécessaires pour floculer et précipiter les contaminants.

La mesure du potentiel zêta est réalisée par une technique appelée électrophorèse des particules, où les particules en suspension sont soumises à un champ électrique et leur vitesse de déplacement est mesurée. Un exemple concret de stabilisation d'une suspension de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) montre l'importance du potentiel zêta dans le maintien d'une dispersion stable dans un milieu aqueux. Les nanoparticules de TiO_2 sont largement utilisées dans les peintures, les écrans solaires et les photocatalyseurs. Pour mesurer le potentiel zêta, les nanoparticules sont dispersées dans de l'eau déionisée, et le pH de la suspension est ajusté. Un zêta-mètre est utilisé pour appliquer un champ électrique à la suspension et mesurer la mobilité électrophorétique des particules, permettant ainsi de calculer le potentiel zêta et d'évaluer la stabilité de la suspension.

En conclusion, les interactions entre polyélectrolytes et surfactants mènent à la formation de complexes aux propriétés uniques, qui trouvent des applications dans de nombreux domaines industriels et scientifiques. Comprendre les mécanismes de formation et les caractéristiques des complexes polyélectrolytes-surfactants permet de concevoir des systèmes et des matériaux innovants répondant à des besoins spécifiques. Les progrès dans les techniques de caractérisation et les modèles théoriques continueront de faire progresser notre compréhension

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

de ces interactions complexes, offrant de nouvelles opportunités pour des applications industrielles, biomédicales et environnementales.

I.16.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue quelques définitions et notions importantes concernant les polyélectrolytes en solution. Nous nous sommes attardés sur la notion importante de l'écrantage électrostatique omniprésent dans ce genre de solution qui, pour une situation critique, fait apparaître un phénomène connu sous le nom de condensation de Manning. Remarquons que ce phénomène n'est pas décrit par l'équation de Poisson-Boltzmann dont nous nous intéressons par la suite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. F. Oosawa, *Polyelectrolytes*.(1971) Marcel Dekker.
2. G. S. Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions1. Colligative properties., 51, 924-933(1969), *J. Chem. Phys.*
3. G. S. Manning, "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. II. Self - diffusion of the small ions", 51: 934 – 938 (1969). *J. of Chemical Phys.*
4. C. Onesippe, *Etude des systèmes polyélectrolytes / tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide / gaz. Application à l'élaboration de micro - capsules*. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, (2005). France.
5. P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; *J. Phys.* 37, 1461 (1976). France.
6. A. Khokhlov; 13, 979 (1980). *J Phys A*.
7. A. Khokhlov, K.A. Katchaturian; 23, 1742 (1982), *Polymer*.
8. A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, R.H. Colby; 28, 1859 (1995). *Macromolecules*.
9. L. Philippe, thèse de doctorat (2012). L'université de Strasbourg.
10. T. Odijk ; *J. Polym. Sci.* 15, 477 (1977), *Polym. Phys. Ed.*, 19, 989 (1978), *Polymer*, T. Odijk; 12, 688 (1977). *Macromolecules*.
11. J. Skolnick, M. Fixman; 10, 944 (1977). *Macromolecules*.
12. J.-L. Barrat, J.-F. Joanny; 24, (1993), 333. *Europhysics Letters*.
13. P. M. Biesheuvel, & van der Wal, A. 346 (2), 256-262 (2010). Membrane capacitive deionization. *Journal of Membrane Science*.
14. M. Ballauff, & Borisov, O. 11 (6), 316-323 (2006). Polyelectrolyte brushes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*.
15. A. Naji., S. Jungblut., A. G. Moreira., & R. R. Netz, 95(18), 185703 (2005). Electrostatic interactions in strongly coupled soft matter. *Physical Review Letters*.
16. P. Li., H. Liu., Z. Chen., Y. Xiao., & J. Peng. 599, 124871 (2020). Polyelectrolyte–surfactant complexes in aqueous solutions: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
17. P. Hansson., & B. Lindman, 11(6), 318-323 (2006). Surfactant–polymer interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*.

Chapitre I : Interactions électrostatiques dans les solutions de polymères chargés

18. L. Dai, X. Li, & H. Zhang, 556, 714-730 (2019). Interactions between polyelectrolytes and surfactants: Principles and applications. *Journal of Colloid and Interface Science*.
19. M. Elimelech., J. Gregory, X. Jia., & R. A. Williams, (2013). *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*. Butterworth-Heinemann.
20. S. Bhattacharjee, 235, 337-351 (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*.
21. B. J. Kirby., & E. F. Hasselbrink, 25(2), 187-202 (2004). Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*.

Chapitre II :
Equation de Poisson-
Boltzmann

II.1. L'équation de Poisson- Boltzmann : Importance historique

L'équation de Poisson-Boltzmann (PB) a longtemps été utilisée pour modéliser les propriétés électrostatiques des membranes, colloïdes, polyélectrolytes et macromolécules. Les solutions analytiques de cette équation ne sont possibles que pour des cas hautement symétriques. Ainsi, les premières études ont utilisé des solutions sphériques symétriques pour modéliser les protéines et les ions globulaires, les symétries cylindriques pour les polyélectrolytes et les molécules en forme de bâtonnets et la symétrie plane pour les membranes et les grosses particules colloïdales. Bien que des modèles plus détaillés et plus coûteux en calcul basés sur des traitements atomiques explicites utilisant Monte Carlo, la dynamique moléculaire [1-3] et les méthodes d'équation intégrale soient maintenant disponibles, les modèles basés sur l'équation PB continuent d'être utiles en raison de leur simplicité et de leurs exigences de calcul relativement modestes. En fait, ces modèles connaissent un regain de popularité et d'utilité en biophysique et en biochimie, comme en témoignent plusieurs travaux récents, est dû aux progrès numériques qui permettent de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann pour des géométries arbitraires et des diélectriques non uniformes permettant les calculs pour inclure les informations structurelles détaillées disponibles à partir des études de diffraction des rayons X sur les macromolécules. La théorie de Poisson-Boltzmann s'est avérée être un moyen efficace et précis pour modéliser les effets d'écrantage du solvant, généralement de l'eau, et des ions entourant les macroions comme par exemple les protéines solubles, les acides nucléiques, les membranes, et même de petites molécules et ions polaires.

La fascination croissante pour l'équation de Poisson-Boltzmann par les auteurs des années 1920 [4-8], avec un intérêt presque exponentiel depuis le début des années 1990, a été remarquée. Cet attrait peut être attribué à trois facteurs : la description analytique et physique succincte sur laquelle la méthode est fondée, la facilité avec laquelle elle peut être étendue, tant sur le plan analytique que numérique, à des systèmes plus complexes et, surtout, l'ampleur et la profondeur des phénomènes auxquels l'équation s'applique.

La plupart des applications de l'équation de Poisson-Boltzmann (PB) peuvent être classées dans l'un des deux domaines suivants : l'étude de la physico-chimie des composés ioniques ou solutions colloïdales et les calculs de l'énergie électrostatique de grandes biomolécules. Les premières concernent la description statistique mécanique et thermodynamique des solutions de polyélectrolytes avec des applications biophysiques récentes impliquant, par exemple, l'estimation de la longueur de persistance de l'ADN [9-17], la détermination des forces entre

membranes et le calcul du potentiel électrostatique à proximité des micelles régulées en charge et dans les micropores cylindriques [18-21]. Pour la plupart, ces articles décrivent les progrès réalisés dans notre compréhension des solutions électrolytiques et colloïdales et de la double couche électrique, l'équation de Poisson-Boltzmann servant de référence par rapport à laquelle d'autres théories sont évaluées [22-32]. Les applications à grande échelle de l'équation PB sont apparues au début des années 80, mais à quelques exceptions près, les améliorations informatiques offertes par les programmes généraux disponibles aujourd'hui sont relativement modestes, puisque la plupart des algorithmes utilisent une approche brute face à ce problème. Récemment, la situation a commencé à changer. Il est important d'étendre la théorie de PB au-delà des calculs relativement simples des concentrations d'ions pour inclure la prédiction des valeurs pKa des protéines et des énergies de solvation, ainsi que de nouvelles méthodes utilisant les données de Poisson-Boltzmann, comme entrées dans des calculs plus détaillés de dynamique moléculaire ou quantique. Il n'en demeure pas moins que les deux importants domaines de recherche mentionnés ci-dessus fonctionnent de façon quelque peu indépendante l'un de l'autre.

Ce regain d'intérêt pour l'équation de PB coïncide avec des avancées significatives dans trois domaines qui n'étaient pas liés au départ : l'informatique, la biotechnologie et les nouvelles études des systèmes colloïdaux de base. Une puissance de calcul rapide et peu coûteuse a incité à mettre au point des programmes polyvalents pour appliquer l'équation de PB aux complexes biologiques. La nécessité de ces programmes a été motivée par la détermination, presque en chaîne de montage, de structures à haute résolution de biomolécules dont les fonctions pouvaient s'expliquer dans une large mesure par leur nature électrostatique. Aujourd'hui, avec la cartographie du génome humain et d'autres génomes qui progresse rapidement, et avec le début de l'ère protéomique, l'offre de systèmes de polyélectrolytes nécessitant des études systématiques semble infinie. Les ordinateurs ont également contribué à l'étude de systèmes électrolytiques plus simples à l'aide de simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire, fournissant des calculs de base pour tester l'exactitude des approches standard de Poisson-Boltzmann, ce qui souligne la nécessité d'améliorations.

La première dérivation de l'équation de PB dans le contexte des solutions électrolytiques est due à Gouy, qui a considéré un système d'ions en présence d'une surface de densité de charge fixe [33, 34]. En équilibrant la force électrostatique des ions près ou loin de la surface contre leur pression osmotique, il a obtenu un ensemble d'équations simultanées reliant la concentration en ions en solution à la densité de charge en surface. Son analyse a montré qu'il

il y aurait une condensation des ions à la surface chargée. Ces ions, dont la charge est de signe opposé à celle de la surface chargée sont appelés contreions ; les ions de même signe que la surface sont appelés coions. En 1917, Gouy appliqua cette théorie dans l'étude des électrocapillaires [35]. A peu près à la même époque, et indépendamment de Gouy, Chapman suivit une approche plus moderne du problème. Commencant par l'équation de Poisson pour le potentiel à une distance donnée d'une surface chargée, Chapman [36] effectua une première intégration pour trouver la charge totale sur une surface unitaire dans une solution électrolyte et une seconde intégration pour obtenir le travail total dans la charge sur cette surface. Les résultats de Gouy et Chapman [33-37], ont donné une prédiction troublante qui montre qu'à mesure que la charge de surface augmentait, le nombre de contreions (ponctuels) dans son voisinage immédiat augmentait aussi sans limite. Cette difficulté a été résolue par Stern [38] qui, en introduisant une taille d'ions finie, a imposé une distance (ou un plan) d'approche des ions les plus proches de la surface. Stern a également mentionné que l'absorption spécifique des ions à la surface pourrait se produire, mais il n'a pas considéré ce cas explicitement et donc n'a pas séparé la double couche, en ce qui est maintenant appelé les couches intérieure (adsorbée) et extérieure (non-adsorbée) Helmholtz. C'est ce que Grahame [39] a fait par la suite dans son examen classique de la double couche électrique.

Indépendamment de Gouy [35], Milner [40] développa une théorie des solutions électrolytiques dans laquelle un nombre égal de cations et d'anions, interagissant via un potentiel de Coulomb, étaient répartis selon la distribution de Boltzmann. Un traitement de la pression osmotique dans un tel système était présenté un an plus tard [41]. Bien qu'équivalent au résultat obtenu par Debye et Hückel dix ans plus tard [42], Milner développa sa théorie directement à partir du potentiel de Coulomb plutôt que de l'équation de Poisson. Il fallait attendre jusqu'à ce que Debye et Hückel, qui étaient au courant des résultats de Milner, aient publié leur célèbre ouvrage en 1923 [41], le premier présentant leur célèbre solution et traitant de la dépression du point de congélation et de la pression osmotique des solutions électrolytiques, et le second traitant la conductivité ionique.

Les études de Verwey et Overbeek [43] détaillant les travaux réalisés par eux et par d'autres chercheurs sur l'application de l'équation PB, et en particulier la version Gouy-Chapman concernant l'étude des colloïdes s'est avérée aussi importante que les premières publications de Gouy et Chapman, ainsi que Debye et Hückel. Cette étude a jeté les bases des théories modernes des colloïdes. L'équation PB, et en particulier l'approximation linéarisée de Debye-Hückel (DH), forme la base des descriptions modernes de la théorie des électrolytes et des colloïdes.

Les nouvelles théories sont comparées et souvent dérivées de l'équation non linéaire de Poisson-Boltzmann et, dans les limites appropriées, réduisent les résultats de la théorie de DH.

La dérivation de l'équation de Poisson-Boltzmann (PB) et ses variantes sont bien connues et disponibles dans de nombreux manuels. Malgré la relative simplicité de l'approche, la plupart des aspects physiques et chimiques des solutions polyélectrolytes sont bien décrits par l'équation de Poisson-Boltzmann [44-50].

II .2. La théorie de Poisson Boltzmann :

II.2.1. Introduction :

En tant que théorie du champ moyen, la théorie de Poisson Boltzmann (PB) pour une solution ionique repose sur les hypothèses suivantes :

- i) Les seules interactions à prendre en compte sont les interactions de Coulomb entre corps chargés.
- ii) Les interactions dipôle-dipôle permanentes et induites sont négligées.
- iii) Les charges sont considérées comme des objets ponctuels négligeant tout effet de taille finie et toute interaction non électrostatique à courte portée.
- iv) La solution aqueuse est modélisée comme un milieu continu avec une constante diélectrique ϵ , ($\epsilon_{eau} = 80$).
- iv) Le potentiel électrostatique $\psi(r)$ créé par chaque ion est une fonction continue qui dépend du champ moyen de tous les autres ions. Le profil de densité de charge de tous les ions $\rho(r)$ est également une fonction continue du champ moyen de la position r .

Il est possible de dériver l'équation de PB à partir d'une théorie de champ et d'obtenir l'équation de PB comme terme de premier ordre dans une expansion systématique de Borukhov et al. [51, 52], Netz et Orland [53], Burak et al. [54].

On peut citer au moins quatre applications majeures de l'équation de PB et sa forme linéaire [55] :

- Calcul du potentiel électrostatique de surface des systèmes macromoléculaires qui donne des informations sur la concentration des petites espèces chargées au voisinage du macroion,

- Calcul du potentiel électrostatique à l'extérieur des objets chargés qui donne des informations sur l'énergie libre d'interaction des petites molécules à différentes positions au voisinage du macroion. Le champ électrostatique est utilisé dans les simulations de dynamique Brownienne,
- Calcul de l'énergie libre qui donne des informations sur la stabilité des systèmes biomoléculaires et de ses différents états [56],
- Calcul du champ électrostatique pour obtenir les forces moyennes introduites dans les calculs de la dynamique moléculaire [57].

Cette partie est consacrée à la formulation de l'équation de PB, à sa résolution ainsi que son application à l'étude d'une solution d'ADN en forme de cylindre plongé dans un réservoir d'électrolyte simple monovalent (1/1), dont nous résolvons analytiquement par la méthode proposée dans notre thèse. La forme et le système choisi correspondent à ceux souvent étudiés dans la littérature de par leur importance en biologie.

II.3. L'équation de Poisson-Boltzmann – Dérivation :

Considérons une solution aqueuse contenant des polyions de taux de charge f , les contreions largués par le polyion et portant une charge de signe contraire assurent l'électroneutralité globale de la solution. Un sel ajouté à la solution apportera des contreions et des coions (portants des charges de même signe que le polyion).

Nous cherchons à décrire les interactions de tous ces ions ainsi que leur répartition dans la solution. Pour des petits ions monovalents, les interactions électrostatiques deviennent inférieures aux énergies thermiques, dès que la distance entre les deux ions excède la longueur de Bjerrum l_B .

Le potentiel électrostatique local $\psi(r)$ créé par une densité de charge locale $\rho(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} \quad (\text{II.1})$$

Où Δ représente l'opérateur Laplacien et ε la constante diélectrique.

En considérant un système constitué par plusieurs espèces d'ions i , l'électroneutralité de la solution donne :

$$\sum_i z_i n_i^0 = 0 \quad (\text{II.2})$$

Où n_i^0 correspond à la concentration du *bulk*. En ignorant les fluctuations du potentiel local, i.e., en le remplaçant par sa valeur moyenne temporelle $\langle\psi(r)\rangle$, dans l'approche du champ moyen, la concentration locale $n_i(r)$ peut être exprimée comme une distribution de Boltzmann :

$$n_i(r) = n_i^0 \exp \left[-\frac{z_i e \langle\psi(r)\rangle}{k_B T} \right] \quad (\text{II.3})$$

En substituant (I.6) dans (II.3), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann (EPB) :

$$\Delta \langle\psi(r)\rangle = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_i^0 \exp \left[-\frac{z_i e \langle\psi(r)\rangle}{k_B T} \right] \quad (\text{II.4})$$

Qui est d'une importance fondamentale dans l'étude théorique des solutions d'électrolytes ainsi que des polyélectrolytes.

Une étape essentielle dans le développement de la théorie des électrolytes en solution est faite en 1923 par Debye et Hückel [42] qui suggèrent l'approximation de l'EPB non linéaire par sa forme linéarisée en introduisant quelques simplifications. L'équation dans ce cas est donnée par :

$$\Delta \langle\psi(r)\rangle = \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0}{\varepsilon k_B T} \langle\psi(r)\rangle \quad (\text{II.5})$$

Où le premier terme de l'expansion s'annule à cause de la condition d'électroneutralité.

En définissant une longueur d'échelle de la forme :

$$\kappa = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0} \right)^{-1/2} \quad (\text{II.6})$$

L'équation de Debye-Hückel devient :

$$\Delta \langle\psi(r)\rangle = \kappa^2 \langle\psi(r)\rangle \quad (\text{II.7})$$

La longueur de Debye, appelée longueur d'écran, joue un rôle important dans la théorie des solutions d'électrolytes, elle donne la mesure de l'épaisseur de l'atmosphère ionique autour de l'ion.

Plusieurs résultats expérimentaux concernant des solutions d'électrolytes simples ont été interprétés avec succès par la théorie de Debye-Hückel. Cependant, pour les polyélectrolytes certaines hypothèses dérivant le potentiel de Debye-Hückel sont à revoir. Près du macroion où le potentiel n'est pas nécessairement faible.

Nous abandonnerons par la suite la notation $\langle\psi(r)\rangle$ au profit tout simplement de $\psi(r)$.

La répartition des petits ions autour d'un macroion est entièrement déterminée par l'équation de PB, qui admet une solution analytique uniquement dans des cas limités, comme par exemple celui d'un plan ou dans le cas de la symétrie cylindrique sans sel ajouté. Par contre, il n'existe pas de solution analytique pour la symétrie sphérique. La résolution de cette équation requière certaines méthodes numériques, telles que Runge Kutta ou alors des résolutions analytiques introduisant quelques approximations supplémentaires [58]. Il est alors possible d'obtenir le profil ionique, ainsi que l'énergie libre de structures complexes utilisées dans les calculs de la plupart des propriétés thermodynamiques des solutions de polyélectrolyte. Un exemple d'application est la variation d'énergie libre des protéines globulaires chargées près d'une membrane de lipide [37].

Si l'on s'intéresse aux conditions physiologiques, (*force ionique* $\approx 0.1 M$), cette théorie décrit correctement la distribution ionique, pourvue que la charge de la surface ne soit pas trop élevée. Comme nous l'avons déjà dit, l'équation de PB ne peut être résolue analytiquement que pour des géométries très simples. Le facteur de géométrie pour ces formes simples est caractérisé par un paramètre $m = 0, 1, 2$ (respectivement pour un plan, un cylindre et une sphère), qui est défini dans l'expression mathématique de l'opérateur différentiel de Laplace Δ .

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{m}{r} \frac{d}{dr} \quad (\text{II.8})$$

Dans certains cas, l'EPB prend une forme simple, par exemple, pour une solution contenant seulement des contreions neutralisant une surface chargée négativement, l'EPB devient :

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{m}{r} \frac{d\psi(r)}{dr} = -\frac{z_+ e n_i^0}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{z_+ e \psi(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{II.9})$$

Cette équation décrit les variations du potentiel électrique mesuré en unités $\frac{k_B T}{e}$, que l'on note $\Phi(r)$. Ce potentiel réduit est une quantité sans dimension.

II.4. L'équation de Poisson-Boltzmann en géométrie plane :

II. 4.1. Une seule surface chargée :

II. 4.1. 1. Contreion seulement :

Gouy (1910, 1917) [33-35] et Chapman (1913) [36] ont formulé, il y a près d'un siècle, l'une des solutions analytiques les plus simples de l'équation de PB. Le problème abordé est le profil d'un nuage de contreions formant une double couche électrique diffusive, proche d'une surface plane, ayant une densité de charge surfacique fixe, ν . Sans perte de généralité, les charges de surface sont considérées comme des anions ($\nu < 0$) et les contreions comme des cations monovalents ($z_+ = 1$) ayant un profil de densité $n(r) = n_+(r)$. La géométrie du système est représentée sur la figure (II.1). La surface chargée est à $r = 0$ et les contreions occupent le demi-plan positif, $r > 0$. Comme la surface chargée $r = 0$ est infinie, le système est invariant en translation dans les directions perpendiculaires x, y et l'équation de PB réduite à une équation différentielle ordinaire :

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} = -\frac{4\pi e n_0}{\varepsilon} e^{-e\Phi/k_B T} \quad (\text{II.10})$$

avec la condition aux limites :

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=0} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \nu > 0 \quad (\text{II.11})$$

L'équation (II. 10) est une équation différentielle du second ordre. En utilisant la condition aux limites (II. 11), elle peut être intégrée analytiquement, donnant le profil potentiel et ionique suivant :

$$\Phi(r) = \frac{2k_B T}{e} \ln(r + b_G) + \Phi_0 \quad (\text{II.12})$$

$$n(r) = \frac{1}{2\pi l_B} \frac{1}{(r + b_G)^2}$$

Où Φ_0 est un potentiel de référence, et la longueur b_G est appelée longueur de Gouy-Chapman :

$$b_G = \frac{\varepsilon k_B T}{2\pi e |\nu|} = \frac{e}{2\pi |\nu| l_B} \sim \nu^{-1} \quad (\text{II.13})$$

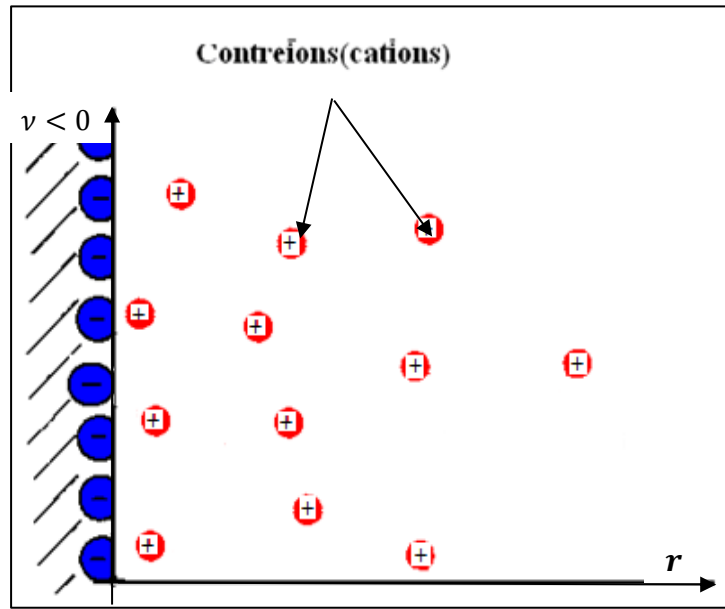


Figure (II.1) : Illustration schématique de la double couche électrique pour le cas du contreion uniquement. Une surface négative avec une densité de charge surfacique ν est placée à $r = 0$, tandis que ses contreions sont libérés dans la solution. La surface est infinie dans le plan (x, y) . Les contreions sont attirés à la surface en créant un profil de densité, $n(r)$.

Alors que la longueur de Bjerrum est une mesure des interactions électrostatiques en unités de $k_B T$, la longueur de Gouy-Chapman est inversement proportionnelle à la densité de charge de surface ν . Pour les surfaces fortement chargées, b_G n'est que de quelques Angströms. Bien que tout le profil soit diffusif, car il se désintègre algébriquement, b_G signifie simplement que les contreions accumulés dans la couche d'épaisseur b_G près de la surface ont une charge intégrée (par unité de surface) de $\frac{1}{2}|\nu|$, équilibrant la moitié des charges de surface.

Dans le cas où la surface chargée est mise en contact avec un bain d'électrolytes, le potentiel décroît jusqu'à zéro loin de la surface, même pour des surfaces chargées d'étendue infinie, à cause de l'écrantage effectué par le réservoir d'électrolyte en (*bulk*). Tuinier [58] proposa une approximation qui consiste à calculer le potentiel d'une solution de polyélectrolyte avec un électrolyte ajouté, partant de la géométrie plane pour l'étendre aux deux autres géométries, sphère et cylindre, en proposant certaines transformations. La figure (II.2) représente la résolution dans le cas d'un cylindre, obtenue ainsi par cette transformation donnant ainsi de bons résultats.

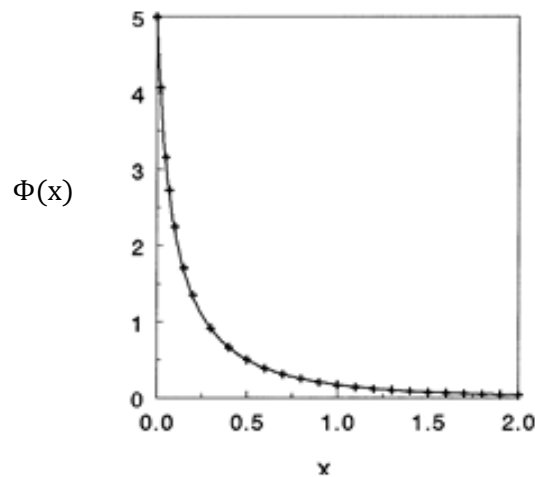


Figure (II.2) : Profil de potentiel Φ en fonction de la distance x , à la surface d'un plan chargé [58].

II.5. L'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées sphériques : colloïdes chargés :

La dispersion de petites particules (submicroniques) dans une solution liquide s'appelle une suspension colloïdale. La suspension peut être stabilisée de plusieurs manières contre les forces d'attraction de Van der Waals. Dans les solutions aqueuses, si les particules sont chargées, la compétition entre la répulsion électrostatique et l'attraction de Van der Waals peut stabiliser la suspension. C'est l'idée de la célèbre théorie DLVO de Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek, Deryagin et Landau [59], Verwey et Overbeek [60], où la force d'attraction de Van der Waals est contrebalancée par une répulsion électrostatique repoussante, résultant en un minimum secondaire pour l'interaction particule-particule.

Considérons maintenant la limite de la dilution infinie des particules : une particule chargée sphérique immergée dans une solution contenant ses contreions et éventuellement du sel ajouté.

Chapitre II : Équation de Poisson- Boltzmann

L'équation de PB peut être résolue en coordonnées sphériques. Pour une particule sphérique parfaite de rayon a_s et de charge q_e , la densité de charge $\nu = q_e/4\pi a_s^2$.

L'équation PB linéarisée (la limite DH) en coordonnées sphériques s'écrit simplement comme suit :

$$\Delta^2 \Phi = \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \kappa^2 \Phi(r) \quad (\text{II.14})$$

La linéarisation peut être justifiée en présence de sel fortement ajouté et de densité de charge de particules modérées. Pour un problème de sphère, nous avons besoin que le potentiel et le champ électrique disparaissent à l'infini, tandis que sur la surface sphérique, $r = a_s$, la condition aux limites potentielles est :

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=a_s} = -\frac{q_e}{\epsilon a_s^2} \quad \text{et} \quad \left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=\infty} = 0 \quad (\text{II.15})$$

La solution de l'équation de PB linéarisée prend la forme de DH en coordonnées sphériques soit : $\exp(-\kappa r)/r$, avec la condition limite, nous obtenons :

$$\frac{e\Phi(r)}{k_B T} = \frac{q_e l_B}{1 + \kappa a_s} \frac{e^{-\kappa(r-a_s)}}{r} \quad (\text{II.16})$$

L'équation linéarisée de PB n'est correcte que dans la limite élevée en sel, $\kappa a_s \gg 1$. Cependant, même à faible concentration en sel, il est utile de considérer une charge de particules effective q_{eff} . Loin de la sphère chargée, la solution de PB non linéaire aura une solution asymptotique, se comportant de la même manière que la solution de PB linéaire, équation (II. 16), mais avec une charge effective q_{eff} remplaçant la charge nominale q_e de la sphère.

Dans le cas d'une sphère assez chargée, telle que $\frac{a_s}{b_G} = l_B q_e / 2a_s \gg 1$, où b_G est la même longueur de Gouy-Chapman introduite dans la géométrie plane, et est ici égal à $b_G = 2a_s^2 / l_B q_e$. Dans la limite très élevée en sel, q_{eff} est environ égal à q_e . Lorsque nous réduisons la quantité de sel, la correction en q_{eff} s'avère être :

$$q_{eff} = q_e \left(1 - \frac{1}{4b^2\kappa^2} + \dots\right) \quad (\text{II.17})$$

À la concentration de sel intermédiaire, $\kappa a_s \simeq 1$, le comportement est non monotone, tandis que pour $\kappa a_s \ll 1$, q_{eff} atteint sa valeur saturée qui ne dépend pas de q_e lui-même [61, 62] :

$$q_{eff} = \frac{2a_s}{l_B} \ln \left[\frac{4}{\kappa a_s} \ln \left(\frac{1}{\kappa a_s} \right) \right] \quad (\text{II.18})$$

Une notion similaire de renormalisation de la charge (q_{eff}) a été introduite par Alexander et al. [63] pour une solution contenant une concentration finie de particules. En l'absence de sel (contreion uniquement), il a été proposé que le potentiel à une distance éloignée des particules sphériques chargées ressemble à un potentiel de DH avec une charge effective due à la présence de toutes les autres sphères chargées, Belloni [37]. En gros, q_e est égale à a_s/l_B multiplié par une correction logarithmique qui dépend des paramètres du système. Cependant, cette correction logarithmique est faible et nous remarquons la ressemblance de cette renormalisation de la charge avec celle de l'équation (II.18) ci-dessus.

II.6. L'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées cylindriques :

L'équation de PB peut être résolue en géométrie cylindrique pour modéliser l'accumulation de charges autour d'objets chargés en forme de bâtonnets ou chargés, tels que des polyélectrolytes rigides ou des particules colloïdales allongées. Dans plusieurs situations, des solutions analytiques existent, alors que dans d'autres, il faut s'appuyer sur des solutions numériques et des approximations.

Dans le cas où nous avons une solution de molécules en forme de bâtonnet (ou particule colloïdale cylindrique), nous pouvons construire un modèle cellulaire. Le modèle est composé de deux cylindres concentriques avec une solution ionique entre eux, en ne prenant pas en compte l'effet des frontières du cylindre (Figure II.3). Le cylindre interne modélise une particule chargée et allongée, tandis que le cylindre externe définit la limite du volume spécifique par particule chargée (cylindrique) dans le cas d'une solution à plusieurs particules.

En raison de la symétrie cylindrique, il est clair que le potentiel $\Phi(r, \theta, \varphi)$ ne dépend que de la coordonnée r , mesurée à partir du grand axe du cylindre à l'origine. Le cylindre interne de rayon a_c , a une densité de charge surfacique (par unité de surface) $\nu < 0$.

Alternativement, nous pouvons définir sur le cylindre interne la densité de ligne de charge ρ (nombre de charges par unité de longueur).

$$\rho \equiv 2\pi a_c |\nu/e| \quad (\text{II.19})$$

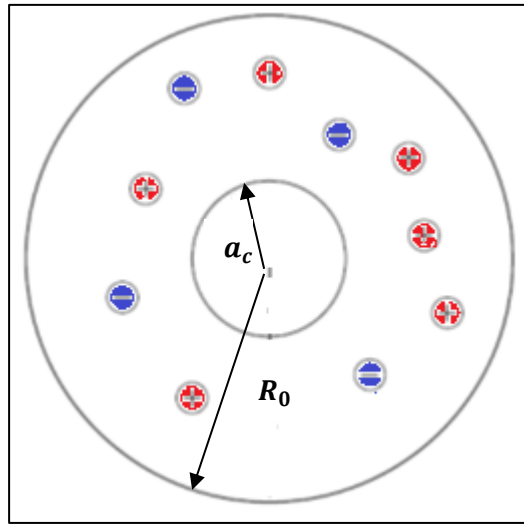


Figure (II.3) : Illustration schématique des deux cylindres. La solution aqueuse se situe entre les deux cylindres concentriques. Celui de l'intérieur à $r = a_c$ est chargé négativement. Sur le cylindre extérieur, $r = R_0$, le champ électrique s'annule lorsque la cellule entière est électriquement neutre.

Le cylindre extérieur de rayon R_0 définit le volume total de la solution aqueuse par objet chargé (cylindre). De la symétrie cylindrique et de l'exigence de neutralité de la charge dans la cellule de rayon R_0 , le champ électrique doit disparaître à $r = R_0$. L'équation et les conditions aux limites sont alors :

$$\Delta^2 \Phi = \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \kappa^2 \Phi(r) \quad (\text{II.20})$$

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=a_c} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \nu = 2e\rho/\epsilon a_c$$

(II.21)

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=R_0} = 0$$

II.7. La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann non linéaire : contreions seulement et condensation de Manning :

L'équation de Poisson-Boltzmann (EPB) permet d'obtenir les profils de concentration ionique autour des polyélectrolytes de forme linéaire. On appelle alors fractions d'ions condensés par analogie avec Manning, les fractions d'ions contenus à l'intérieur de domaines dont la taille est calculée suivant différentes hypothèses [64]. L'intérêt de cette équation est qu'elle est résolvable numériquement de façon simple (certaines solutions limites sont même analytiques) et qu'elle ne dépend que d'un nombre restreint de paramètres.

II.7.1. Modèle limite de Manning - Approche de la condensation :

Plusieurs hypothèses sont alors faites :

- a) La chaîne polyélectrolytique réelle est remplacée par un fil infini de densité linéaire de charge ν .

Trois approximations tiennent dans cette hypothèse, d'une part que le polyion est uniformément chargé, d'autre part qu'il est infiniment long, enfin qu'il a un rayon nul.

La première peut être justifiée en considérant qu'au-delà d'une certaine distance, le caractère discret de la répartition de charge sur un polyion disparaît et l'on voit le polyion comme un fil uniformément chargé, ce qui justifie l'approximation de Manning [64].

Par conséquent, la deuxième approximation est valable lorsque la longueur L_p est beaucoup plus grande que la distance séparant le point d'observation du polyélectrolyte. En pratique, toute espèce macromoléculaire satisfait à cette condition en solution normalement ν concentrée.

La troisième approximation, rayon nul, n'a pas, par contre, de justification physique. C'est l'une des faiblesses de ce modèle.

- b) La concentration en polyions est suffisamment faible devant celle du sel pour pouvoir négliger les interactions entre chaînes.
- c) La constante diélectrique du milieu est prise égale à celle du solvant pur.

d) Les interactions entre petits ions au voisinage de la chaîne sont négligées. Ceci est une autre limitation de l'approche de Manning qui exclue les problèmes de compétition entre ions de valence différente.

Pour présenter le phénomène de condensation, on considère un ion ponctuel i de charge Z_i placé au voisinage immédiat du fil à une distance r petite. L'énergie potentielle de l'ion i est ainsi réduite à l'énergie d'attraction non écrantée :

$$U_i(r) = -Z_i e \left(\frac{2v}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right) \ln r \quad (\text{II.22})$$

La contribution $A_i(r)$ à l'intégrale de phase de la région $r < R_0$ dans laquelle se meut uniquement l'ion i est :

$$A_i(r) = \int_0^{R_0} \exp \left(-\frac{U_i(r)}{k_B T} \right) 2\pi r dr \quad (\text{II.23})$$

La contribution des autres ions, tous situés à $r > R_0$, reste finie, en remplaçant $U_i(r)$ de l'équation (II.22) dans l'équation (II.23) :

$$A_i(r) = 2\pi \int_0^{R_0} r^{(1+2Z_i\xi \cdot \text{signe}(Z))} dr \quad (\text{II.24})$$

Où

$$\xi = \frac{|Z|e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T l_p} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T b} \quad (\text{II.25})$$

Si i est un contreion, c'est-à-dire $Z \cdot \text{signe}(Z) < 0$, cette intégrale diverge aux petites distances pour $\xi > \frac{1}{|Z_i|}$; où l_B est la longueur de Bjerrum qui est égale à $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$.

L'interprétation physique donnée par Manning à cette divergence pour $\xi > \frac{1}{|Z_i|}$ est que des systèmes caractérisés par de telles valeurs sont instables. Une partie des contreions va se condenser sur le polyion pour abaisser la densité de charge et donc le paramètre ξ jusqu'à la valeur critique qui supprime cette divergence, c'est-à-dire $\xi = \frac{1}{|Z_i|}$.

Cette conclusion n'est valable qu'en régime dilué. Les contreions non condensés sont encore soumis aux interactions électrostatiques avec la chaîne, puisque la condensation ne fait

qu'abaisser et non annuler le paramètre de charge ξ . Ils ressentent la charge structurale du polyion diminuée de la charge contre ionique condensée. Dans le cas où $\xi < \frac{1}{|z_i|}$ au départ, il n'y a pas condensation et les contreions sont soumis à la totalité de la densité de charge du fil. Ces contreions sont traités dans l'approximation de Debye-Hückel [65]. Nous verrons que celle-ci est un cas limite du modèle de P-B. Elle suppose des concentrations faibles pour lesquelles les effets de taille des particules sont négligeables devant les interactions coulombiennes. Elle reste donc indissociable de l'hypothèse de rayon nul.

Ce modèle de Manning étant présenté, plusieurs points qui restent non précisés. Tout d'abord en présence de sels, comment vont s'effectuer les condensations compétitives pour les contreions de différentes charges. D'après Manning, les ions divalents se condensent toujours préférentiellement aux monovalents, quelle que soit la concentration de ces derniers. Ceci n'est pas satisfaisant du point de vue thermodynamique. Iwasa [66], en tenant compte du rayon non nul du polyion, donne une certaine réponse à ce problème.

De plus, un raisonnement analogue à celui de Manning pour le cas d'un polyion sphérique conduit à une divergence systématique, donc aucune condensation [67]. Pourtant celle-ci est un phénomène expérimental indiscutable, tant en symétrie sphérique (micelles) qu'en symétrie cylindrique. Malgré ces quelques faiblesses, le modèle de Manning reste très attirant, car il fournit des expressions analytiques très simples pour les proportions d'ions condensés, et que celles-ci sont toujours de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

La théorie de Manning doit être employée avec précaution lorsqu'elle est appliquée à des polyélectrolytes linéaires réels et à ceux présentant une structure plus complexe [68]. Pour des systèmes polyélectrolytes réels, où l'hypothèse d'une conformation cylindrique ne correspond pas tout-à-fait à la réalité (même si les répulsions électrostatiques tendent à étirer les chaînes), l'utilisation quantitative de la théorie de condensation peut être remise en question. En effet, pour déterminer la longueur de Bjerrum, il est nécessaire de connaître la constante diélectrique du milieu ϵ_r . Or, si l'on considère un polyélectrolyte relativement flexible, les forces coulombiennes agissent dans des régions où l'on devrait prendre en compte l'influence des segments de polymère pour déterminer la constante diélectrique exacte du milieu et ne pas considérer celle du solvant pur.

Différentes équipes de chercheurs ont tenté d'améliorer cette théorie [69-71] en étudiant l'influence de la force ionique ou les affinités chimiques spécifiques entre le contreion et le polyion. Notons cependant que la théorie de Manning ainsi que celles qui en dérivent, ne

décrivent pas de manière rigoureuse l'état des contreions condensés. La présence de liaisons entre le contreion condensé et le polyion, ainsi que la présence de contreions regroupés en un nuage ionique dans le voisinage très proche de la chaîne de polyion, sont les hypothèses les plus probables concernant le lien entre les polyions et les contreions condensés.

Des simulations ainsi que des travaux expérimentaux ont permis de tester la théorie de Manning. Remarquons que la condensation des contreions est un phénomène indirectement mis en évidence de manière expérimentale par la diminution de la charge effective du polyion. Zimm et Le Bret [72] ont ainsi testé ce modèle par des simulations de type Monte Carlo. Ils ont montré qu'un polyélectrolyte avec une géométrie sphérique présente un phénomène de condensation des contreions moins important qu'un polyélectrolyte linéaire. En outre, leurs travaux ont permis de conclure que le phénomène de condensation dépend de la concentration en polymère, et qu'il est d'autant plus important lorsqu'on s'approche de la concentration de recouvrement des chaînes. Parallèlement à ces simulations, des études expérimentales [73] montrent une diminution réelle de la charge effective des polyélectrolytes étudiés.

La condensation des contreions est un phénomène important qui joue un rôle non négligeable en influant sur le comportement des chaînes de polyélectrolyte en solution. Elle dépend aussi fortement du solvant. En tenant compte de ces dépendances, Schiessel et Pincus [74] ont construit des diagrammes d'état de polyélectrolyte en solution en fonction de la qualité du solvant et même en fonction de la température. Ils ont aussi étudié l'influence de la force ionique et de la concentration des chaînes afin d'établir les lois d'échelle permettant de relier la longueur totale d'un polyélectrolyte à des paramètres tels que le degré de polymérisation N et la longueur de Bjerrum l_B [75].

Rappelons enfin qu'il est difficile d'imaginer le comportement exact des contreions condensés puisque le statut de ces derniers n'est pas réellement connu.

II.7. 2. La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann non linéaire avec contreions :

Dans certains cas, l'EPB prend une forme simple, par exemple, pour une solution contenant seulement des contreions neutralisant une surface chargée négativement l'EPB devient :

$$\frac{d^2\Phi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} = - \frac{z_+ en_i^0}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{z_+ e\Phi(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{II.26})$$

Chapitre II : Équation de Poisson- Boltzmann

En présence de sel, on peut considérer avec une bonne approximation de DH qu'il s'agit d'une distribution linéaire de charges élémentaires le long de l'axe du cylindre. Et la résolution de l'équation de PB en coordonnées cylindriques et en présence d'un sel monovalent 1/1 devient :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi(x)}{dx} = \sinh[\Phi(x)] \quad (\text{II.27})$$

Pour de faibles potentiels $\Phi \ll 1$, le $\sinh\Phi \sim \Phi$ et l'équation devient :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi(x)}{dx} = \Phi(x) \quad (\text{II.28})$$

Plusieurs auteurs ont essayé de résoudre cette équation par diverses méthodes :

- Méthodes numériques : tel que celle de Range- Kutta [76-79], ou élément fini [80-86].
 - Méthodes analytiques : ces méthodes sont basées sur des approximations permettant de mettre l'équation de PB sous une forme mathématique résolvable facilement [87-90].
- Cette partie sera étudiée de plus près au chapitre III.

II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons dérivé l'équation de poisson Boltzmann dans le cas générale d'une solution chargée. La résolution de cette équation dans le cas de formes planes et sphériques a été passé en revue succinctement. La forme cylindrique, sujet d'étude dans notre thèse a bénéficiée d'une longue discussion dans le but essentiel de situer notre contribution qui est sa résolution analytique par la Méthode de Linéarisation Optimale.

Certains des principes sous-jacents au comportement des charges en solution. En particulier, on a examiné la façon dont les ions en solution réagiraient à la présence de conditions aux limites chargées, comme une surface ou une particule chargée. Des informations simples peuvent être obtenues à partir de modèles simples d'une surface chargée immergée dans une solution ionique, ou des forces existant entre deux surfaces. D'autres géométries sont également utiles à considérer. Les cylindres chargés peuvent être considérés comme des modèles de molécules chargées longues, en forme de bâtonnet ou chargées, tandis que les sphères modélisent des particules colloïdales.

Chapitre II : Équation de Poisson- Boltzmann

Le chapitre décrit principalement les résultats obtenus dans le formalisme de Poisson-Boltzmann qui est une approximation de champ moyen. Les corrections apportées à cette théorie sont dues aux corrélations et aux fluctuations des densités de charge et peuvent jouer un rôle important.

Les géométries simples d'un plan, d'un cylindre et d'une sphère peuvent être trop simplifiées dans certaines applications. La forme géométrique des membranes chargées et des macromolécules est souvent plus complexe. De plus, la forme n'est souvent pas rigide mais peut se déformer à la température ambiante. Par conséquent, la flexibilité des objets et ses contributions en charge doivent être prises en compte.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M. Fixman, *J.* 70, 4995, (1979), *Chem. Phys.*
2. C. S. Murthy, R. J. Bacquet, and P. J. Rossky, *J.* 89, 701, (1985), *Phys. Chem.*
3. B. Jayaram, and D. L. Beveridge, *Annu. Rev.* 25, 367, (1996). *Biophys. Biomol. Struct.*
4. D. C. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913). *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity.*
5. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508 (1924). *Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschicht.*
6. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947). *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity.*
7. L. Onsager, *Chem. Rev.*, 13, 73 (1933). *Theories of Concentrated Electrolytes.*
8. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 767 (1934). *On the Theory of Strong Electrolyte Solutions.*
9. J. L. Barrat, J. F. Joanny, Theory of polyelectrolyte solutions. *Adv.* ,94, 1-66 (1996). *Chem. Phys.*
10. A. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.*, 26, 327 (1971). *Polyelectrolytes.*
11. J. T. G. Overbeek, *Pure Appl. Chem.*, 46, 91 (1976). *Polyelectrolytes: Past, Present and Future.*
12. D. Henderson, *Prog. Surf. Sci.*, 13,197 (1983). *Recent Progress in the Theory of the Electric Double Layer.*
13. A. J. M. Garrett and L. Poladian, *Ann. Phys.*, 188, 386 (1988). *Refined Derivation, Exact Solutions, and Singular Limits of the Poisson-Boltzmann Equation.*
14. V. Vlachy, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 50, 145 (1999). *Ionic Theory beyond Poisson-Boltzmann Theory.*
15. P. Attard, *Adv. Chem. Phys.*, 92, 159 (1996). *Electrolytes and the Electric Double Layer.*
16. S. L. Carnie and G. M. Torrie, *Adv. Chem. Phys.*, 56,141 (1984). *The Statistical Mechanics of the Electrical Double Layer.*
17. J. R. Loehe and M. D. Donohue, *Aiche J.*, 43, 180 (1997). *Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems.*
18. A. G. Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, and V. S. Markin, *Prog. Surf. Sci.*, 53,1 (1996). *Electrical Double Layers at the Oil/Water Interface.*

19. L. Belloni, *J. Phys. Condensed Matter*, 12, R549 (2000). *Colloidal Interactions*.
20. J. C. Hansen and H. Lowen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51, 209 (2000). *Effective Interactions between Electric Double Layers*.
21. P. Attard, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 6, 366 (2001). *Recent Advances in the Electric Double Layer in Colloid Science*.
22. C. Tanford and J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5333 (1957). Theory of Protein Titration Curves. I. General Equations for Impenetrable Spheres.
23. C. Tanford, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5340 (1957). Theory of Protein Titration Curves. II. Calculation for Simple Models at Low Ionic Strength.
24. D. Bashford and M. Karplus, *Biochemistry*, 29, 10219 (1990). pKa's of Ionizable Groups in Proteins: Atomic Detail from a Continuum Electrostatic Model.
25. D. Bashford and M. Karplus, *J. Phys. Chem. B*, 95, 9556 (1991). Multiple-Site Titration Curves of Proteins: An Analysis of Exact and Approximate Methods for Their Calculation.
26. D. Bashford and K. Gerwert, *J. Molec. Biol.*, 224, 473 (1992). Electrostatic Calculations of the pKa Values of Ionizable Groups in Bacteriorhodopsin.
27. P. Kollman, *Chem. Rev.*, 93, 2395 (1993). Free Energy Calculations: Applications to Chemical and Biochemical Phenomena.
28. M. K. Gilson, *Proteins Struct. Funct. Genet.*, 15, 266 (1993). Multiple-Site Titration and Molecular Modeling: Two Rapid Methods for Computing Energies and Forces for Ionizable Groups in Proteins.
29. A. S. Yang, M. R. Gunner, R. Sampogna, K. Sharp, and B. Honig, *Proteins Struct. Funct. Genet.*, 15, 252 (1993). *On the Calculation of pKas in Proteins*.
30. M. K. Gilson, J. A. Given, B. L. Bush, and J. A. McCammon, *Biophys. J.*, 72, 1047 (1997). The Statistical-Thermodynamic Basis for Computation of Binding Affinities: A Critical Review.
31. J. M. Briggs and J. Antosiewicz, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., Wiley, New York, pp. 249-311 (1999). Simulation of pH-Dependent Properties of Proteins Using Mesoscopic Models.
32. A. H. Elcock, D. Sept, and J. A. McCammon, *J. Phys. Chem. B*, 105, 1504 (2001). Computer Simulation of Protein-Protein Interactions.

33. G., Gouy, *J. Phys. Théorique Applique*, 9, 457 (1910). Sur la Constitution de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.
34. G. Gouy, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 149, 654 (1910). Sur la Constitution de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.
35. G. Gouy, *Annal. Phys.*, 7, 129 (1917). *Sur la Fonction Electrocapillare*.
36. D. C. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913). *A Contribution to the Theory of Electro-capillarity*.
37. L. Belloni, *Colloids Surface A*, 140, 227 (1998).
38. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508 (1924). *Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschicht*.
39. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947). *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*.
40. S. R. Milner, *Philos. Mag.*, 23, 551 (1912). XLIX. *The Virial of a Mixture of Ions*.
41. S. R. Milner, *Phil. Mag.*, 25, 742 (1913). LXXIX. *The Effect of Interionic Forces on the Osmotic Pressure of Electrolytes*.
42. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, 24, 185 (1923). *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunkts-Erniedrigung und Vewandte Erscheinungen*.
43. E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier, 1948, (reprinted by Dover, New York, (1999). New York.
44. D. F. Evans and H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain*, Wiley, (1999), New York.
45. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford Univ. Press, (2001), New York.
46. S. A. Rice and M. Nagasawa, *Polyelectrolyte Solution*, Academic Press, (1961), New York.
47. N. Davidson, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, (1962), New York.
48. T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, (1986), New York.
49. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, (1976), New York.
50. J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, (1998), New York.
51. I. Borukhov, D. Andelman, and H. Orland, *J B* 5 869(1998). *Eur Phys*.
52. I. Borukhov, D. Andelman, and H. Orland, 46 221 (2000), *Electrochim. Acta*.
53. R R. Netz and H. Orland, 1 203 (2000), *Eur Phys J E*.
54. Y. Burak, D. Andelman, and H. Orland, 70 016102(2004) a, *Phys Rev E* .

55. F. Fogolari., P Zuccato, G. Esposito, and P. Viglino. 76, 1, (1999). *J. Phys. Chem.*
56. K. A. Sharp, and B. Honig, 94, 7684(1990). *J. Phys. Chem.*
57. M. K. Gilson, M. E. Davis, B. A. Luty, and J. A. McCammon, *J.* 97, 3591 (1991).
Phys. Chem.
58. R. Tuinier, *J.* 258, 45-49 (2003), *Colloid Interface Sci.*
59. B V. Deryagin and L D. Landau, 14 633 (1941), *Acta Physicochim URSS.*
60. E J W. Verwey and J Th G. Overbeek, (1948), *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier: New York.
61. G V. Ramanathan, 85 2957 (1986), *J Chem Phys.*
62. G V. Ramanathan, 88 3887 (1988), *J Chem Phys.*
63. S. Alexander, P M. Chaikin, P. Grant, J. Morales, and P. Pincus, 80 5776 (1984), *J Chem Phys*
64. G S. Manning, 51 924 (1969), *J Chem Phys.*
65. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, 24, 305 (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit.
66. K. Iwasa, 81, 1829 (1927), *J. Phys. Chem.*
67. G. S. Manning, *Annual Rev*, 23, 117 (1972). *Phys. Chem.*
68. G. S. Manning, 1978, *Rev. Biophys.*, 11, 179.
69. G. V. Ramanathan, and C. P. Woodbury, 77, 4133 (1982), *J. Chem. Phys.*
70. D. C. Grahame, 32, 441 (1947), *Chem. Rev.*
71. S. Paoletti, J. C. Benegas, S. Pantano, and A. Vetere, 50, 705 (1999), *Biopolym.*
72. H. Zimm, and M. Le Bret, 23, 271 (1984), *Biopolym.*
73. P. Ander, and M. Kardan, 17, 2431 (1984), *Macromolecules.*
74. H. Schiessel, and P. Pincus, 31, 7953 (1998), *Macromolecules.*
75. H. Schiessel, 32, 5673(1999), *Macromolecules.*
76. B. Z. Lu, Y. C. Zhou, M. J. Holst and J.A. McCammon, *Rev.* (2008) *University of California*, San Diego 9500 Gilman Drive, Dept. 0112, La Jolla, CA 92093-0112, USA.
77. A.E. James and D.J.A. Williams, (1985), *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 107, No. 1, September.
78. A. E. James and D. J. A. Williams, Vol. 79, No. 1, January (1981), *Journal of Colloid and Interface Science.*
79. E. Bresler. Vol. 33, No. 2, June (1970), *Journal of Colloid and Interface Science.*

80. L. Chen, M. Holst and J. Xu. 45 (6), 2298–2320 (2007), The finite element approximation of the nonlinear Poisson- Boltzmann equation. *SIAMJ. Numer. Anal.*
81. M. Holst. Adaptive numerical treatment of elliptic systems on manifolds 15 (1–4), 139–191(2001). *Adv. Comput. Math.*,
82. M. Holst, N. A. Baker and F. Wang. Adaptive multilevel finite element solution of the Poisson-Boltzmann equation i: algorithms and examples 21 ,1319–1342, (2000), *J. Comput. Chem.*,
83. N. A. Baker, M. Holst and F. Wang. 21 ,1343–1352 (2000), Adaptive multilevel finite element solution of the Poisson-Boltzmann equation ii: refinement schemes based on solvent accessible surfaces. *J. Comput. Chem.*
84. M. J. Holst. Multilevel methods for the Poisson-Boltzmann equation. *Ph.D. thesis*, (1993). University of Illinois at Urbana-Champaign.
85. M. Holst and F. Saied. Multigrid solution of the Poisson-Boltzmann equation. 14 (1), 105–113(1993) *J. Comput. Chem.*
86. M. Holst and F. Saied. Numerical solution of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation: Developing more robust and efficient methods. 16,337–364, (1995), *J. Comput. Chem.*
87. M. Oyanader, P. Arce, 284, 315-322 (2005) *J. Colloid Interface Sci.*
88. B. M. McCoy, C. A. Tracy, T. T. Wu, 18, 1058 (1977), *J Math. Phys.*
89. J. R. Philip and A. J. Wooding, 52, 953-959 (1970) *J. Chem. Phys.*
90. M. Bathe, A. J. Grodzinsky, B. Tidor, G. C. Rutledge, 121, 7557 (2004), *J. Chem.Phys.*

***Chapitre III : Résolution
analytique de l'équation de
Poisson Boltzmann pour un
polyion cylindrique immergé
dans une solution
d'électrolyte. Méthode de
linéarisation optimale.***

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte.

Méthode de linéarisation optimale

III.1. Introduction :

Dans le cadre de ce chapitre, nous présentons une solution analytique d'EPB linéarisé pour une solution de polyélectrolyte en présence d'un sel. Notre solution rejoint les deux solutions proposées par théories de D-H [1] et Fuoss et al [2], tout en éliminant la zone de divergence entre les deux solutions par rapport à la solution numérique en utilisant le principe de la méthode de linéarisation optimale (OLM) [3–6]. L'étude des solutions fortement chargées révèle trois zones ; une zone très proche du polyion, où le potentiel développé est très fort, une seconde loin du polyion, où le potentiel est faible et une région intermédiaire, où le potentiel est modéré.

III.2. Méthodes de résolution :

Comme exemple, nous avons choisi la molécule d'ADN plongée dans un milieu d'électrolyte 1-1. Ce choix simule en quelque sorte le comportement de cette molécule très importante en biologie.

A un niveau simplifié, l'ADN peut être considéré en première approximation comme étant un cylindre rigide chargé infiniment long, de rayon a_c portant une charge surfacique ν . Par exemple, sa longueur de persistance étant d'environ 50 nm.

Le potentiel électrique Φ dans ce contexte est déterminé pour un polyion cylindrique de rayon a_c et une charge surfacique ν . L'impact du sel ajouté est également pris en compte en considérant un électrolyte monovalent.

L'équation de PB concernant un polyélectrolyte de forme cylindrique dans une solution d'électrolyte 1-1 est donnée par :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \sinh\Phi \quad (\text{III.1})$$

Où $\Phi = e\psi/k_B T$; e est la charge élémentaire, ψ est le potentiel électrostatique, $k_B T$ est l'énergie thermique et $x = kr$ avec $1/k$ est la longueur de Debye et r coordonnée polaire. Cette équation doit satisfaire les conditions limites suivantes :

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

$$\begin{cases} \left. \frac{d\Phi}{dx} \right|_{x=\kappa a_c} = \frac{-2\nu}{\kappa a_c} \\ \Phi(x \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Pour la molécule d'ADN dans l'eau, on peut considérer $\nu = 5$, $a_c = 10 \text{ \AA}$ et $\frac{1}{k} = 100 \text{ \AA}$ (cette longueur de l'écran correspond à une concentration en sel égale à 1.08 mM) [7–9].

L'objectif principal de notre travail est de proposer une résolution analytique optimale de l'équation de Poisson-Boltzmann (EPB) linéarisée pour les solutions de polyélectrolytes additionnées de sel [3, 5, 10]. En fait, au lieu de remplacer $\sinh\Phi$ par Φ comme dans le cas de la linéarisation de Debye, ou par $(\exp \Phi)/2$ comme dans le cas de Fuoss et al. Nous le remplaçons par $k_{op}\Phi$; k_{op} étant une constante optimale calculée par une méthode d'optimisation proposée pour la première fois pour résoudre certaines équations différentielles non linéaires [3–5].

III.2.1. Résolution numérique :

Nous débutons notre démarche par la résolution numérique de l'équation (III.1) en employant la méthode de Runge-Kutta, afin de satisfaire aux conditions limites stipulées par (III.2). Les résultats issus de cette résolution serviront de référence pour la comparaison avec les résultats obtenus par notre méthode analytique proposée.

En suivant une approche traditionnelle basée sur la méthode d'essai/erreur, nous ajustons la valeur du potentiel à la surface jusqu'à ce que la condition à l'infini, définie par l'équation (III.2), soit respectée. Le potentiel électrique Φ calculé par la méthode de Runge-Kutta (4ème ordre), en fonction de x pour $\nu = 5$, $a_c = 10 \text{ \AA}$ et $\frac{1}{k} = 100 \text{ \AA}$, est illustré dans la figure (III.1).

Dans le cas de faibles potentiels, une approximation de Debye-Hückel peut être utilisée ; le terme $\sinh\Phi$ dans l'équation de l'équilibre électrostatique donnée par (III.1) peut être développé en série de Taylor. Étant donné que le potentiel développé par le macroion loin de la surface est relativement faible, nous pouvons arrêter le développement au premier ordre, et l'équation de l'équilibre électrostatique devient une équation différentielle linéaire, pour laquelle une solution analytique simple est disponible, comme suit :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \Phi \quad (\text{III.3})$$

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

La solution à cette équation est exprimée comme suit :

$$\Phi_{DH} = Cst. K_0(x) \quad (III.4)$$

Où $K_0(x)$ représente la fonction de Bessel du second type. En appliquant les conditions limites stipulées par l'équation (III.2), nous obtenons :

$$\Phi_{DH} = 10,14. K_0(x) \quad (III.5)$$

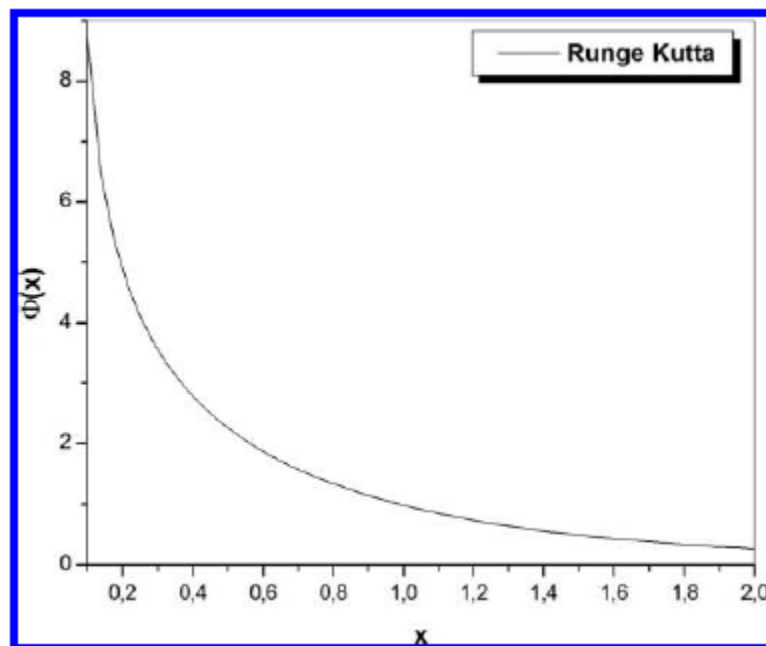


Figure (III.1) : Potentiel électrique Φ calculé par la méthode de Range-Kutta (4^{ème} ordre) en fonction de x pour $\nu = 5$, $a_c = 10\text{\AA}$ et $\frac{1}{k} = 100\text{\AA}$.

Le résultat de cette solution est représenté en même temps avec celle obtenue numériquement sur la figure (III.2). Comme le montre cette figure, les deux solutions sont en bon accord, loin du polyion où l'approximation du potentiel faible peut-être confirmée. Les deux courbes finissent par se superposer à une distance seuil. Cette distance est estimée pour la macromolécule d'ADN considérée dans cette étude à $x = 0,75$. De cette distance au voisinage immédiat du polyion où le potentiel est suffisamment important (charge de surface élevée $\nu=5$),

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte.

Méthode de linéarisation optimale

ces courbes montrent clairement un écart qui augmente continuellement jusqu'à atteindre un maximum à la surface du polyion. Le modèle D-H sous-estime les valeurs du potentiel électrique, en particulier à courte distance du polyion.

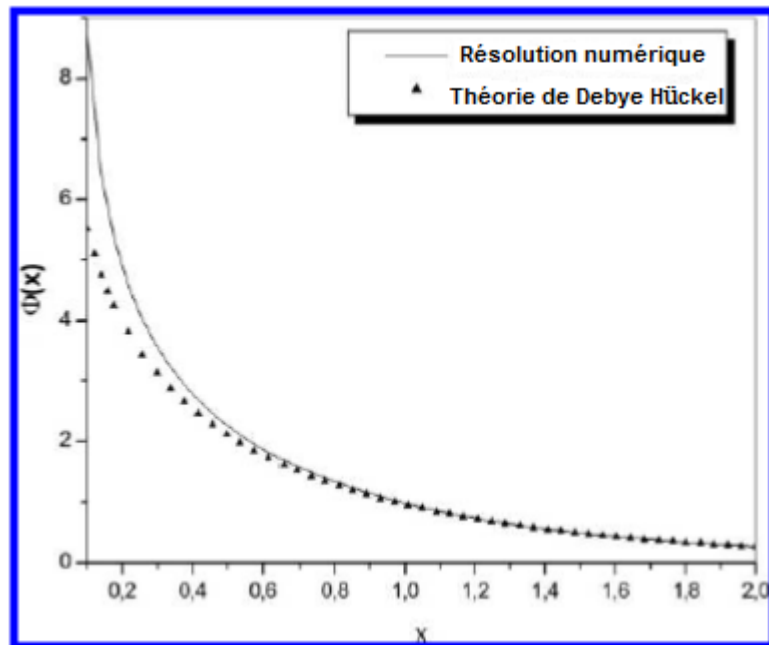


Figure (III.2) : Solution D-H de l'EPB comparée à la solution numérique.

III.2.2. Résolution de Fuoss, Katchalsky et Lifson :

Aux environs immédiats du polyion, le potentiel électrostatique est très élevé ; on peut donc considérer que $(\exp - \Phi) = 0$ ou même $\sinh \Phi = (\exp \Phi) / 2$. Supposons que $(\exp - \Phi) = 0$ ce qui permet de confirmer que cette région est dépourvue de coions ; cette approximation est tout à fait valable, puisque dans cette région le polyion exerce une forte répulsion sur les coions. L'équation (III.1) est alors remplacée par :

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{\exp \Phi}{2} \quad (\text{III.6})$$

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

Cette problématique a été menée par Fuoss, Katchalsky et Lifson [2,11] et une solution analytique exacte a été proposée. La résolution de cette équation dans le cas du système considéré dans le contexte de ce travail donne :

$$\Phi_{exp} = \ln \left[\frac{1}{x^2} \left(1 + \tan \left(\frac{1}{2} \sqrt{-4 + C_1} (\ln(x) - C_2) \right)^2 \right) (-4 + C_2) \right] \quad (\text{III.7})$$

Où les deux constantes d'intégration calculées à l'aide des conditions aux limites (équation (III.2)) sont égales à : $C_1 = 5,546$ et $C_2 = 10,131$.

Dans la figure (III.3) ; la solution du modèle théorique de Fuoss et al, est représentée avec celle obtenue numériquement. Nous notons un bon accord entre la solution numérique et la solution analytique sur un intervalle de $(0, 1) = 8,8$ et $(0, 307) = 3,5$. Au-delà de $x = 0,307$, la précision relative devient supérieure à 0,1% et la solution analytique diverge. Comme mentionné ci-dessus, de nombreux travaux étudiant les polyélectrolytes en solution électrolytique, à travers la résolution de l'EPB, ont proposé des solutions analytiques basées sur le principe des deux dernières théories [10].

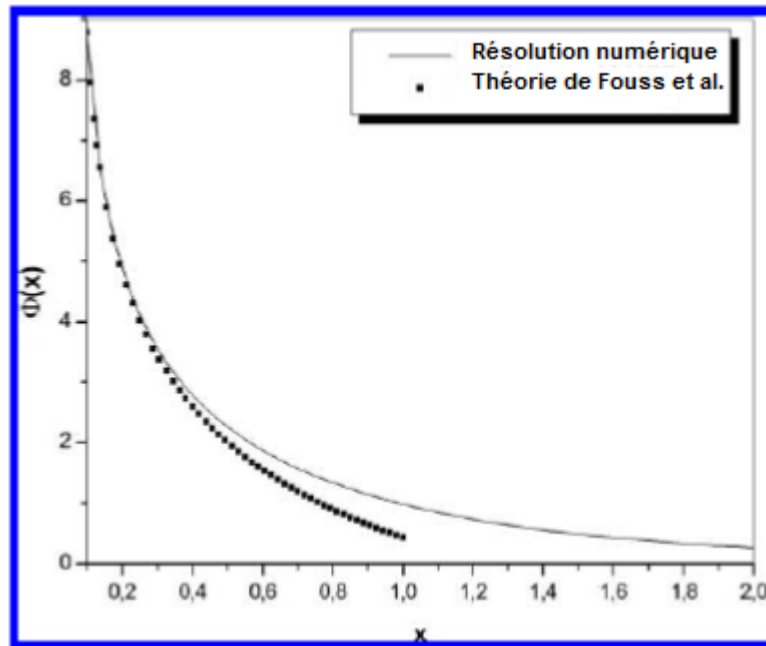


Figure (III.3) : Fuoss et al. Solution de l'EPB par rapport au numérique.

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte.

Méthode de linéarisation optimale

L'approche directe de la combinaison des deux solutions, comme celle adoptée par Philip et Wooding [10], est l'une des méthodes suggérées. Cependant, cette approche présente une limitation notable : l'intervalle couvrant le point de jonction entre les deux solutions crée une zone de divergence, comme illustré dans la figure (III.3). Dans nos calculs, cette zone est clairement identifiée lorsque $0.307 < x < 0.75$.

III.2.3. La méthode de linéarisation optimale :

Notre contribution principale réside dans la proposition d'une solution analytique simple pour l'équation de Poisson-Boltzmann (EPB). Cette solution est conçue pour remplacer les solutions proposées par les théories de Debye-Hückel (D-H) et de Fuoss et al. Lorsque ces dernières divergent. Notre approche consiste à utiliser la méthode de linéarisation optimale (OLM) pour obtenir une solution continue qui succède aux deux autres solutions dans la zone de divergence.

Notre apport principal réside dans la proposition d'une solution analytique précise et rigoureuse pour l'équation de Poisson-Boltzmann (EPB). Cette solution, fruit de notre travail, vise à remplacer les approches classiques telles que les théories de Debye-Hückel (D-H) et celles de Fuoss et al. Lorsque celles-ci présentent des divergences. Notre méthode repose alors sur l'utilisation de la méthode de linéarisation optimale (OLM), permettant ainsi d'obtenir une solution fluide et continue qui se substitue harmonieusement aux deux autres solutions dans les zones de divergence.

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

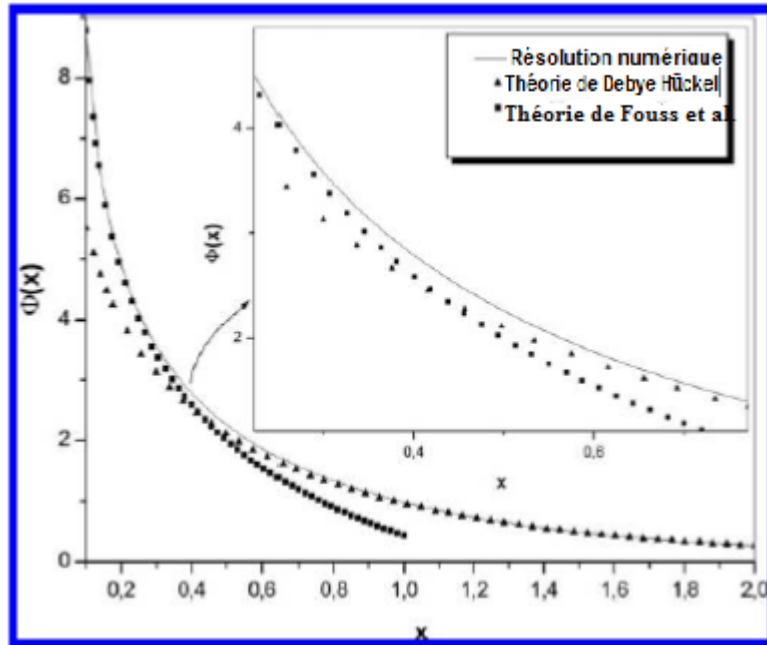


Figure (III.4) : Les trois représentations du potentiel calculé pour les trois résolutions de Fuoss et al. - D-H - solution numérique de Range-Kutta. Le zoom montre la zone de divergence.

Cette méthode est souvent utilisée pour étudier certains processus physiques non linéaires. L'OLM a été décrite en détail ailleurs [3-5]. Seul un bref résumé sera donné ici. Le but de cette méthode est de calculer un coefficient K_{OP} permettant d'approximer la fonction non linéaire $\sinh\Phi$ par la droite $(K_{OP} \cdot \Phi)$ sur un intervalle bien défini $[\Phi_1; \Phi_2]$. Le coefficient optimal K_{OP} est obtenu en minimisant la fonction $I(K)$ définie comme :

$$I(K) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} (K \cdot \Phi - \sinh\Phi)^2 d\Phi \quad (III.8)$$

Le minimum de la fonction $I(K)$ est calculé par :

$$\left. \frac{dI(K)}{dK} \right|_{K=K_{Op}} = 0 \quad (III.9)$$

Qui donnent :

$$K_{Op} = \frac{\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi \cdot \sinh\Phi d\Phi}{\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi^2 d\Phi} \quad (III.10)$$

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

Les bornes d'intégration jouent un rôle important dans la résolution de nos équations, leur choix a donc une grande influence sur la solution. En effet, plus l'intervalle est petit, plus l'approximation est meilleure. Au-dessous de la valeur de $\Phi = 1$ et au-dessus de $\Phi = 3.5$, les approximations respectives de D-H et de Fuoss sont satisfaisantes. Par conséquent, l'intervalle $[\Phi_1; \Phi_2] = [1 ; 3.5]$ est choisi pour appliquer notre approximation. Dans ce cas, nous avons deux coefficients optimaux à déterminer car la fonction $\sinh\Phi$ sera approchée par $K_{op1}\Phi + K_{op2}$. Les coefficients optimaux K_{op1} et K_{op2} sont obtenus en minimisant le fonctionnel $I(K)$ suivant :

$$I(K) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} ((K_{op1} \cdot \Phi + K_{op2}) - \sinh\Phi)^2 d\Phi \quad (\text{III.11})$$

$$\left. \frac{dI(K)}{dK} \right|_{K=K_{op1}, K_{op2}} = 0 \quad (\text{III.12})$$

Les deux coefficients optimaux sont obtenus en résolvant le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} K_{op1} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi^2 d\Phi + K_{op2} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi d\Phi - \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi \cdot \sinh \Phi d\Phi = 0 \\ K_{op1} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi d\Phi + K_{op2} (\Phi_2 - \Phi_1) - \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \sinh \Phi d\Phi = 0 \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

Pour l'intervalle $[\Phi_1, \Phi_2] = [1 ; 3.5]$, l'équation différentielle à résoudre devient sous sa forme linéarisée :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = K_{op1} \cdot \Phi + K_{op2} \quad (\text{III.14})$$

Où $K_{op1} = 5.589$ et $K_{op2} = -6.563$. Cette équation admet la solution suivante :

$$\Phi_{OLM} = C_1 \cdot K_0(\sqrt{K_{op1}} \cdot x) + C_2 \cdot I_0(\sqrt{K_{op1}} \cdot x) - \frac{K_{op2}}{K_{op1}} \quad (\text{III.15})$$

Utilisation des conditions aux limites :

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

$$\begin{cases} \Phi_{exp}(0.307) = 3.5 \\ \frac{d\Phi_{exp}(0.307)}{dx} = -9.39 \end{cases} \quad (III.16)$$

La solution devient :

$$\Phi_{OLM} = 3.93.K_0(2.364.x) - 0.146.I_0(2.364.x) + 1.174 \quad (III.17)$$

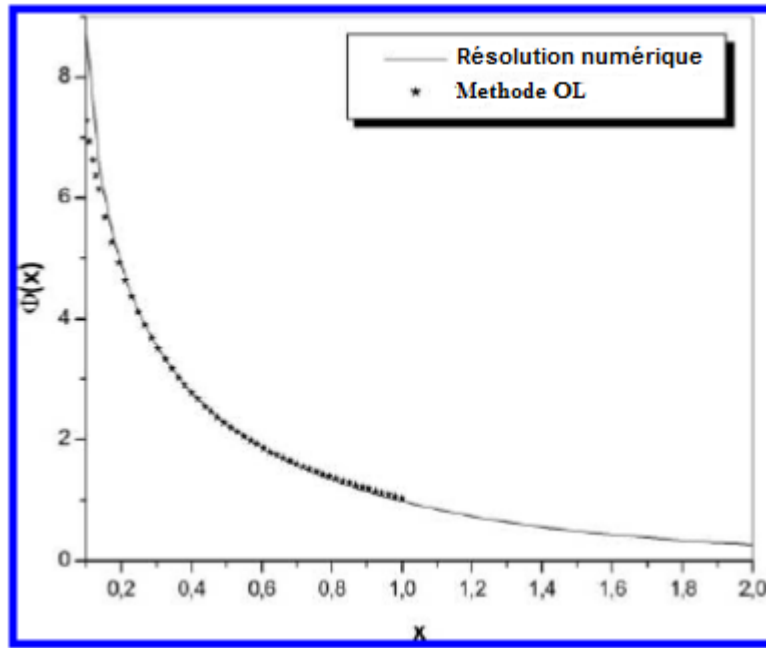


Figure (III.5) : Potentiel Φ pour les deux résolutions OLM et Rung- Kutta.

La figure (III.5) montre un bon accord de la solution OLM avec la solution numérique sur l'intervalle choisi du potentiel $[1, 3.5]$, qui peut être limité à $[1.391, 3.5]$, comme déjà mentionné par plusieurs auteurs ; l'approximation D-H peut atteindre un potentiel légèrement supérieur à 1, comme le montre la figure (III.2). Cette zone contient différents types d'ions ; en même temps que les conterions, cette couche prend en compte les effets de sel. Sur le reste de l'intervalle d'investigation, l'approximation D-H est valide. Les conditions aux limites au point de connexion choisi sont :

$$\begin{cases} \Phi_{OLM}(0.75) = 1.391 \\ \Phi(x \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (III.18)$$

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

La solution D-H devient avec les nouvelles conditions aux limites :

$$\Phi_{DH} = 2.278. K_0(x) \quad (III.19)$$

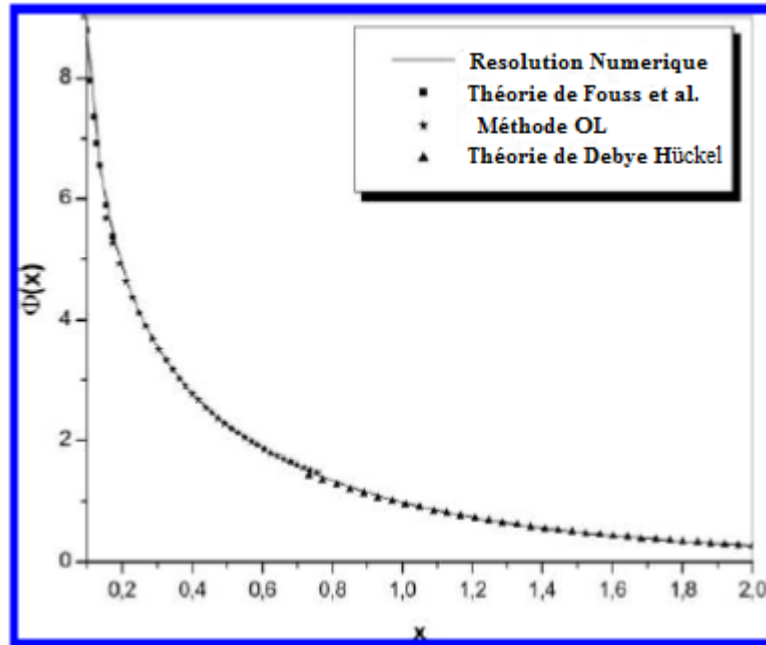


Figure (III.6) : Combinaison des trois solutions du EPB, chacune dans son intervalle de validité, avec la solution numérique.

Le tracé de cette solution par rapport à celui de la solution numérique sur l'intervalle $[0.7 ; 2]$ est donné sur la figure (III.6). Sur l'intervalle considéré, la concordance des deux solutions ; numérique et D-H est clairement indiquée. Enfin, pour récapituler, nous rapportons les solutions de Fuoss et al, la méthode OLM et de D-H dans leur domaine de validité, ainsi que la solution numérique sur l'intervalle d'investigation représenté sur la figure (III.6). Les trois solutions montrent un très bon accord avec celui de l'équation sous sa forme complète. Aucune divergence de continuité n'a été observée entre les trois solutions et par conséquent le choix de l'OLM en tant que solution pour prendre en compte la présence de sel dans la zone de divergence entre les modèles D-H et Fuoss et al, est valide. Les expressions des trois solutions représentées par la figure (III.6), sont finalement regroupées chacune dans son intervalle de validité :

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

$$0.1 < x < 0.307$$

$$\Phi_{exp}(x) = \ln \left[\frac{1}{x^2} \left(1 + \tan(0.621641(\ln(x) + 10.131158))^2 \right) 1.545752 \right] \quad (III.20)$$

$$0.307 < x < 0.75$$

$$\Phi_{MLO}(x) = 3.930.K_0(2.364x) - 0.146.I_0(2.364x) + 1.17435 \quad (III.21)$$

$$0.75 < x < 5$$

$$\Phi_{DH}(x) = 2.278.K_0(x) \quad (III.22)$$

III.3. Conclusion :

La résolution de l'EPB pour un polyion isolé sur tout l'intervalle de variation du potentiel électrique pose problème lorsque l'approximation de Debye-Hückel n'est plus appropriée. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations. La méthode utilisée dans ce travail nous a permis de compléter la plage de variation du potentiel électrique pour des valeurs plutôt élevées omises dans la résolution suggérée par Philip et Wooding [10]. Pour de meilleurs résultats, la subdivision de l'intervalle de variation du potentiel en trois zones s'impose. La première zone, très proche du polyion, est dépourvue de coions. En conséquence, la concentration en contreions près de la chaîne est élevée. Le second domaine où les hypothèses de Debye-Hückel concernant la linéarisation de l'EPB ne sont plus justifiées, il a été impératif d'optimiser la linéarisation de l'équation afin de simuler correctement la solution exacte. Enfin, un troisième domaine relatif aux faibles valeurs de potentiel utilisé souvent comme approximation par plusieurs chercheurs est adopté en linéarisant l'EPB. En effet, dans cette zone cette approximation est parfaitement justifiée.

Il est à noter que pour des potentiels inférieurs à $\Phi = 3.5$, seules deux zones pourront être considérées ; le premier, voisin du polyion, sera décrit de manière appropriée par l'approximation OLM. Le deuxième domaine concerne les distances assez loin du polyion et l'approximation de Debye-Hückel est utilisée. Ceci représente une fois de plus un avantage de cette méthode.

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte. Méthode de linéarisation optimale

Les résultats obtenus avec la méthode de linéarisation optimale peuvent être utilisés dans le calcul des propriétés thermodynamiques, tels que la pression osmotique des solutions de polyélectrolytes dans un large intervalle de charge du polyion, pour lesquels l'approximation de Debye-Hückel est en défaut. Une étude des propriétés thermodynamiques de solutions de polyélectrolytes fortement chargées à l'aide des résultats de ce travail pourra donc facilement entamée.

Chapitre III : Résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann pour un polyion cylindrique immergé dans une solution d'électrolyte.

Méthode de linéarisation optimale

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P. Debye and E. Hückel, 24, 185 (1923) *Physik. Zeitschr.*
2. R. Fuoss, A. Katchalsky and S. Lifson, 37, 579 (1951). *Proc. Natl. Acad. Sci.*
3. A. Jordan, M. Benmouna, A. Borucki and F. Bouayad, *Appl.* 1, 263-267 (1986).
Revue Phys.
4. E. Berdar, A. Jordan, M. Benmouna, *Appl.* 18, 677- 681 (1983). *Revue Phys.*
5. A. Jordan, S. Khaldi, M. Benmouna and A. Borucki, *Appl.* 22, 101-105 (1987).
Revue Phys.
6. B. Vujanovic, 16, 1111-1117 (1972). *Int. J. Heat Mass Transfer* .
7. M. Guéron, G. Weisbuch, 19, 353-382 (1980). *Biopolymers*.
8. R. C. Harris, A. H. Boschitsch and M. O. Fenley, 140, 075102 (2014). *J. Chem. Phys.*
9. Chevallier C., (2009) *PhD thesis*, Pierre and Marie Curie University, Paris VI.
10. J. R. Philip and A. J. Wooding, 52, 953-959 (1970). *J. Chem. Phys.*
11. S. Lifson and A. Katchalsky, 13, 43 (1954). *J. Polymer Sci.*

Conclusion Générale et Perspectives

CONCLUSION GENERALE

Les multitudes tentatives de résolution de l'équation de Poisson Boltzmann par divers chercheurs et dans divers domaines marquent bien l'importance de cette équation et sa résolution. En effet cette équation dédiée en premier lieu à l'étude des propriétés des solutions électrolytiques, attira l'attention de plusieurs chercheurs s'intéressant aux systèmes chargés, comme particulièrement les solutions colloïdales et polyélectrolytique. Son élégance provient essentiellement de sa simplicité de mise en œuvre pour le calcul du potentiel électrostatique créé par une particule chargée. En général, sa résolution numérique ne pose pratiquement aucun problème, mais sa résolution analytique tant recherchée pour l'étude des divers systèmes pour divers domaines pose problème, surtout pour le calcul du potentiel d'une particule fortement chargée, où la fameuse approximation de Debye n'est plus valable.

Plusieurs chercheurs ont proposé des solutions spécifiques pour certains systèmes donnés pour les trois formes des particules, plan, sphères et cylindres. Les différentes méthodes proposées pour résoudre cette équation analytiquement sont spécifiques pour chaque système étudié, sans pour autant se placer dans le contexte général d'une résolution analytique simple. Jusqu'à présent, aucune résolution mathématique analytique complète et générale de cette équation non linéaire à notre connaissance n'a vu le jour, comme celle proposée par Katchalsky et ses collaborateurs dans le cas d'une solution de polyélectrolyte sans sel ajouté.

Les diverses résolutions analytiques proposées de cette équation dans la littérature sont généralement toutes basées sur quelque artéfacts et approximations qui permettent de contourner la difficulté majeure de la non linéarité de cette équation, comme celle de Tuinier [1] qui propose la résolution de cette équation pour une solution de polyélectrolyte avec un sel 1-1 ajouté pour les trois formes plane, sphérique et cylindrique. Cette résolution se base sur une remarque qui utilise une transformation permettant de passer de la forme plane, où la résolution de l'équation de l'EPB est simple aux deux autres formes sphérique et cylindrique.

D'autres tentatives de résolutions analytiques ont été publiées, comme celles de M. Oyanader, P. Arce [2], de M. Bathe, and all [3], de B. M. McCoy and all [4], de M. K. Gilson and all [5] et de K. A. Sharp and B. Honig [6].

Conclusion générale

La méthode de résolution proposée dans ce travail a été appliquée intentionnellement pour le cas d'une solution d'ADN avec un sel 1-1 ajouté pour deux raisons : la première est due à son importance biologique et deuxièmement pour le fort potentiel créé par cette macromolécule qui complique la résolution de l'équation de PB qui régit cette solution vue, sa forte non linéarité. Cette dernière nous a obligée de considérer trois domaines concernant le potentiel créé par cette macromolécule (fort, moyen et faible). Nous n'avons pas raté l'opportunité d'une résolution analytique proposée par Katchalsky et al. Pour le domaine des forts potentiels, où la solution est considérée sans sel ajouté, puisque la forte charge de la macromolécule repousse tous contreions de même signe. C'est pour les moyens potentiels que cette méthode est intéressante. Là aussi, nous n'avons fait qu'étendre la résolution de Debye pour un *Kopp* qui approche au mieux la solution exacte de notre équation dans le dit intervalle.

Pour des potentiels plus modérés, il serait intéressant de ne proposer que deux domaines, moyen et faible potentiel, où les deux linéarisations peuvent aisément être appliquées, celles optimale et de Debye. Ce travail rentrera dans le cadre d'un prochain travail concernant l'application de cette méthode pour des systèmes où le potentiel est modéré.

D'autre part, il serait intéressant d'étudier la validité de cette méthode pour différents rayons de courbures du macroion. La concentration en sel en est un autre paramètre à prendre en compte. Toute cette étude rentrera dans le cadre d'un autre travail qui sera traité prochainement. Les deux autres formes sphériques et planes seront aussi étudiées dans le cadre de cette approximation pour diverses charges du macroion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. Tuinier, 258, 45-49 (2003) J. Colloid Interface Sci.
2. M. Oyanader, P. Arce, 284, 315-322 J. Colloid Interface Sci.
3. M. Bathe, A. J. Grodzinsky, B. Tidor, G. C. Rutledge, 121, 7557 (2004) J. Chem.Phys.
4. B. M. McCoy, C. A. Tracy, T. T. Wu, 18, 1058 (1977), J Math. Phys.
5. M. K. Gilson, K. A. Sharp and B. Honig, 9, 327 (1987) J. Comp. Chem.
6. M. K. Gilson and all et de K. A. Sharp and B. Honig, 94, 7684 (1990) J. Phys. Chem.

Les Annexes

Analytical Resolution of the Poisson Boltzmann Equation for a cylindrical polyion immersed in an electrolyte solution: Using the Optimal Linearization Method.

Leila Djebbara, Mohammed Habchi, and Abdalhak Boussaid

Abstract: By using the Optimal Linearization method, the potential of the electrical double layer created by a cylindrical polyion highly charged immersed in electrolyte reservoir, which is represented by the so-called Poisson-Boltzmann Equation (PBE), has been solved analytically under general potential conditions. For this system, three regions must be considered. The first one is in the near neighborhood of the polyion and it is deprived of coions because the repulsion phenomenon between the polyion and the coions; as proposed by Fuoss et al. For the second region, where the potential is little less loudly, we propose an Optimal Linearization Method (OLM) to solving the PBE. The last region where the potential is sufficiently low, the approximation of Debye Hückel (D-H) is adopted. This method allowed us to overcome some shortcomings in the analytical calculation of the electrostatic potential created by a polyion in an electrolyte solution.

PACS No.: 02.60.Lj, 02.60.Cb, 31.15.-p, 78.30.cd

Key words: polyelectrolyte solution, electrostatic potential, Poisson-Boltzmann equation, .

1. Introduction

Unlike neutral polymers, some characteristic properties of polyelectrolytes in solution remain incomprehensible despite the important number of theoretical and experimental research. There are still several areas of shadows in the fundamental aspects of behavior of these systems. All of physicochemical properties of polyelectrolyte solutions are closely linked to the electrostatic interactions between the different types of charges present in the solution. Impressive phenomena such as the condensation of counterions around polyions, the electrostatic correlation between screening counterions, the coupling phenomena between ions, etc. are simultaneous present and they can't be studied separately. They make the theoretical study of polyelectrolyte solution very difficult. The solving of the nonlinear Poisson Boltzmann Equation (PBE) is one of the most useful methods to study the electrostatic effects in these solutions.

Although this equation derives from the average field theory which does not take into account some details such as the ion-ion interactions, it does not cease to be used so far in the majority of works about the calculations of the electrostatic potential of ionic solutions. The PBE has been also tested for some real models and systems using interesting simulation methods,

such as the Monte Carlo method or Molecular Dynamics [6–8]. An important number of results have been achieved thanks to theories and software developed by the researchers using different approximations to solve this equation [1, 5, 9–29].

The solving of the PBE in its complete non-linear form using numerical simulations, such as Monte Carlo or molecular dynamics, requires a very long computation time, even if the sought analytical solution is simple, whereas its resolution in linearized form costs much less time. For this reason researchers proposed different analytical resolution methods on the basis of some approximations of linearization such as Debye-Hückel [5], Fuoss et al. [1], Philip and Wooding [9], Tracy and Widom [10] and Tuinier [11].

Debye and Hückel [5] are the first to develop the PBE by giving an explicit calculation of free energy for a single ion system. For some experimental conditions the equation can be linearized to calculate several thermodynamic quantities. This theory is applicable for the case of polyelectrolytes but unfortunately for borderline cases only. In order to study polyelectrolyte solutions without added salt, Fuoss et al. [1, 12] used an extension of the PB theory. An exact solution has been provided to solve this equation without the use of the D-H approximation. In this case, the macromolecule is assimilated to a filament of known thickness with charges evenly distributed on the surface. The problem is solved by introducing a dimensionless measure of the charge density. To take into account the added salt effects, others methods deriving or combining the two last methods have been published [9, 10].

In the framework of this paper, we present an analytical solution of the linearized PBE for a polyelectrolyte solution with added salt. Our solution joins the two solutions proposed by the D-H and Fuoss et al. theories and eliminates the divergence zone. Compared to the numerical solution, the Optimal Linearization Method (OLM) [2–4] show a good agreement. The

L. Djebbara and A. Boussaid. Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Université Abou Bekr belkaïd, BP 119, Tlemcen 13000, Algérie.

M. Habchi.¹ École Supérieure en Sciences Appliquées, BP 165RP, 13000 Tlemcen, Algérie.
Laboratoire de Physique Théorique, Université Abou Bekr belkaïd, BP 119, Tlemcen 13000, Algérie.

¹ Corresponding author (e-mail: habchi2001@yahoo.fr).

2

study of the highly charged solutions reveals three zones; an area very close to the polyion where the developed potential is very strong, a second far from the polyion, where the potential is weak and an intermediate region where the potential is also intermediate between the two last potential values.

The present paper is organized as follows: in the next section, a brief description of solving methods is given, inter alia the method in title, the OLM calculation. The results and their discussions are also presented together with the solving methods in the same section. Finally in the third section, conclusions are drawn.

2. Resolution Methods, Results and Discussions

In order to study the distribution effects of counterions and coions around the polyion separately of those of the polyion-polyion interactions, we consider a sufficiently dilute solution of polyelectrolyte. The electric potential is calculated for a cylindrical polyion of radius r and a surface charge ν . The effect of the added salt is also taken into account. This system can model the DNA molecule or another biological molecule such as the tobacco mosaic virus. By its biological importance, the polyion considered in the framework of this paper, is a molecule of DNA.

The PBE about a polyelectrolyte in an electrolyte solution [11] is given by:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \sinh \Phi \quad (1)$$

where $e\Phi = K_B T$; e is the elementary charge, Φ is the electrostatic potential, $K_B T$ is the thermal energy and $x = \kappa r$ with $1/\kappa$ is the Debye length and r the polar coordinate. This equation must satisfy the following boundary conditions:

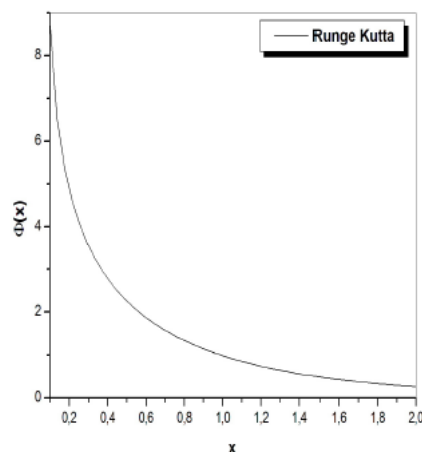
$$\begin{cases} \frac{d\Phi}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{-2\nu}{\kappa a} \\ \Phi(x \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

For the DNA molecule, we can consider $\nu = 5$, $a = 10\text{\AA}$ and $1/\kappa = 100\text{\AA}$ (This screen length corresponds to a salt concentration equal to 1.08mM [30–32]).

An important amount of works have been undertaken to find an analytical solution to the PBE for polyelectrolyte solutions. Among these works we can cite those of Fuoss et al. [1]. These authors propose an exact solution to this equation for the case of a cylindrical polyion without added salt, surrounded only by its counterions. This procedure was then taken up by Philip and Wooding [9] to study the case of solutions with added salt; they subdivide the investigation interval into two areas. The first close to the polyion and the used solution is that of Fuoss et al. In this zone, only the counterions surround the polyion; it is a comparable situation to that without added salt. In the second zone, the D-H approximation is used; because simply, far from the polyion the potential becomes weak.

On the other hand, Tracy and Widom [10] examine the repercussions of the polyelectrolytes theory in the Poisson Boltzmann approximation by using exact results from the completely

Fig. 1. Runge-Kutta Solution of the PBE.



integrable system of the Painlevé/Toda type, but the expressions obtained are not easy to manipulate. Noting that, by approaching more and more to any geometrical form; cylindrical, spherical or other, their surfaces might be thought of as flat plate, Tuinier [11] proposes an analytical solution to the Poisson-Boltzmann equation where expressions relating to spherical and cylindrical symmetries involve adjustment constants.

Another strategy of resolution of the PBE was proposed by Oyanader and Arce [13] made it possible to develop a simple computation predictor corrector to reach predictions more and more precise of the electrostatic potentials profiles. For this purpose, they introduced a correction function denoted by f_{AO} contrary to the length of Debye κ (noted in their work λ). This recursive function of the electric potential allows the improvement of the Debye-Hückel approximation.

The main objective of this paper is to propose an optimal analytical resolution of the linearized PBE for polyelectrolyte solutions with added salt [2, 9, 33]. In fact, instead of replacing the $\sinh \Phi$ by Φ or by $\frac{\exp \Phi}{2}$ as in D-H and Fuoss et al. theories, respectively, we replace it with $K_{op} \cdot \Phi$. K_{op} being an optimal constant to approximate in the best way the $K_{op} \cdot \Phi$ to the $\sinh \Phi$ function.

2.1. Numerical resolution

The use of the Runge-Kutta method allows solving numerically the PBE (equation 1) satisfying the boundary conditions. On the basis of the traditional trial/error methodology, the value of the potential at the surface is changed until the infinite condition given by equation 2 is satisfied. This solution is displayed in figure 1.

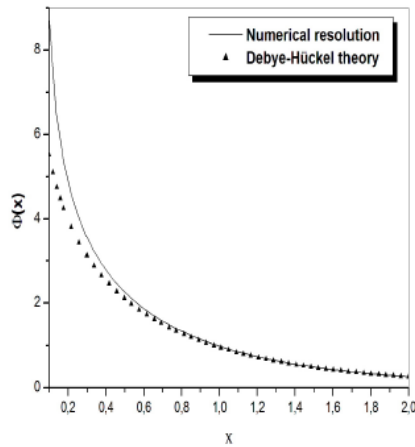
2.2. Debye Hückel approximation

In the case of low potentials, we can use the D-H approximation; the $\sinh \Phi$ term in the PBE given in equation (1) can

L. Djebbara, M. Habchi, A. Boussaid

3

Fig. 2. D-H solution of the PBE compared to the numerical one.



be developed in Taylor series. Since the polyelectrolyte solutions are slightly charged far from the surface of the polyion, one can stop the development at the first order and the PBE becomes a linear differential equation, which has a simple analytical solution and given by:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \Phi \quad (3)$$

The solution of this equation is given by:

$$\Phi_{DH} = C_{st}.K_0(x) \quad (4)$$

where $K_0(x)$ is the Bessel function of the second kind. By using the boundary conditions given by equation (2), we obtain:

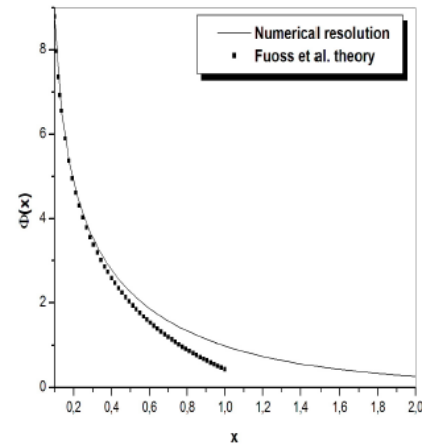
$$\Phi_{DH} = 10, 14.K_0(x) \quad (5)$$

In Figure 2, the D-H model solution is represented together with that obtained numerically. As shown in this figure, the two solutions are in good agreement, but this is verified only by moving away from the polyion surface. The two curves end up superimposed from a threshold distance. This zone is a part of the diffuse layer [34] towards low potentials, it contains all types of ions; coions together with counterions. The threshold distance for the considered DNA is estimated at $x = 0.75$. From this distance to the immediate neighbourhood of the polyion where the potential is strong enough (high surface charge $\nu = 5$), these curves show clearly a discrepancy that continuously increase until reaching a maximum at the surface of the polyion. The D-H model underestimates the electric potential values, especially at short range of the polyion.

2.3. Fuoss, Katchalsky, and Lifson theory

In the immediate neighbourhood of the polyion the electrostatic potential is very high, therefore, we can consider that $\exp -\Phi = 0$ or even $\sinh \Phi = \frac{\exp \Phi}{2}$. Suppose that $\exp -\Phi =$

Fig. 3. Fuoss et al. solution of the PBE compared to the numerical one.



0 in this region is equivalent to saying that it is deprived of coions; this approximation is quite valid since in this region the polyion exerts a strong repulsion on the coions. This zone is known by the Stern layer [34, 37] in the different models, in particular in the Gouy-Chapman double layer model [34–36] and in the Graham model for the high charged solutions [38]. For the latter model, this layer comprises an inner layer of Helmholtz which comprises specifically adsorbed ions. The equation (1) is then replaced by:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{\exp \Phi}{2} \quad (6)$$

This problematic was conducted by Fuoss, Katchalsky and Lifson [1] and an exact analytical solution was given. The resolution of this equation in the case of the system considered in the context of this paper gives:

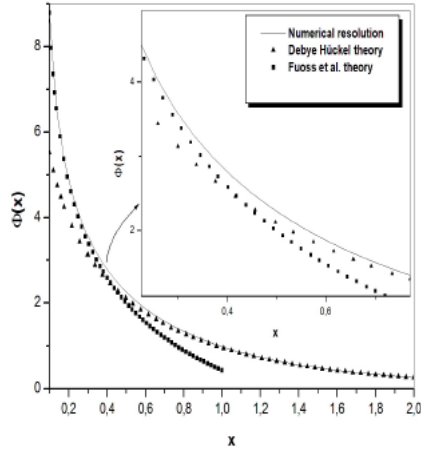
$$\Phi_F = \ln\left(\frac{1}{x^2} \left(1 + \tan\left(\frac{1}{2}\sqrt{-4 + C_1}(\ln(x) - C_2)\right)^2\right) (-4 + C_2)\right) \quad (7)$$

where the two constants of integration calculated using the boundary conditions (equation (2)), are equal to: $C_1 = 5.546$ and $C_2 = -10.131$.

In figure 3, the Fuoss et al. theory model solution is represented together with that obtained numerically. We note a good agreement between the numerical solution and the analytical one on an interval of $\Phi(0.1) = 8.8$ and $\Phi(0.307) = 3.5$. Beyond of $x = 0.307$, the relative precision becomes greater than 0.1% and the analytical solution diverges. As mentioned above, many works studying polyelectrolytes in electrolyte solution, through the resolution of the PBE, proposed analytical solutions based on the principle of the two last theories. The direct combination of the two solutions, as used in Philip and Wooding work's [9], is one of the proposed solutions, but the

4

Fig. 4. Fuoss et al. and D-H solutions together with the numerical solution. The zoom shows the divergence zone.



interval encompassing the point of connection between the two solutions defines a zone of divergence (see figure 3). This zone is identified in our calculations by $0.307 < x < 0.75$.

2.4. The Optimal Linearization Method

Our main contribution is to propose a simple analytical solution of the PBE. This solution will replace the proposed solutions by the D-H and Fuoss et al. theories, when they diverge. The proposed solution will take the succession of the two other solutions in the divergence zone. For this we use the Optimal Linearization Method (OLM). This method is often used to study some nonlinear physical processes. The OLM was described in detail elsewhere [2–4]. Only a brief summary will be given here. The aim of this method is to calculating a coefficient K_{op} making it possible to approximate the nonlinear function $\sinh \Phi$ by the line $K_{op} \cdot \Phi$ over a well-defined interval $[\Phi_1, \Phi_2]$. The optimal coefficient K_{op} is obtained by minimizing the functional $I(K)$ defined like:

$$I(K) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} (K \cdot \Phi - \sinh \Phi)^2 d\Phi \quad (8)$$

The minimum of the functional $I(K)$ is calculated by:

$$\frac{dI(K)}{dK} \Big|_{K=K_{op}} = 0 \quad (9)$$

which give:

$$K_{op} = \frac{\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi \cdot \sinh \Phi d\Phi}{\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi^2 d\Phi} \quad (10)$$

The integration terminals play an important part in solving, thus their choice has a great influence on the solution. Indeed,

the smaller the interval the better the approximation. Below the value of $\Phi = 1$ and above $\Phi = 3.5$ the respective approximations of D-H and Fuoss prove satisfactory, therefore the interval $[\Phi_1, \Phi_2] = [1, 3.5]$ is chosen to apply our approximation. In this case we have two optimal coefficients to be determined because the function $\sinh \Phi$ will be approximated by $K_{op1} \cdot \Phi + K_{op2}$.

The optimal coefficients K_{op1} and K_{op2} are obtained by minimizing the following functional $I(K)$:

$$I(K) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} ((K_{op1} \cdot \Phi + K_{op2}) - \sinh \Phi)^2 d\Phi \quad (11)$$

$$\frac{dI(K)}{dK} \Big|_{K=K_{op1}, K_{op2}} = 0 \quad (12)$$

The two optimal coefficients are obtained by solving the following equation system:

$$\begin{cases} K_{op1} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi^2 d\Phi + K_{op2} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi d\Phi - \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi \cdot \sinh \Phi d\Phi = 0 \\ K_{op1} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \Phi d\Phi + K_{op2} (\Phi_2 - \Phi_1) - \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \sinh \Phi d\Phi = 0 \end{cases} \quad (13)$$

For the interval $[\Phi_1, \Phi_2] = [1, 3.5]$, the differential equation to be solved becomes in its linearized form :

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\Phi}{dx} = K_{op1} \cdot \Phi + K_{op2} \quad (14)$$

where $K_{op1} = 5.589$ and $K_{op2} = -6.563$. This equation admits the following solution:

$$\Phi_{OLM} = C_1 \cdot K_0(\sqrt{K_{op1} \cdot x}) + C_2 \cdot I_0(\sqrt{K_{op1} \cdot x}) - \frac{K_{op2}}{K_{op1}} \quad (15)$$

Using the connection point boundary conditions:

$$\begin{cases} \Phi_F(0.307) = 3.5 \\ \frac{d\Phi_F(0.307)}{dx} = -9.39 \end{cases} \quad (16)$$

The solution becomes:

$$\Phi_{OLM} = 3.93 \cdot K_0(2.364 \cdot x) - 0.146 \cdot I_0(2.364 \cdot x) + 1.174 \quad (17)$$

The figure 5 shows a good agreement of the OLM solution with the numerical one all over the chosen interval for the potential variation $[3.5, 1]$, which can be restricted to $[3.5, 1.391]$, as already mentioned by several authors; the D-H approximation can go up to potential little larger than 1, as can be seen in figure 2. This area with the one in which we used the approximation of D-H define the diffuse layer. The two types of ions, coions together with counterions are present. This layer take into account the added salt effect. The boundary conditions at the chosen point of connection are:

$$\begin{cases} \Phi_{OLM}(0.75) = 1.391 \\ \Phi(x \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (18)$$

The D-H solution becomes with the new boundary conditions:

$$\Phi_{DH} = 2.278 \cdot K_0(x) \quad (19)$$

L. Djebbara, M. Habchi, A. Boussaid

5

Fig. 5. OLM solution of the PBE compared to the numerical one.

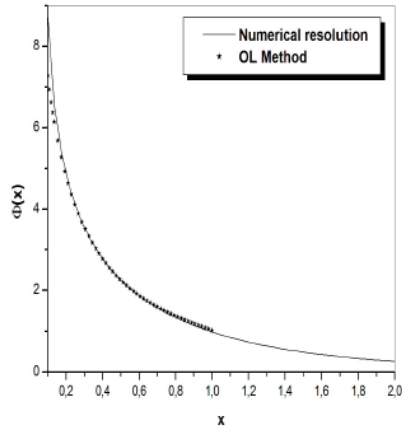


Fig. 6. Combination of the three solutions of the PBE each in its interval of validity together with the numerical solution.

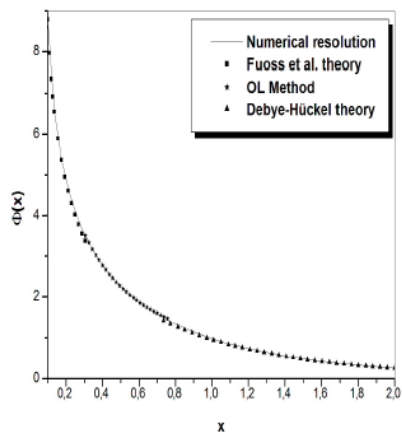
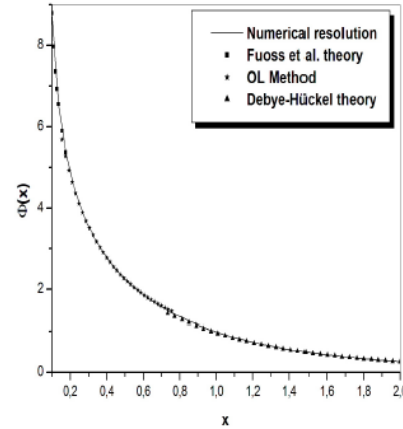


Fig. 7. Combination of the three solutions of the PBE together with the numerical solution. Extended interval for the OLM solution



The plot of this solution compared to that of the numerical solution on the interval $[0.7, 2]$ is given in figure 6. On the considered interval, the concordance of the two solutions; the numerical and D-H is clearly shown. Finally to recap, we report the Fuoss et al., the OLM and the D-H solutions each in its area of validity together with the numerical one all over the investigation interval in figure 6. The three solutions show a very good agreement with that of the equation in its complete form. No discrepancy of continuity was observed between the three solutions and therefore the choice of the OLM as a solution to take into account the presence of salt in the divergence zone between the D-H and the Fuoss et al. models is valid. The expressions of the three solutions represented by figure 6 are finally grouped together each in its interval of validity:

$$0.1 < x < 0.307$$

$$\Phi_F = \ln \left[\frac{1}{x^2} \left(1 + \tan(0.622(\ln(x) + 10.131))^2 \right) \right] 1.546 \quad (20)$$

$$0.307 < x < 0.75$$

$$\Phi_{OLM} = 3.93.K_0(2.364.x) - 0.146.I_0(2.364.x) + 1.174 \quad (21)$$

$$0.75 < x < 2$$

$$\Phi_{DH} = 2.278.K_0(x) \quad (22)$$

it should also be noted that the validity interval of the OLM solution, as shown in figure 5, can go up to larger potentials straddling the first zone and possibly describing a portion of the Stern layer. In figure 7, again, we thought it would be useful to represent the three solutions grouped and compared to the numerical solution, but with a larger interval for the OLM solution.

3. Conclusion

The solving of the PBE for an isolated polyion over the entire variation interval of electrical potential is a problem when the Debye-Hückel approximation is no longer suitable. It is therefore necessary to resort to other approximations. The used method in this paper allowed us to complete the electrical potential variation range for rather high values omitted in the suggested solving by Philip and Wooding. The subdivision of the potential variation interval into three zones was essential. The first zone, very close to the polyion, is devoid of coions. Accordingly, the counterions concentration near the chain is high. The second domain where the Debye-Hückel hypotheses concerning the linearization of the PBE are no longer justified. In this area, it was necessary to optimize the linearization of the equation in order to properly simulate the exact solution. Finally a third area relating to the low values of potential and the linearization of the PBE in this zone is completely justified.

It is noteworthy that for lower potentials than $\Phi = 3.5$, only two zones will be present; the first one, neighbor of the polyion and it will be suitably described by the OLM approximation. The second area concerns the rather large distances and the Debye-Hückel approximation is used. The obtained results using the optimal linearization method match with numerical solutions and thus, they can be used in the thermodynamic properties calculation such as the osmotic pressure of quite charged polyelectrolyte solutions for which the Debye-Hückel approximation is not appropriate. A study of thermodynamic properties of polyelectrolyte solutions highly charged using the results of this paper is in perspective.

References

1. R. Fuoss, A. Katchalsky and S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **37**, 579 (1951).
2. A. Jordan, M. Benmouna, A. Borucki and F. Bouayad, *Revue Phys. Appl.* **1**, 263-267 (1986).
3. E. Berdar, A. Jordan, M. Benmouna, *Revue Phys. Appl.* **18**, 677-681 (1983).
4. B. Vujanovic, *Int. J. Heat Mass Transfer* **16**, 1111-1117 (1972).
5. P. Debye and E. Hückel, *Physik. Zeitschr.* **24**, 185 (1923).
6. M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **70**, 4995 (1979).
7. C. S. Murthy, R. J. Bacquet and P. J. Rossky, *J. Phys. Chem.* **89**, 701 (1985).
8. B. Jayaram and D. L. Beveridge, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **25**, 367-394 (1996).
9. J. R. Philip and A. J. Wooding, *J. Chem. Phys.* **52**, 953-959 (1970).
10. C. A. Tracy, H. Widom, *Physica A* **244**, 402 (1997).
11. R. Tuinier, *J. Colloid Interface Sci.* **258**, 45-49 (2003).
12. S. Lifson and A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.* **13**, 43 (1954).
13. M. Oyanader, P. Arce, *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 315-322 (2005).
14. M. Bathe, A. J. Grodzinsky, B. Tidor, G. C. Rutledge, *J. Chem. Phys.* **121**, 7557 (2004).
15. B. M. McCoy, C. A. Tracy, T. T. Wu, *J. Math. Phys.* **18**, 1058 (1977).
16. M. K. Gilson, K. A. Sharp and B. Honig, *J. Comp. Chem.* **9**, 327 (1987).
17. K. A. Sharp and B. Honig, *J. Phys. Chem.* **94**, 7684 (1990).
18. H. -X. Zhou, *J. Chem. Phys.* **100**, 3152 (1994).
19. J. D. Madura, J. M. Briggs, R. Wade, M. E. Davis, B. A. Luty, A. Ilin, A. Antosiewicz, M. K. Gilson, B. Bagheri, S. L. Ridgway and J. A. McCammon, *Comp. Comm. Phys.* **91**, 57 (1995).
20. J. D. Madura, M. E. Davis, M. K. Gilson, R. Wade, B. A. Luty and J. A. McCammon, *Rev. Comp. Chem.* **5**, 229 (1994).
21. B. Honig and A. Nicholls, *Science* **268**, 1144 (1995).
22. T. Markovich, D. Andelman and R. Podgornik, *Charged Membranes: Poisson-Boltzmann theory, DLVO Paradigm and Beyond*, Handbook of Lipid Membrane, Ed. by C. Safinya and J. Raedler, Taylor & Francis, (2016).
23. T. Markovich, D. Andelman and R. Podgornik, *Langmuir* **33**, 34-44 (2017).
24. R. M. Adar, T. Markovich and D. Andelman, *J. Chem. Phys.* **146**, 194904 (2017).
25. A. Levy, D. Andelman and H. Orland, *J. Chem. Phys.* **139**, 164909 (2013).
26. D. Ben-Yaakov, D. Andelman, R. Podgornik and D. Harries, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **16**, 542-550 (2011).
27. D. Ben-Yaakov and D. Andelman, *Physica A* **389**, 2956-2961 (2010).
28. D. Ben-Yaakov, D. Andelman, D. Harries and R. Podgornik, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 424106 (2009).
29. J.-S. Sin, Im, K.-II Kim, *J. Electrochim. Acta* **153**, 531-539 (2015).
30. M. Guéron, G. Weisbuch, *Biopolymers* **19**, 353-382 (1980).
31. R. C. Harris, A. H. Boschitsch and M. O. Fenley, *J. Chem. Phys.* **140**, 075102 (2014).
32. Chevallier C., PhD thesis, Pierre and Marie Curie University, Paris VI, (2009).
33. A. Jordan, S. Khaldi, M. Benmouna and A. Borucki, *Revue Phys. Appl.* **22**, 101-105 (1987).
34. K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **613**, 131138 (2008).
35. G. Gouy, *Compt. Rend.* **149**, 654 (1910).
36. D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
37. O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
38. D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** 441-501 (1947).

COMMUNICATIONS :

- **L. Djebbara**, A. Amrouni, E. Choukchou-Braham, A. Boussaid.
« Interaction de la Glycine avec un polyélectrolyte ». Les 17ème Conférence Internationales sur les Matériaux Polymères et leurs Composites. Tlemcen le 25 au 27 Avril 2017, Algérie.

- A. Amrouni, E. Choukchou-Braham, **L. Djebbara**.
« Interaction glycine-bentonite à différent pH ». Les 17ème Conférence Internationales sur les Matériaux Polymères et leurs Composites. Tlemcen le 24 au 27 Avril 2017, Algérie.

Résumé

En utilisant la méthode de linéarisation optimale (OLM), le potentiel de la double couche électrique créée par un polyion cylindrique fortement chargé immergé dans un réservoir d'électrolyte, représenté par l'équation dite de Poisson-Boltzmann (PBE), a été résolu de manière analytique dans des conditions de potentiel générales. Pour ce système, trois régions doivent être considérées. La première est proche du polyion et est privée de coions en raison du phénomène de répulsion entre le polyion et les coions, comme proposé par Fuoss et al. Dans la deuxième région, où le potentiel est un peu moins fort, nous proposons une méthode de linéarisation optimale (OLM) pour résoudre la PBE. Enfin, dans la région où le potentiel est suffisamment faible, l'approximation de Debye-Hückel (D-H) est adoptée. Cette méthode nous a permis de pallier certaines lacunes du calcul analytique du potentiel électrostatique créé par un polyion dans une solution électrolytique.

Mots clés : solution de polyelectrolyte, potentiel électrostatique, contreion et coion, équation de Poisson-Boltzmann, méthode de Linéarisation Optimal.

Abstract

By using the Optimal Linearization method, the potential of the electrical double layer created by a cylindrical polyion highly charged immersed in electrolyte reservoir, which represented by the so-called Poisson Boltzmann Equation (PBE), has been solved analytically under general potential conditions. For this system, three regions must be considered. The first is near the polyion and it is deprived of coions because the repulsion phenomenon between the polyion and the coions; as proposed by Fuoss et al. For the second region, where the potential is little less loudly, we propose an Optimal Linearization Method (OLM) to solving the PBE. The last region where the potential is sufficiently low, the approximation of Debye Hückel (D-H) is adopted. This method allowed us to overcome some shortcomings in the analytical calculation of the electrostatic potential created by a polyion in an electrolyte solution.

Keywords: polyelectrolyte solution, electrostatic potential, counterion and coion, Poisson-Boltzmann equation, Optimal Linearization Method.

Keywords: polyelectrolyte solution, electrostatic potential, counterion and coion, Poisson-

ملخص

في هذه الأطروحة، نساهم في دراسة التفاعلات الكهروستاتيكية في محاليل البولي إلكتروليت. ركّز البحث على دراسة الدقة التحليلية لمعادلة بواسون بولتزمان (P-B) لبوليون أسطواني الشكل عالي الشحنة مغمور في خزان من الإلكتروليت. استخدمنا معادلة بواسون بولتزمان التي تم حلها تحليليا في ظل شروط محتملة عامة. لقد ميّزنا ثلاث مناطق لهذا النظام: الأول قريب من البوليون وهو محروم من الأيونات بسبب ظاهرة التنافر بين البوليون والأيونات. (مثلما اقترحه فيوس Fuoss وآخرون). والمنطقة الثانية يكون الجهد أقل قوة بقليل، فنقترح طريقة خطية مثالية (OLM) لحل معادلة بواسون بولتزمان. وآخر منطقة يكون فيها الجهد منخفض بدرجة كافية نعتمد على النظرية التقريبية لدبي هيكل (D-H).

سمحت لنا هذه الطريقة (OLM) بالتغلب على بعض أوجه القصور في الحساب التحليلي للجهد الكهروستاتيكي الناتج عن البوليون في محلول إلكتروليتي.

الكلمات المفتاحية: محلول بولي إلكتروليت، جهد إلكتروستاتيكي، كونت أيون وكوايون، معادلة بواسون بولتزمان، الطريقة الخطية المثلى.