

N° d'ordre : 2720

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par Lionel FORET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASER ET MATIERE DENSE

EFFETS DE CHARGES DISCRETES AUX INTERFACES

D'UN ELECTROLYTE CONFINE

Soutenue le : 17 octobre 2003

Après avis de :

M. Fourcade Bertrand, Professeur
M. Netz Roland, Professeur

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard Bonnier, Directeur de recherche au CNRS
M. Bertrand Fourcade, Professeur
M. Roland Netz, Professeur
M. Daniel Blaudez, maître de conférence
M. Christian Ligoure, Professeur
M. Aloïs Würger, Professeur

Président et rapporteur de soutenance
Examineurs

Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie le laboratoire CPMOH et l'ensemble de ses membres pour la qualité du cadre de travail qui m'a été offert.

Ces remerciements s'adressent particulièrement à Aloïs Würger. J'ai beaucoup apprécié la manière avec laquelle il a dirigé mon travail en m'offrant une très grande liberté tout en étant très impliqué.

Merci à Joseph Léandri pour le temps passé à résoudre mes problèmes ou répondre à mes innombrables questions concernant l'utilisation du matériel informatique.

Je remercie, enfin, les rapporteurs de cette thèse : Roland Netz pour sa participation enthousiaste au jury et Bertrand Fourcade pour sa lecture attentive du manuscrit et pour les remarques pertinentes qu'il m'a formulées. Je remercie aussi Daniel Blaudez, Christian Ligoure et Bernard Bonnier pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Salut et bonne continuation aux étudiants du laboratoire, en particulier Younès, Sylvain, Marion, Marie-Gabrielle, Yacine et Akiko.

à Akiko

Table des matières

1	Généralités sur les systèmes chargés en solutions	15
1.1	Description du modèle	15
1.2	Les longueurs caractéristiques	17
1.3	La théorie de Debye-Hückel	20
1.4	au-delà de l'approximation de Debye-Hückel	22
2	Propagateur écranté dans un électrolyte confiné entre deux interfaces planes	25
2.1	Introduction	25
2.2	Dérivation du propagateur écranté	27
2.2.1	Equation de Debye-Hückel	27
2.2.2	Calcul de la transformée de Fourier du propagateur	27
2.3	Limite unidimensionnelle.	29
2.4	Expression du propagateur à faible distance de la charge source	30
2.5	Développement asymptotique du propagateur à longue distance	30
2.6	Discussion	32
3	Distribution des ions en solution autour d'une charge de surface	35
3.1	Distribution d'ions dans un électrolyte limité par une seule interface	36
3.2	Distribution des ions dans un électrolyte confiné	38
3.2.1	Limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$	38
3.2.2	Cas général, $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \neq 0$	39
3.2.3	Signification physique du paramètre χ et de la longueur $1/\kappa^*$	40
3.3	Discussion	42
4	Interaction à longue portée entre charges de surface	45
4.1	Introduction	45
4.2	Moment dipolaire de la distribution	47

4.3	Energie d'interaction à longue portée	48
4.4	Energie d'interaction entre charges de surface	48
4.4.1	Limite de films épais	49
4.4.2	Limite de films minces	50
4.5	Interaction entre charges à équidistance des interfaces	52
4.6	Validité du développement multipolaire	53
4.7	Conclusion	54
5	Influence de la nature discrète des charges sur la pression de disjonction entre interfaces chargées	57
5.1	Introduction	57
5.2	Expression générale de la pression	60
5.3	Pression due aux charges seules	62
5.3.1	Pression dans le cas $\varepsilon_{out}/\varepsilon_{in} = 0$	63
5.3.2	Calcul numérique	64
5.3.3	Limite de films épais $\kappa d \gg 1$	65
5.3.4	Limite de films fins $\kappa d \ll 1$	67
5.3.5	Discussions	69
5.4	Interaction entre les charges de surface	71
5.4.1	Discussion générale	71
5.4.2	Domaine de pertinence de la pression de charges seules	72
5.5	Conclusion	73
6	Effets de charges discrètes sur des interfaces déformées. Calcul de la pression locale	75
6.1	Développement perturbatif du propagateur pour des interfaces faiblement déformées	76
6.2	Pression locale induite par une charge seule	79
6.2.1	Dérivation de la pression locale	79
6.2.2	Propriétés générales	80
6.2.3	Cas d'une seule interface	81
6.2.4	Pression locale sur les interfaces d'un film	84
6.3	Distribution de charges sur une interfaces déformée	85
6.3.1	Energie libre d'une distribution de charges	85
6.3.2	Pression locale totale d'une distribution de charges	87
6.4	Extension du développement à des ordres supérieurs	89

7 Déformations d'interfaces molles et interaction effective entre charges de surface	91
7.1 Théorie linéaire des interfaces déformées	93
7.1.1 Energie de déformation d'une interface.	93
7.1.2 Déformation à l'équilibre et définition du propagateur élastique . .	94
7.1.3 Energie d'interaction entre deux déformations	96
7.1.4 Interaction aux longues distances	97
7.2 Déformation d'une interface liquide par des charges de surface	97
7.2.1 Profil de la déformation autour d'une charge	98
7.2.2 Energie d'interaction effective entre deux charges de surface	101
7.2.3 Application aux particules colloïdales	103
7.3 Conclusion	105
A Calcul de la pression dans la limite des films épais	111
B Calcul de la pression dans la limite des films fins	113
C Application du théorème de Green au développement perturbatif du propagateur écranté.	115
D Calcul de l'énergie d'interaction entre déformations induites par des charges	119
E Publications	123

Introduction

Depuis les premiers travaux de Debye dans les années vingt sur le phénomène d'écrantage des charges dans les électrolytes, les effets de charges en solution ont constamment été un thème d'étude riche, intéressant diverses communautés de physiciens, biophysiciens et physico-chimistes [1, 2, 3]. La principale différence avec les problèmes classiques d'électrostatiques provient du fait qu'une partie des charges est dissoute dans un solvant (en général, l'eau); les charges sont donc mobiles. Les énergies d'interactions électrostatiques étant du même ordre de grandeur que l'énergie thermique kT , les effets entropiques sont pertinents rendant l'étude de ce problème à N corps en interaction à longue portée souvent très complexe. Si on ajoute à cela la variété des géométries et des couplages possibles, on obtient une grande diversité de comportements [3].

Les fluides complexes dans lesquels les effets électrostatiques sont primordiaux, ont, longtemps, constitué, le principal domaine d'application de l'étude des charges en solution [1, 4]. Par exemple, les suspensions colloïdales ou les solutions de tensio-actifs, ont leurs propriétés macroscopiques directement liées aux interactions électrostatiques microscopiques des constituants. Dans ces deux cas, si on modifie les interactions électrostatiques en ajoutant des ions (sel), en changeant la charge des objets, etc...; on peut induire des changements de phases de l'échantillon: les colloïdes peuvent, par exemple, s'agréger ou cristalliser, tandis que les membranes formées par les tensio-actifs assemblés vont adopter des structures ou des topologies différentes.

L'étude des phénomènes d'origine électrostatique en matière molle a connu un vif regain d'intérêt depuis une dizaine d'années, en raison des nombreuses applications en biologie et aux biotechnologies [3]; beaucoup de mécanismes biologiques à l'échelle de la cellule sont pilotés par des effets électrostatiques. Un bon exemple est celui de la molécule d'ADN dont le comportement peut souvent être réduit à celui d'un polyélectrolyte (polymère chargé) rigide [3, 5]. Des processus du cycle de fonctionnement des cellules comme la condensation de l'ADN ou la formation de structures organisées ("complexes") ADN-membranes [6, 7] ou ADN-protéines, s'expliquent par la combinaison de phénomènes

subtils d'origine électrostatique [8, 9, 10, 11, 12].

Pour illustrer la complexité et la variété des phénomènes en jeu dans les systèmes de matière molle et de biophysique, on peut revenir sur l'exemple de la condensation de l'ADN, qui n'est qu'un cas particulier du phénomène général de repliement d'une chaîne de polyélectrolyte sur elle-même. Ce phénomène est très contre-intuitif quand on pense qu'il ne s'opère que lorsque les chaînes sont très chargées et devraient, au contraire, s'étirer au maximum, du fait de la répulsion électrostatique entre les monomères. Cependant, en raison de la forte charge de la chaîne, les contre-ions en solution se condensent sur celle-ci [5]. Dès lors, les corrélations entre les fluctuations de densité de charge le long de la chaîne induisent une force attractive entre deux parties de la chaîne (par analogie avec l'attraction de van der Waals entre atomes neutres) conduisant ainsi à l'agrégation de la chaîne [5, 8, 9].

Un motif que l'on retrouve fréquemment est celui des surfaces chargées en solutions. On pense naturellement aux membranes de tensio-actifs et aux membranes biologiques; mais aussi, aux grosses particules colloïdales et, de manière générale, à tous les objets chargés de tailles nettement supérieures à celles des ions libres du solvant. Dans tous ces cas, le premier problème, est de connaître la manière dont s'organisent les ions en solution autour des surfaces chargées. Au voisinage d'une surface faiblement chargée, il y a formation d'une couche à l'intérieur de laquelle la distribution d'ions du solvant est inhomogène; la surface est "écranée" [1, 2]. Connaissant l'arrangement des ions libres, on peut, alors, déterminer l'interaction entre surfaces chargées ou, entre une surface et tout autre objet chargé. Ces interactions dépendent de l'énergie électrostatique totale, bien sûr, mais aussi du coût entropique induit par l'organisation des ions libres autour des surfaces. L'autre problème de base concernant les surfaces chargées en solution est celui du lien entre l'électrostatique des surfaces et leurs topologies [13]. Lorsque ces surfaces sont des membranes molles, les interactions électrostatiques ou l'entropie des ions peuvent être favorisées selon la forme adoptée par les membranes.

Dans la grande majorité des cas, la charge des surfaces n'est pas étalée mais, portée par des molécules distinctes dissociées et mobiles [1]. La première conséquence est que la distribution de charge en surface peut être inhomogène et s'adapter pour réduire l'énergie du système. Cet effet est essentiel, par exemple, pour expliquer la stabilité des complexes formés par l'ADN et les membranes [11, 10, 14]. Les molécules de charges opposées composant la membrane se placent préférentiellement près de l'ADN ce qui augmente l'attraction de l'ADN et de la membrane. La prise en compte des modulations ou fluctuations de la densité de charge des surfaces est aussi importante pour compren-

dre l'adsorption de protéines [15], l'instabilité de formation des vésicules [16] ou encore, l'adhésion de membranes de même charge [17, 18].

Mais si les charges de surface sont portées par des objets individuels, cela signifie surtout qu'elles sont de nature *discrète*. Evidemment, lorsque la densité de surface est suffisamment élevée, on peut faire l'approximation d'une distribution continue de charge. Mais à faible densité, lorsque les charges sont loin les unes des autres, on ne peut plus traiter leur distribution comme un continuum. Cette constatation est le point départ de ce travail de thèse. La première question que l'on doit se poser est alors : dans quelles conditions, doit on prendre en compte la nature discrète des charges de surface? Quand les déviations avec l'approximation continue vont-elles être significatives? Intuitivement, on peut imaginer que la limite continue ne sera plus valide, dès lors que les charges de surfaces et les distributions inhomogènes d'ions associées, forment des objets distincts, complètement séparés. Autrement dit, si une charge unique modifie son environnement sur une certaine longueur typique, la nature discrète des charges devrait être pertinente lorsque la distance entre charges est supérieure à cette longueur. On peut aussi penser que la nature discrète des charges n'est pertinente que proche des surfaces chargées. L'influence de la surface chargée aux longues distances est certainement identique à celle d'une distribution continue de charge. Ces deux arguments qualitatifs suggèrent déjà, un premier cadre à notre étude: nous devons considérer des surfaces (i) contenant des charges ponctuelles très distantes les unes des autres et, (ii) les distances caractéristiques dans la direction normale aux surfaces devront être faibles.

La deuxième question que l'on peut alors se poser est: quelles sont les conséquences de la nature discrète des charges? Tout d'abord, l'interaction entre deux interfaces chargées en est certainement affectée. En effet, la pression s'exerçant sur les interfaces provient maintenant de la réorganisation des ions mobiles autour de chaque charge de surface. Deux phénomènes sous-jacents sont donc à étudier : la répartition des ions en solution autour d'une charge de surface unique et, comme conséquence directe, la force créée par une charge unique sur les interfaces. Cette force est certainement inhomogène, localisée sur des zones aux voisinages des charges. On peut donc envisager des déformations des interfaces provoquées par les charges ponctuelles. Plus généralement, les charges discrètes induisent des contraintes locales sur les interfaces; il faut donc s'intéresser aux couplages entre la forme de l'interface et l'écrantage des charges ponctuelles. Enfin, un autre problème intéressant, concernant les charges ponctuelles sur une interface est simplement celui des interactions entre ces charges.

Du point de vue des applications, les membranes biologiques, dans lesquelles sont

disséminées des protéines chargées, sont un exemple typique de surface contenant des objets chargés distincts. Pour simuler les membranes biologiques, une équipe de notre laboratoire a récemment entrepris l'étude de films noirs communs (film d'eau dans l'air maintenu par deux couches amphiphiles aux interfaces) contenant une faible quantité de protéines chargées, la méllitine [19, 20]. Dans cette expérience, il est probable que la prise en compte de la nature discrète des charges soit nécessaire pour rendre compte des propriétés du film. De manière plus générale, les effets de charges discrètes devraient être significatifs dès que la densité de surface est faible. Cela peut donc concerner les membranes de tensio-actifs faiblement chargées [21, 22], ou tout autre objet colloïdal faiblement chargé. Enfin, la situation de charges discrètes, c'est à dire d'objets chargés distincts, très distants, sur une interface renvoie aux nombreuses études consacrées aux particules colloïdales piégées sur une interface de type solvant/isolant (eau/air ou eau/huile) [23, 24, 25, 26, 27, 28]. Le problème principal et toujours d'actualité, est de déterminer les forces qui agissent entre les colloïdes dans cette géométrie.

Durant ce travail de thèse, nous avons abordé quelques problèmes liés à la nature discrète des charges. Si on cherche à synthétiser les divers problèmes mentionnés dans cette brève introduction, on peut dégager une géométrie ou une modélisation commune. Il s'agit de surfaces parallèles, couvertes de charges discrètes, séparées par une solution ionique ou électrolyte. Dans une première approche, la théorie de Debye-Hückel sera suffisante pour capter l'essentiel des effets physiques provenant de la nature discrète des charges.

Le rapport de thèse est construit de la manière suivante : après deux chapitres destinés à la mise en place du cadre précis de notre étude, les différents problèmes évoqués précédemment sont développés dans cinq chapitres distincts.

Plus précisément, le premier chapitre est consacré à la description détaillée du modèle et des résultats généraux concernant les électrolytes. On détaillera en particulier, la dérivation de la théorie de Debye-Hückel et les limites de son domaine d'application. Dans le chapitre deux, nous donnerons le détail du calcul de l'objet central de la théorie de Debye-Hückel : le propagateur électrostatique.

Le comportement du nuage d'écrantage autour d'une charge ponctuelle dans une géométrie confinée ainsi que le potentiel d'interaction à longue portée entre charges discrètes s'obtiennent directement à partir du calcul du propagateur et sont donc étudiés à la suite, dans les chapitres trois et quatre.

Dans le chapitre cinq, nous nous intéresserons à la modification qu'apporte la nature discrète des charges sur l'interaction entre deux interfaces chargées. Parallèlement, il

s'agira de déterminer le domaine dans lequel la prise en compte de la nature discrète des charges est pertinente.

Dans les derniers chapitres, enfin, nous autoriserons les faibles déformations des surfaces. Le chapitre six sera essentiellement technique; il s'agira de présenter une méthode théorique permettant l'étude du couplage entre déformation et électrostatique des charges discrètes. On obtiendra ainsi, l'expression de la contrainte locale s'exerçant sur les interfaces. Le chapitre sept permettra une utilisation immédiate de ce calcul; nous étudierons la déformation d'interfaces molles induites par les charges discrètes et l'interaction entre ces déformations.

Chapitre 1

Généralités sur les systèmes chargés en solutions

Ce chapitre a pour but de fixer le cadre général de notre étude. Dans un premier temps, nous allons donner une description détaillée des électrolytes en général et, de la situation étudiée en particulier.

Les effets de charge dans les systèmes de matière molle et de biophysique ont donné lieu à un grand nombre de travaux théoriques. En raison de la difficulté intrinsèque du traitement théorique des systèmes à N corps en interaction à longue portée, il est très difficile d'aborder tous les problèmes rencontrés avec un formalisme unique. En conséquence, les diverses prédictions théoriques ne s'appliquent en général qu'à des domaines, plus ou moins restreints, de valeurs des grandeurs physiques (température, densité de charge, valence, salinité...). La manière la plus efficace de caractériser les systèmes chargés et de savoir quel est le traitement théorique approprié, est de s'intéresser aux valeurs relatives des longueurs typiques de base : longueur de Bjerrum, longueur de Debye et longueur de Gouy-Chapman. Suivant cette méthode, parallèlement à la définition de ces longueurs, nous allons discuter des critères généraux de validité de l'approximation de Debye-Hückel.

La dérivation de la théorie de Debye-Hückel est ensuite reportée brièvement. Il s'agit principalement de montrer les deux résultats fondamentaux: la définition de l'énergie libre d'un système de charges fixes dans un électrolyte et, l'expression du propagateur écranté.

1.1 Description du modèle

La situation que nous allons considérer tout au long de ce rapport de thèse est la suivante : un film électrolyte d'épaisseur d , limité par deux interfaces parallèles le séparant

d'un milieu isolant. Les interfaces sont prises normales à l'axe- z de notre repère; l'interface "inférieure" est placée en $z = 0$ et l'interface "supérieure" en $z = d$. Dans la première partie de la thèse (Chap. 2, 3, 4 et 5), nous considérerons que les interfaces sont planes et infiniment rigides, tandis que dans la seconde partie (Chap. 6 et 7) nous autoriserons les faibles déformations de la surface.

Un électrolyte est un solvant (généralement aqueux) contenant des ions libres provenant de molécules dissociées. La dissociation peut entraîner la formation d'ions de valences différentes, par exemple deux ions de charge $-e$ et un ion de charge $2e$. On utilise alors de manière générale la notation "électrolyte $n:m$ ", où n et m sont les valences des deux types d'ions. En pratique on ne s'intéressera qu'à des électrolytes 1:1, pour lesquels l'approximation de Debye-Hückel peut avoir une valeur prédictive. De plus, cela correspond à la situation expérimentale la plus courante, les ions provenant de sels ajoutés de type NaCl. On peut, toutefois, souligner le rôle crucial des ions multivalents dans les systèmes biologiques; par exemple dans le contrôle de la condensation de l'ADN [3, 8] et, de manière générale, dans tous les phénomènes nécessitant un couplage électrostatique fort [29, 30]. Les solutions sont évidemment globalement neutres, ce qui implique pour les développements théoriques une contrainte à satisfaire dite "d'électroneutralité". On considérera enfin que la densité d'ions présente dans l'électrolyte est fixée et ne s'adapte pas aux contraintes imposées. On néglige en particulier des effets du type effet Donan [3, 31].

Le solvant de l'électrolyte est souvent un milieu très polarisable qui va interagir fortement avec les charges dissoutes. Ceci induit à l'ordre linéaire une renormalisation de la constante diélectrique, notée ε_{in} dans toute la suite, et d'ordre de grandeur $\varepsilon_{\text{in}} \simeq 80\varepsilon_0$. Le milieu isolant entourant l'électrolyte est lui caractérisé par une constante diélectrique souvent beaucoup plus faible, notée ε_{out} . En raison de cette modulation spatiale de la constante diélectrique, le potentiel d'interaction entre deux charges en \mathbf{r} et \mathbf{r}' , ou propagateur électrostatique $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, diffère de celui d'un milieu isotrope ($1/4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) en prenant en compte les interactions avec les "charges images"; il satisfait à l'équation de Laplace

$$\text{div}[\varepsilon(\mathbf{r})\nabla v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

et n'a pas de forme analytique simple dans cette géométrie.

Sur chaque interface de l'électrolyte, on place $N/2$ objets ponctuels fixes de charge Q . On définit la densité de surface de porteurs de charge $\sigma = N/2S$, où S est l'aire des interfaces. Ces objets chargés peuvent être de natures diverses: molécules composant l'interface (surfactants ioniques d'un film amphiphile), colloïdes chargés adsorbés ou encore, ions de l'électrolyte adsorbés à l'interface. Comme les ions en volume, les charges

des objets à la surface proviennent de la dissociation de molécules composant l'objet; il y a donc libération dans le volume de contre-ions de charges égales à la charge de surface. Dans notre étude, nous allons imposer que le nombre de charges de surface soit fixe. En réalité, le taux de dissociation des molécules et donc la densité de surface dépend du pH, de la température et s'adapte à l'épaisseur du film. Ninham *et al.* ont proposé un calcul auto-cohérent de cet effet de "régularisation de la charge" et montré son influence sur la pression induite par les charges sur les interfaces [32, 33]. Cet effet est cependant relativement faible et sa prise en compte interdit tout calcul analytique; nous allons donc le négliger.

Les grandeurs macroscopiques moyennes tel que la pression, l'énergie d'interaction entre charges de surface, la distribution moyenne des ions se dérivent en théorie en partant de la fonction de partition du système

$$\mathcal{Z} \propto \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2kT} \int \int d^3r d^3r' \hat{n}_t(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{n}_t(\mathbf{r}') \right] \right\} \quad (1.1)$$

où $\hat{n}_t = \hat{n}_f(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})$ la densité totale de charge est la somme de la densité de surface, fixe, $\hat{n}_f(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} Q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$ et de la densité de charge en volume $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_i eZ_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{(k)})$; les indices k et i désignent respectivement : le type d'ions (ions positifs ou négatifs de l'électrolyte, ou contre-ions des charges de surfaces) de valence Z et, l'ion particulier considéré. La Trace classique, Tr , désigne les intégrations sur toutes les positions accessibles aux ions en volume, $\{\mathbf{r}_i^{(k)}\}$.

Comme dans la majorité des systèmes de particules en interactions, le calcul de cette fonction de partition est hors de portée. Il existe différentes méthodes d'approximation depuis les théories "anciennes" comme la théorie de champ moyen et la théorie de Debye-Hückel, jusqu'aux traitements plus modernes de théorie des champs et théorie des liquides qui fournissent un cadre plus général contenant les théories anciennes.

Avant de dériver la théorie de Debye-Hückel proprement dite, nous allons passer en revue les différentes grandeurs et longueurs caractéristiques des systèmes chargés. Cela nous permettra, en particulier, de comprendre qualitativement les conditions à satisfaire pour que la théorie de Debye-Hückel soit valide.

1.2 Les longueurs caractéristiques

La première longueur caractéristique est la longueur de Bjerrum l_B . Elle se définit comme la distance à laquelle l'énergie d'interaction entre deux charges ponctuelles est

égale à kT [2],

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT}. \quad (1.2)$$

A température ambiante et dans l'eau ($\epsilon = 80\epsilon_0$), on a $l_B \simeq 8 \text{ \AA}$. Dans un système de charges ponctuelles, cette longueur nous permet de mesurer l'importance des forces électrostatiques. Si la longueur de Bjerrum est faible devant la distance moyenne entre les charges, le système est faiblement en interaction; dans un système très dense par rapport à l'inverse du volume que définit cette longueur, il y a, au contraire, un fort couplage électrostatique entre les particules.

Lorsqu'on considère une charge donnée dans un électrolyte, la distribution moyenne de charge autour est inhomogène. Les ions positifs et négatifs adaptent leurs distributions et, dans la théorie de Debye-Hückel, il y a écrantage de la charge test. On se référera souvent à cette zone de distribution inhomogène de charge que l'on appellera aussi, de manière imagée, nuage d'écrantage. Comme on le verra au prochain chapitre, la longueur typique sur laquelle la distribution des ions est inhomogène est [34, 1]

$$\kappa^{-1} = \left(4\pi l_B \sum_k n_{0k} Z_k^2 \right)^{-1/2}, \quad (1.3)$$

appelée longueur de Debye ou longueur d'écrantage. Dans un électrolyte 1:1, la densité moyenne d'ions de chaque type, n_{0k} , se réduit à la densité de sel n_s , et la longueur de Debye prend la forme simplifiée

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_B n_s)^{-1/2}. \quad (1.4)$$

L'écrantage est d'autant plus fort que la température diminue et la salinité augmente. La longueur κ^{-1} est très dépendante de la salinité et peut varier de plusieurs ordres de grandeur; typiquement $\kappa^{-1} \approx 0.3nm/\sqrt{[\text{NaCl}]}$, où $[\text{NaCl}]$ est la concentration molaire de sel (on a pris ici l'exemple du chlorure de sodim) en $mol.l^{-1}$. Dans un système très salé, si $[\text{NaCl}] \approx 100mol.l^{-1}$, la longueur d'écrantage est de $1nm$; à l'opposé, si il n'y a pas de sel ajouté, les seuls ions proviennent des molécules d'eau dissociées et $\kappa^{-1} \approx \mu m$.

Pour que cette longueur d'écrantage ait un sens, il faut que la distance inter-ions soit beaucoup plus faible que la longueur d'écrantage [34], c'est à dire

$$n_s \kappa^{-3} \gg 1 \quad (1.5)$$

En négligeant les préfacteurs, cela revient à avoir la condition $n_s \ll l_B^{-3}$; la distance moyenne entre les ions doit être très supérieure à la longueur de Bjerrum. On retrouve

la condition classique de validité de Debye-Hückel, à savoir : l'énergie électrostatique moyenne d'interaction est inférieure à kT . On peut encore écrire la condition (1.5) comme

$$l_B \ll \kappa^{-1}, \quad (1.6)$$

qui est le critère standard de validité de Debye-Hückel [34, 35, 36].

Lorsque on considère un liquide ionisé près d'une surface chargée de densité de charge σ , on doit prendre en compte une autre longueur caractéristique : la longueur de Gouy-Chapman

$$l_{GC} = \frac{1}{2\pi Z l_B \sigma}. \quad (1.7)$$

C'est la distance à l'interface à partir de laquelle un ion de valence Z a une énergie d'interaction supérieure à kT . Cela détermine l'épaisseur de la couche dans laquelle sont contenus les contre-ions les plus chargés. Pour que l'on puisse considérer le système comme un électrolyte, il faut que cette couche contienne tous les type d'ions et pas seulement les contre-ions de la surface. En d'autres termes, la longueur d'écrantage ne peut avoir un sens que si [18]

$$l_{GC} \gg \kappa^{-1}; \quad (1.8)$$

la longueur d'écrantage doit-être plus faible que la longueur de Gouy-Chapman. On peut aussi comprendre ce critère en remarquant que si la longueur de Gouy-Chapman était grande devant la longueur de Debye, cela signifierait que l'énergie électrostatique des ions du nuage d'écrantage est plus grande que kT . Exprimé encore de manière différente, l'inégalité (1.8) peut s'écrire comme $n_s \kappa^{-1} \ll \sigma$, ce qui signifie que l'approximation de Debye-Hückel est valide si il y a beaucoup plus d'ions de l'électrolyte que de contre-ions dans le nuage d'écrantage [34].

Dans la limite opposée à (1.8), la couche d'épaisseur l_{GC} , ne contient presque qu'un seul type d'ion de valence la plus élevée Z [18, 17]. Pour traiter la statistique dans cette couche, on pourra négliger les ions de l'électrolyte et ne prendre en compte que les contre-ions; au-delà de cette couche, l'écrantage Debye-Hückel est restauré mais en considérant une surface de charge renormalisée. Lorsque $l_{GC} \ll Z^2 l_B$, l'épaisseur de la couche est très inférieure à la distance latérale entre les ions, ce qui signifie que les ions forment un condensa 2D à l'interface [37, 3]. Dans cette situation de "couplage fort", les corrélations entre les ions sont très importantes, la théorie de champ moyen ne s'applique plus.

1.3 La théorie de Debye-Hückel

Il existe plusieurs manières complètement équivalentes pour dériver la théorie de Debye-Hückel. Celle la plus couramment utilisée consiste à partir de la théorie de champ moyen en définissant une énergie libre fonctionnelle de la densité d'ions et, à linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann ainsi obtenue [2]. On peut retrouver ce résultat dans le cadre de la théorie des liquides [38] à partir du formalisme des fonctions de corrélation; la réponse linéaire correspond à la théorie de Debye-Hückel [3, 39]. Enfin, on peut construire une théorie de champ et obtenir les résultats identiques avec les outils standards d'approximation [34, 35, 36]. On va opter pour cette dernière méthode, élégante et directe. Cela nous permettra en outre, de pouvoir discuter brièvement dans la prochaine section des moyens pour aller au-delà de cette approximation de Debye-Hückel.

La méthode standard pour construire une théorie des champs est de transformer la fonction de partition (1.1) en remarquant que le facteur de Boltzmann peut s'écrire comme la transformée de Laplace (fonctionnelle) d'une intégrale gaussienne¹. La fonction de partition de l'électrolyte pour une distribution donnée de charges de surface² $\{\mathbf{r}_\alpha\}$ s'écrit après transformation

$$\mathcal{Z}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \propto \text{Tr} \left\{ \int \mathcal{D}\psi \exp \left(-\frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \psi(\mathbf{r}) v^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') - i \int d^3r \hat{n}_t(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right) \right\};$$

où v^{-1} est l'inverse de l'opérateur v , défini par $v^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\text{div}[\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]$. Les intégrations sur les degrés de liberté des ions en volume ne concernent plus alors que le terme $\exp(\int n(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r)$,

$$\mathcal{Z}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) = \int \mathcal{D}\psi P[\psi] \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\sqrt{kT}} \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right] \right\},$$

et peuvent donc se calculer

$$\mathcal{Z}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \propto \int \mathcal{D}\psi P[\psi] \exp \left(\sum_k n_{0k} V \ln \left[\int \frac{d^3r}{V} \theta(z) \theta(d-z) \exp \left(\frac{-ieZ_k \psi(\mathbf{r})}{\sqrt{kT}} \right) \right] \right); \quad (1.9)$$

avec $P[\psi]$, la partie gaussienne de l'intégrale fonctionnelle

$$P[\psi] = \exp \left(-\frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \psi(\mathbf{r}) v^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') - \frac{i}{\sqrt{kT}} \int d^3r \hat{n}_f(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right). \quad (1.10)$$

La fonction de partition est maintenant écrite comme une intégrale fonctionnelle sur un champ ψ fluctuant.

¹Cette transformation est habituellement appelée transformation de Hubbard-Stratonovich

²Le développement reste vrai quelque soit la position des charges fixes.

L'approximation de Debye-Hückel, dans ce formalisme, revient à prendre une limite haute température et à développer au deuxième ordre en terme de $\frac{ieZ_k\psi(\mathbf{r})}{\sqrt{kT}}$. On utilise un développement en cumulants [36] : $\ln(\overline{\exp(f)}) \simeq \bar{f} + \frac{1}{2}\overline{(f - \bar{f})^2}$, avec la notation $\bar{f} = \int \frac{d^3r}{V} f$. Ce développement permet de réduire la fonction de partition à une intégrale gaussienne sur le champ ψ . On peut noter dès à présent que les termes en $\bar{\psi}$ ne vont donner que des préfacteurs constants, indépendants des charges de surfaces, à cette intégrale gaussienne. L'intégrale gaussienne obtenue peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{Z}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \propto \int \mathcal{D}\psi \exp\left(-\frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \psi(\mathbf{r}) \varphi^{-1}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') - \frac{i}{\sqrt{kT}} \int d^3r \hat{n}_f(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})\right), \quad (1.11)$$

où nous avons introduit le potentiel effectif, $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$, défini comme

$$\varphi^{-1}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = v^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \sum_k \frac{n_{0k} e^2 Z_k^2}{kT} \theta(z) \theta(d - z) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.12)$$

La fonction de partition se réduit à une intégrale gaussienne que l'on peut donc calculer, on obtient

$$\mathcal{Z}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \propto \exp\left(-\frac{1}{2kT} \int \int d^3r d^3r' \hat{n}_f(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \hat{n}_f(\mathbf{r}')\right).$$

L'excès d'énergie libre due aux charges de surface, dans la théorie de Debye-Hückel, $F_{\text{DH}} = -kT \ln \mathcal{Z}$, se réduit à

$$F_{\text{DH}}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \hat{n}_f(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \hat{n}_f(\mathbf{r}'); \quad (1.13)$$

dans le cas de charges de surface ponctuelles, discrètes, on obtient finalement

$$F_{\text{DH}}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) = \frac{Q^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \varphi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta). \quad (1.14)$$

L'énergie libre (1.12, 1.13) se réduit à l'énergie électrostatique de la distribution fixe de charges, dans laquelle le propagateur électrostatique est remplacé par un propagateur effectif. En d'autres termes, dans la théorie de Debye-Hückel, les ions en volume ont simplement pour effet de modifier le potentiel d'interaction entre charges. Ce propagateur, appelé propagateur Debye-Hückel ou propagateur écranté satisfait, d'après l'Eq. (1.12), à l'équation de Debye-Hückel

$$\text{div}[\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')] - \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \theta(z) \theta(d - z) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.15)$$

Ces deux équations (1.14, 1.15) constituent la base de la théorie de Debye-Hückel. Ce sont les deux résultats fondamentaux que nous allons utiliser tout au long de ce rapport.

On peut enfin dériver, avec ce formalisme, la distribution moyenne des ions libres en volume $\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle$. Pour cela, on introduit un champ h , dans la forme initiale de la fonction de partition

$$\mathcal{Z}[h] \propto \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2kT} \int \int d^3r d^3r' \hat{n}_t(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{n}_t(\mathbf{r}') - \int d^3r n(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \right] \right\};$$

la densité moyenne se calcule alors simplement $\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = \left. \frac{\delta \ln \mathcal{Z}[h]}{\delta h} \right|_{h=0}$. En reprenant la même méthode que pour le calcul de la fonction de partition à $h = 0$, on obtient directement $\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = -\kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \int \theta(z) \theta(d-z) \varphi(\mathbf{r}'; \mathbf{r}) n_f(\mathbf{r}') d^3r'$. On peut l'écrire sous la forme

$$\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

avec

$$n_{\alpha}(\mathbf{r}) = -Q\kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \theta(z) \theta(d-z) \varphi(\mathbf{r}_{\alpha}; \mathbf{r}) \quad (1.17)$$

La distribution des ions de l'électrolyte s'exprime comme la superposition des distributions de charge autour de chaque charge fixe. Dans la suite, on appellera nuage d'écrantage la distribution inhomogène d'ions autour d'une charge test. En raison de cette propriété de superposition, chaque charge entourée de son nuage peut être considérée comme un objet unique, distinct. La deuxième propriété de la densité moyenne est que la distribution de charge autour de chaque charge de surface est proportionnelle au potentiel effectif induit par cette charge.

1.4 au-delà de l'approximation de Debye-Hückel

On peut conclure ce chapitre en faisant une petite revue des méthodes théoriques permettant d'aller au-delà de l'approximation de Debye-Hückel dans les systèmes chargés. Etant donné la grande quantité de travaux consacrés à ce sujet, il ne peut pas être question d'être exhaustif.

L'autre théorie habituellement utilisée dans les systèmes chargés est l'approximation de champ moyen, où le champ moyen créé par les charges est solution de l'équation de Poisson-Boltzmann [2, 1, 4, 3]. Cette théorie a été utilisée avec succès dans la majorité des situations rencontrées dans les systèmes colloïdaux ou biologiques. Toutefois, dans les situations où les effets de corrélation sont pertinents, cette approximation ne s'applique plus. En particulier, cette théorie est incapable de décrire les comportements d'objets très chargés lorsque les couplages électrostatiques sont forts [29, 18, 17, 30, 3, 8].

Les théories développées pour décrire les liquides simples [38] ont été appliquées aux électrolytes dans le but de rendre compte de ces corrélations. Les fonctions de corrélations

sont calculées à partir d'équations intégrales [39, 3]. Toutefois, cette méthode conduit le plus souvent à l'utilisation de calculs numériques. Il est alors difficile de dégager les effets physiques pertinents des résultats obtenus.

A l'opposé, dans les situations de fort couplage électrostatique, les systèmes sont souvent modélisés de manière drastique. La plupart des degrés de liberté sont "gelés", et on impose au système un grand nombre de contraintes plus ou moins bien contrôlées [30, 17]. S'ils permettent une bonne compréhension, ces calculs ne peuvent donner aucun accord quantitatif et sont souvent de portée limitée au seul problème étudié.

Enfin, une autre méthode théorique possible est d'utiliser le formalisme de la théorie des champs présenté brièvement dans la section précédente. En développant à des ordres supérieurs, on peut ainsi obtenir les corrections à la théorie de Debye-Hückel [36, 34]. Dans ce formalisme, l'approximation de champ moyen revient à faire une approximation du col sur l'intégrale fonctionnelle définissant la fonction de partition (1.9, 1.10). Les outils développés dans d'autres domaines permettent alors d'obtenir les corrections à l'approximation de champ moyen. Mais le principal intérêt de ce formalisme est qu'il permet de faire un développement systématique dans la limite opposée au champ moyen, la limite de couplage fort [29].

Chapitre 2

Propagateur écranté dans un électrolyte confiné entre deux interfaces planes

2.1 Introduction

Dans le formalisme de Debye-Hückel, les ions positifs et négatifs contenus dans l'électrolyte ont simplement pour effet de renormaliser le potentiel d'interaction entre les charges (1.14). Les ions se distribuent de manière inhomogène autour des charges tests et réduisent, écrantent, leurs potentiels d'interaction. Le nouveau propagateur de l'interaction prenant en compte les degrés de liberté des charges de volume est appelé propagateur écranté ou propagateur Debye-Hückel (DH) et est noté $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$; le propagateur électrostatique nu étant noté $v(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$.

Dans un électrolyte infiniment étendu, le propagateur écranté prend la forme bien connu, $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Le propagateur électrostatique ($\frac{1}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$) est atténué par un facteur d'écrantage exponentiel, décroissant sur une distance typique de κ^{-1} , la longueur d'écrantage de Debye (1.3). au-delà de cette distance le potentiel est complètement écranté, les charges ne se voient plus; en deçà de cette longueur, $e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \simeq 1$, les charges ne ressentent plus l'écrantage, donc $\varphi \simeq v$. On note évidemment que dans la limite $\kappa = 0$, la longueur d'écrantage est infinie et on retrouve $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = v(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$.

Lorsque l'électrolyte est limité dans l'espace par des interfaces, la forme du potentiel écranté se trouve modifiée. Tout d'abord pour des raisons géométriques simples, les ions doivent adapter leurs distributions à la géométrie de l'électrolyte pour se mettre dans la configuration la plus favorable énergétiquement. Ensuite, si le milieu confinant

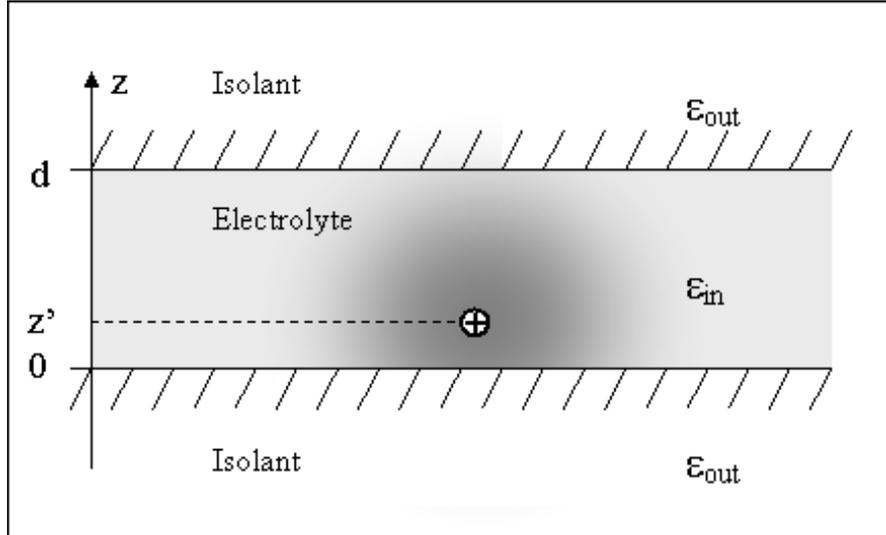


Figure 2.1: *Représentation schématique de l'électrolyte confiné avec une charge source en z' créant une répartition inhomogène des ions de l'électrolyte.*

l'électrolyte a des propriétés diélectriques différentes, il y a des effets de charges images qui modifient le propagateur électrostatique nu lui-même. En conséquence, le propagateur écranté n'est plus isotrope de manière générale mais dépend de la géométrie des interfaces et des constantes diélectriques des deux milieux. Intuitivement, on peut comprendre que la déviation avec la forme isotrope ne sera importante que si les interfaces sont à une distance inférieure à la longueur de Debye de la charge source.

Ce chapitre est consacré au calcul et à l'étude du propagateur écranté dans un électrolyte confiné entre deux plans parallèles infinis. Ce calcul est une généralisation de celui de Stillinger [40] pour un électrolyte limité par une seule interface. On peut retrouver le calcul du propagateur Debye-Hückel, dans cette géométrie, dans les études sur les plasmas confinés [41, 42], dans le calcul des forces de dispersions écrantées [43, 44], ou dans les travaux de Netz sur les interactions écrantées dans diverses géométries de type "sandwich" [45, 46]. Cette section est essentiellement technique mais, le propagateur DH étant l'objet théorique central du formalisme de Debye-Hückel, les résultats de cette section vont être la base permettant l'étude ultérieure des propriétés physiques des films électrolytes.

2.2 Dérivation du propagateur écranté

2.2.1 Equation de Debye-Hückel

Suivant les notations du Chap. 1, on rappelle que $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ est le propagateur écranté créé en $\mathbf{r}(\boldsymbol{\rho}, z)$ par une source en $\mathbf{r}'(\boldsymbol{\rho}', z')$ dans un électrolyte confiné entre deux plans en $z = 0$ et $z = d$, Fig. 2.1. Il est solution de l'équation de Debye-Hückel qui s'écrit dans notre géométrie

$$\operatorname{div} [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] - \varepsilon_{\text{in}} \kappa^2 \theta(z) \theta(z - d) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.1)$$

avec la constante diélectrique non-uniforme $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{in}}$ dans l'électrolyte ($0 < z < d$) et, $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{out}}$ dans l'isolant ($z < 0$ ou $z > d$), Fig. 2.1.

En raison de la symétrie cylindrique du propagateur autour de la source, on peut écrire ce dernier sous forme d'une transformée de Fourier dans le plan $\{x, y\}$ des interfaces de l'électrolyte,

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \tilde{\varphi}(q, z, z') e^{-i\mathbf{q} \cdot (\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')}. \quad (2.2)$$

Le potentiel est évidemment invariant par translation dans le plan des interfaces; il ne dépend que de la distance $|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'|$. Dans la suite, on considérera toujours que la charge source est située à l'origine dans le plan; le propagateur ne dépend alors que de ρ , et peut se réécrire comme

$$\varphi(\rho, z, z') = \int \frac{dq}{2\pi} q \tilde{\varphi}(q, z, z') J_0(q\rho), \quad (2.3)$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro.

2.2.2 Calcul de la transformée de Fourier du propagateur

En insérant cette forme dans l'équation de Debye-Hückel (2.1), on obtient directement l'équation différentielle satisfaite par la transformée de Fourier du potentiel $\tilde{\varphi}(q, z, z')$

$$\partial_z [\varepsilon(z) \partial_z \tilde{\varphi}(q, z, z')] - \varepsilon_{\text{in}} (\kappa^2 \theta(z) \theta(z - d) + q^2) \tilde{\varphi}(q, z, z') = -\delta(z - z'). \quad (2.4)$$

Il faut, à ce point, distinguer deux situations : soit la charge source est dans l'électrolyte, $0 \leq z' \leq d$, soit elle est à l'extérieur, $z' \leq 0$. Nous allons traiter en détail le premier cas.

Si la charge source est à l'intérieur de l'électrolyte, l'équation (2.4) peut se séparer en trois équations satisfaites par le potentiel dans les trois régions de l'espace $z < 0$, $0 < z < d$ et $d < z$. On note les potentiels correspondant $\tilde{\varphi}_<$, $\tilde{\varphi}_{\text{in}}$ et $\tilde{\varphi}_>$, qui sont solutions

respectivement de

$$\begin{aligned}\partial_z^2 \tilde{\varphi}_< - q^2 \tilde{\varphi}_< &= 0, & (z < 0), \\ \partial_z^2 \tilde{\varphi}_{\text{in}} - (\kappa^2 + q^2) \tilde{\varphi}_{\text{in}} &= -\frac{1}{\varepsilon_{\text{in}}} \delta(z - z'), & (0 < z < d), \\ \partial_z^2 \tilde{\varphi}_> - q^2 \tilde{\varphi}_> &= 0, & (0 < z).\end{aligned}$$

Les solutions générales de ces équations s'écrivent

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_< &= A_< e^{-qz} + B_< e^{qz}, \\ \tilde{\varphi}_{\text{in}} &= A_{\text{in}} e^{-pz} + B_{\text{in}} e^{pz} + \frac{e^{-p|z-z'|}}{2\varepsilon_{\text{in}} p}, \\ \tilde{\varphi}_> &= A_> e^{-qz} + B_> e^{qz},\end{aligned}$$

le dernier terme de $\tilde{\varphi}_{\text{in}}$ correspondant à la fonction de Green de l'équation de Helmholtz à une dimension avec conditions aux bords à l'infini. On a noté

$$p = \sqrt{q^2 + \kappa^2}.$$

Les différents coefficients A_i et B_i sont spécifiés par les conditions aux interfaces du potentiel. Les coefficients $A_<$ et $B_>$ sont nuls pour que le potentiel s'annule en $z \rightarrow \pm\infty$. Aux interfaces, le potentiel est continu

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_<(z = 0) &= \tilde{\varphi}_{\text{in}}(z = 0), \\ \tilde{\varphi}_<(z = d) &= \tilde{\varphi}_{\text{in}}(z = d);\end{aligned}\tag{2.5}$$

en intégrant l'éq. (2.4) autour des interfaces, la continuité du potentiel entraîne la continuité de $\varepsilon(z)\partial_z \tilde{\varphi}$,

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{out}} \partial_z \tilde{\varphi}_<|_{z=0} &= \varepsilon_{\text{in}} \partial_z \tilde{\varphi}_{\text{in}}|_{z=0}, \\ \varepsilon_{\text{out}} \partial_z \tilde{\varphi}_>|_{z=d} &= \varepsilon_{\text{in}} \partial_z \tilde{\varphi}_{\text{in}}|_{z=d}.\end{aligned}\tag{2.6}$$

Les conditions de continuité précédentes ne sont rien d'autre que les conditions interfaciales classiques satisfaites par le potentiel électrostatique: continuité du potentiel et de la composante normale du vecteur de déplacement. Le propagateur est ainsi complètement déterminé et, on obtient,

$$\tilde{\varphi}_<(q, z, z') = \frac{\Delta_+ e^{p(d-z')} + \Delta_- e^{-p(d-z')}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} e^{qz},\tag{2.7}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_{\text{in}}(q, z, z') &= \frac{e^{-p|z-z'|}}{2\varepsilon_{\text{in}} p} \\ &+ \frac{\Delta_-}{2\varepsilon_{\text{in}} p} \left[\frac{\Delta_+ e^{-p(z'+z-d)} + \Delta_- e^{-p(z-z'+d)} + \Delta_+ e^{-p(d-z'-z)} + \Delta_- e^{-p(z'+d-z)}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} \right],\end{aligned}\tag{2.8}$$

$$\tilde{\varphi}_>(q, z, z') = \frac{\Delta_+ e^{pz'} + \Delta_- e^{-pz'}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} e^{-qz},\tag{2.9}$$

pour $0 < z' < d$.

De la même façon, si la charge source est à l'extérieur de l'électrolyte, on obtient

$$\tilde{\varphi}_<(q, z, z') = \frac{e^{-q|z-z'|}}{2\varepsilon_{\text{out}}q} + \left[\frac{\Delta_+ e^{pd} + \Delta_- e^{-pd}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} - \frac{1}{2\varepsilon_{\text{out}}q} \right] e^{q(z+z')}, \quad (2.10)$$

$$\tilde{\varphi}_{\text{in}}(q, z, z') = \frac{\Delta_+ e^{p(d-z)} + \Delta_- e^{-p(d-z)}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} e^{qz'}, \quad (2.11)$$

$$\tilde{\varphi}_>(q, z, z') = \frac{2pe^{q(z'-z)}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}}; \quad (2.12)$$

si $z' < 0$. Pour avoir une écriture plus ramassée, nous avons introduit la notation $\Delta_{\pm} = \varepsilon_{\text{in}}p \pm \varepsilon_{\text{out}}q$.

Dans la suite, nous nous intéresserons particulièrement à des situations où la charge est à la surface. Dans ce cas, le potentiel écranté dans les trois zones devient

$$\tilde{\varphi}_<(q, z, 0) = \frac{\Delta_+ e^{pd} + \Delta_- e^{-pd}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} e^{qz}, \quad (2.13)$$

$$\tilde{\varphi}_{\text{in}}(q, z, 0) = \frac{\Delta_+ e^{p(d-z)} + \Delta_- e^{-p(d-z)}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}}, \quad (2.14)$$

$$\tilde{\varphi}_>(q, z, 0) = \frac{2p\varepsilon_{\text{in}}}{\Delta_+^2 e^{pd} - \Delta_-^2 e^{-pd}} e^{-qz}. \quad (2.15)$$

L'expression exacte ainsi obtenue est relativement compliquée. Afin d'avoir une meilleure compréhension qualitative du comportement du propagateur écranté dans une géométrie confinée, explicitons son expression dans quelques cas limites.

2.3 Limite unidimensionnelle.

L'objectif d'une partie de notre travail est comprendre quelle est l'influence de la nature discrète des charges de surface; la comparaison se faisant avec les surfaces chargées de manière homogène. Il est donc utile de préciser en premier lieu quelle est la forme du propagateur écranté à une dimension, autour de surfaces chargées homogènes.

Le propagateur créé par des surfaces de densité de charge source σ en $z' = 0$ et $z' = d$, peut se retrouver directement à partir des résultats du chapitre précédent. On le note $\varphi_{1D}(z)$ et il s'obtient comme superposition des potentiels créés par chaque charge

$$\varphi_{1D}(z) = \sigma \int d^2 \rho \varphi(\boldsymbol{\rho}, z, 0) + \sigma \int d^2 \rho \varphi(\boldsymbol{\rho}, z, d).$$

La seule composante de Fourier contribuant à l'intégrale sur toute la surface est celle en

$\mathbf{q} = 0^1$; on a $\varphi_{1D}(z) = \sigma \tilde{\varphi}_{\text{in}}(0, z, 0) + \sigma \tilde{\varphi}_{\text{in}}(0, z, d)$, ce qui donne

$$\varphi_{1D}(z) = \frac{\sigma}{\kappa \varepsilon_{\text{in}}} \frac{\cosh(\kappa(z-d)) + \cosh \kappa z}{\sinh \kappa d}. \quad (2.16)$$

Le potentiel est symétrique et décroît exponentiellement depuis les interfaces sur une longueur de κ^{-1} [2]. On peut remarquer aussi qu'à une dimension, il n'y a pas d'effet de charges images; la nature diélectrique du milieu environnant n'a aucune importance.

2.4 Expression du propagateur à faible distance de la charge source

Autour de la charge source, à des distances inférieures à la longueur de Debye κ^{-1} , sur une interface de l'électrolyte ($z' = 0$), on a $\kappa z \ll 1$ et $\kappa \rho \ll 1$; l'écrantage est très faible et le potentiel peut être obtenu en bonne approximation en prenant la limite $\kappa \rightarrow 0$.

En fonction de l'épaisseur, deux comportements sont alors possibles. Si $\kappa d \gg 1$, la deuxième interface n'influence pas le propagateur à courte portée, on retrouve alors le potentiel créé par une charge nue à l'interface de deux diélectriques différents [47]

$$\varphi(\rho, z, 0) \simeq \frac{1}{2\pi(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})r}, \quad \kappa d \gg 1. \quad (2.17)$$

Le propagateur est sphérique à courte distance. Si au contraire l'épaisseur est faible, $\kappa d \ll 1$, à petite distance, l'écrantage n'agit pas du tout et le propagateur prend la forme du propagateur électrostatique nu dans la géométrie d'un "sandwich" diélectrique $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}/\varepsilon_{\text{out}}$,

$$\varphi(\rho, z, 0) = v(\rho, z; 0), \quad \kappa d \ll 1. \quad (2.18)$$

Il n'y a pas, dans ce cas, de forme analytique simple, on peut toutefois voir assez facilement que la variation avec la distance latérale reste en $\varphi(\rho, z; 0) \propto \rho^{-1}$.

2.5 Développement asymptotique du propagateur à longue distance

Le comportement à faible distance reste celui attendu à savoir une disparition de l'effet d'écrantage à des distances inférieures à la longueur de Debye. A l'opposé, nous

¹Cela se traduit par la relation $\int \frac{d^2 \rho}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \rho} = \delta(\mathbf{q})$

allons montrer maintenant que le comportement aux grandes distances est lui tout à fait singulier. Le propagateur à longue portée a une décroissance algébrique.

Pour obtenir la forme à longue portée, il faut développer asymptotiquement l'intégrale de Fourier définissant le potentiel. Pour cela, on développe la transformée de Fourier du potentiel $\tilde{\varphi}(q, z, z')$ aux petits vecteurs d'ondes \mathbf{q} [42, 48]:

$$\tilde{\varphi}(q, z, z') = \tilde{\varphi}(0, z, z') + q\tilde{\varphi}'(0, z, z') + \frac{q^2}{2}\tilde{\varphi}''(0, z, z') + \dots,$$

où le prime désigne la dérivée par rapport à q . Le potentiel prend alors la forme d'une série en ρ^{-1} :

$$\varphi(\rho, z, z') = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tilde{\varphi}^{(n)}(0, z, z')}{n!} \frac{\mathcal{M}_n}{\rho^{n+2}}, \quad (2.19)$$

avec les coefficients $\mathcal{M}_n = \int q^{n+1} J_0(q) dq$ qui sont donnés par

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{2m} &= 0 \\ \mathcal{M}_{2m+1} &= (-1)^m [(2m+1)!!]^2; \end{aligned}$$

avec la notation $(2m+1)!! = 1.3.5\dots(2m+1)$. Il n'y a pas de puissance d'ordre paire, et la série est de signe alterné. Il n'y a pas convergence absolue de la série, mais la troncature au premier ordre non nul devrait permettre d'obtenir la forme asymptotique du propagateur lorsque $\rho \rightarrow \infty$.

Comme $\mathcal{M}_0 = 0$, il faut poursuivre le développement à l'ordre suivant; à grande distance le propagateur écranté est donc donné de manière approchée par²

$$\varphi(\rho, z, z'; 0) \simeq -\frac{\tilde{\varphi}'(0, z, z')}{2\pi\rho^3}. \quad (2.20)$$

De manière surprenante, nous constatons que le propagateur ne suit pas une décroissance exponentielle avec la distance latérale mais algébrique en ρ^{-3} . A partir de l'expression de $\tilde{\varphi}(q, z, z')$ calculée dans la Sect. 2.2.2 (2.5-2.12), on peut ainsi obtenir la forme asymptotique du propagateur dans pour toutes les valeurs de z et z' . Dans le cas particulier où la charge source est sur l'interface, on a

$$\varphi(\rho, z, 0) \simeq \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^2 \rho^3} \frac{\cosh(\kappa(2d-z)) + 3 \cosh(\kappa z)}{2 \sinh^2(\kappa d)}, \quad (2.21)$$

On observe que dans la direction normale aux interfaces, la décroissance exponentielle est maintenue. Il en résulte en particulier que pour des épaisseurs supérieures à la longueur

²Pour s'affranchir de la génération d'une série asymptotique (2.19) ayant une convergence mal contrôlée, on peut obtenir (2.20) d'une façon analogue en intégrant (2.3) par partie. On montre que le potentiel écranté peut s'écrire : $\varphi(\rho) = -\frac{1}{2\pi\rho^3} \int_0^\infty q\tilde{\varphi}'(q/\rho) J_1(q) dq$. Dans la limite $\rho \rightarrow \infty$, il apparaît de manière évidente que le potentiel écranté prend la forme : $\varphi(\rho) = -\frac{\tilde{\varphi}'(0)}{2\pi\rho^3} \int_0^\infty q J_1(q) dq = -\frac{\tilde{\varphi}'(0)}{2\pi\rho^3}$.

de Debye, $\kappa d \gg 1$, la deuxième interface n'a que peu d'influence sur le potentiel. Mais, la conclusion principale à tirer est que le propagateur est fortement anisotrope aux longues distances; la décroissance est beaucoup plus rapide dans la direction normale aux interfaces que dans la direction tangentielle.

2.6 Discussion

En résumé, le propagateur écranté dans un électrolyte confiné entre deux isolants a les dépendances suivantes: suivant la direction parallèle au plan, on observe des décroissances algébriques aux faibles et aux longues distances,

$$\varphi(\rho, z, z') \propto \begin{cases} \rho^{-1} & \text{si } \kappa\rho \ll 1 \\ \rho^{-3} & \text{si } \kappa\rho \gg 1 \end{cases}$$

La décroissance algébrique en ρ^{-3} est le résultat le plus étonnant de ce chapitre. Comme on le verra, cette décroissance algébrique le long des interfaces est à l'origine de beaucoup de comportements dans les électrolytes confinés, rapportés dans cette thèse.

Une telle dépendance a déjà été obtenue dans les électrolytes limités par une seule interfaces par Hurd [24] dans le cas particulier $z = z' = 0$ et, étendue par Aveyard *et al.* [25] aux cas $z = z' < 0$. Cette décroissance algébrique du potentiel écranté a été aussi montrée dans le cas d'électrolytes confinés dans un plan [49, 50], qui est aussi un cas particulier de notre modèle dans lequel les charges sont des tiges de longueurs d ; le propagateur écranté s'obtient, dans ce cas, en intégrant le propagateur que nous avons calculé sur z et z' entre 0 et d .

Notre approche pour obtenir la forme asymptotique du propagateur est cependant assez différente des cas particuliers cités précédemment. Elle s'avère, plus générale puisque on peut obtenir très simplement avec (2.20) l'expression analytique du propagateur aux grandes distances dans toutes les configurations possibles pour la source (z') et le point d'application (z).

On peut trouver un résultat analogue à (2.20) dans le domaine des plasmas classiques, systèmes formellement équivalents aux électrolytes où un grand nombre de développements théoriques ont précédés ceux effectués dans les électrolytes. Ainsi, Jancovici et Baus [41, 51] ont été les premiers à montrer la dépendance en ρ^{-3} de la fonction de corrélation charge-charge près de l'interface d'un plasma occupant un demi-espace. Par la suite, Carnie [42] a étendu le calcul de cette fonction de corrélation aux plasmas confinés entre deux interfaces et, a obtenu un résultat similaire à (2.20) avec un développement asymptotique analogue.

On note enfin, qu'au-delà de la forme algébrique, notre calcul, Eq. (2.21), permet d'appréhender l'effet de l'épaisseur relative κd sur le propagateur et donc sur les propriétés physiques du film. On peut remarquer dès à présent que la seconde interface n'influe sur le propagateur que lorsque l'épaisseur reste inférieure ou comparable à la longueur de Debye. Dans la suite on parlera de *film épais* si $\kappa d \gg 1$, lorsque l'influence du confinement est négligeable. L'autre cas, $\kappa d \leq 1$, qui nous intéressera particulièrement, sera appelé situation où le *film* est *fin* ou *mince*.

Chapitre 3

Distribution des ions en solution autour d'une charge de surface

La première conséquence à envisager lorsque les interfaces sont couvertes de charges ponctuelles, est l'inhomogénéité de la distribution d'ions correspondante. La densité de charge de volume est maintenant modulée dans le plan des interfaces.

Dans les systèmes sans sel ajouté, lorsque le corps aqueux entre les interfaces ne contient que les contre-ions des charges de surface, cette inhomogénéité latérale a des conséquences importantes sur la distribution dans la direction normale aux interfaces. Les calculs dans le régime de couplage fort [37] et de champ moyen (couplage faible) [52] conduisent au même résultat, à savoir une plus forte localisation des contre-ions près des interfaces. La distribution moyenne en fonction de z est plus piquée au voisinage d'interfaces inhomogènes.

Dans les électrolytes, un tel effet n'est pas envisageable, tant que la théorie de Debye-Hückel est valable. En effet, sans contribution non-linéaire, la densité moyenne en direction z est toujours égale à celle créée par une surface homogène. En revanche, contrairement aux films sans sel, on peut s'intéresser à la distribution individuelle autour d'une charge de surface unique; la distribution totale n'est alors que la superposition des distributions individuelles. Le problème le plus intéressant est de savoir comment la distribution de charges d'écrantage s'adapte au confinement. On va donc s'intéresser principalement à la répartition latérale des ions lorsque l'on fait varier l'épaisseur.

Dans l'approximation de Debye-Hückel, la densité moyenne de charge $n(\mathbf{r})$, autour d'une charge test à l'origine, est directement proportionnelle au propagateur écranté (1.17),

$$n(\mathbf{r}) = -Q\kappa^2\varepsilon_{\text{in}}\theta(z)\theta(d-z)\varphi(\mathbf{r},0). \quad (3.1)$$

On vérifie aisément, à partir de l'expression du propagateur donné dans le chapitre précédent, la condition d'électroneutralité : $\int d^3r n(\mathbf{r}) = -Q$, qui indique que la charge totale contenue dans le nuage d'écrantage est égale à la charge de la source. Tout l'objet de cette section est de discuter la manière dont va se répartir cette charge $-Q$ autour de la charge de surface.

Intuitivement, on peut imaginer deux réactions possibles au confinement : (i) la densité de charge augmente autour de la charge de surface ou, (ii) la distribution s'étale latéralement. Nous allons voir que les deux phénomènes existent simultanément. L'importance relative des deux phénomènes sera quantifiée en introduisant un paramètre d'étalement ou une longueur caractéristique d'étalement.

3.1 Distribution d'ions dans un électrolyte limité par une seule interface

Pour comprendre qualitativement le comportement du nuage d'écrantage dans un électrolyte confiné, il est intéressant d'étudier la situation la plus simple d'un électrolyte occupant un demi-espace infini limité par une interface plane (cela revient à prendre la limite $\kappa d \rightarrow \infty$ dans nos calculs).

Autour de la charge de surface, dans un rayon inférieur à la longueur de Debye, nous avons montré au chapitre précédent que le propagateur écranté reste isotrope, sphérique (2.17). Il en va donc de même pour la distribution d'ions autour de la charge de surface. La présence de l'interface n'affecte que l'amplitude de la distribution.

A plus grande distance, en revanche, la distribution de charges est fortement déformée par la présence de l'interface. La densité de charge à de larges distances latérales est donnée à un facteur près par le développement du propagateur (2.21)

$$n(\rho, z) \simeq \frac{Q \varepsilon_{\text{out}}}{2\pi \varepsilon_{\text{in}} \rho^3} e^{-\kappa z}, \quad \kappa \rho \gg 1. \quad (3.2)$$

La décroissance de la densité le long des interfaces est algébrique alors qu'elle est exponentielle dans la direction normale au plan. La distribution est fortement anisotrope, il y a une accumulation des charges d'écrantage au voisinage de l'interface. La distribution de charge n'a plus de largeur caractéristique évidente dans le plan $\{x, y\}$, tous les moments de la distribution en ρ divergent.

Cette accumulation aux interfaces peut-être comprise qualitativement en remarquant qu'un ion de charge opposée à la charge source augmente son énergie d'interaction avec

la charge en se plaçant près de l'interface, car il peut interagir *via* l'isolant où il n'y a pas d'écrantage.

L'eq. (3.2) nous indique que l'amplitude de la queue algébrique de la distribution est directement proportionnelle au rapport des constantes diélectriques de l'électrolyte et de l'isolant $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$. Le changement de ce ratio modifie l'intensité relative de l'énergie d'interaction électrostatique nue à travers l'isolant et à travers l'électrolyte. Lorsqu'il n'y a qu'une seule interface, l'effet des diélectriques peut s'expliquer simplement en terme de charges effectives dans l'isolant, "images" des charges de l'électrolyte et de charge relative $\frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}}}$. L'accumulation de charges près des interfaces est favorisée si les images sont faiblement chargées ou de charge opposée, et n'écrantent pas l'interaction. L'étalement du nuage d'écrantage va donc être d'autant plus important que le rapport des constantes diélectriques est grand.

Dans la limite où le rapport des constantes diélectriques est nulles, $\varepsilon_{\text{in}}/\varepsilon_{\text{out}} = 0$, (3.2) s'annule, il y a disparition de la queue algébrique. Dans ce cas, la transformée de Fourier, donnant l'expression de la densité de charge (2.13) peut se calculer exactement,

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{2\pi r}, \quad (\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0). \quad (3.3)$$

C'est exactement la distribution sphérique autour d'une charge dans un électrolyte infini, avec un facteur deux pour conserver l'électroneutralité. Dans cette limite, les charges images ont la même charge que celles de l'électrolyte. La symétrie sphérique est restaurée, il n'y a plus d'étalement.

Le cas simplifié dans lequel l'électrolyte n'est confiné que par un seul plan, nous a déjà permis de mettre en évidence le phénomène d'étalement latéral de la distribution de charge qui possède une queue algébrique à longue distance. Cette augmentation de la densité d'ions de charge opposée près des interfaces est due à la possibilité d'interaction non-écrantée à travers le milieu extérieur et, est donc contrôlée par le paramètre $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$.

3.2 Distribution des ions dans un électrolyte confiné

Si on ajoute une seconde interface, l'Eq. (2.21) nous montre que le propagateur et donc la distribution de charge n'est que très faiblement affectée tant que le deuxième plan est à une distance supérieure à la longueur de Debye. Si $\kappa d \gg 1$, il n'y a pas de confinement et les résultats du paragraphe précédent restent pertinents.

Pour des films plus fins, on va montrer que le comportement général reste le même, mais que l'étalement de la distribution est fortement dépendant de l'épaisseur. Pour étudier quantitativement le comportement du nuage d'écrantage, il est plus pratique de s'intéresser, non pas à la densité volumique de charge, mais à la densité de charge dans le plan *i.e.*, la densité de charge intégrée sur l'axe- z ,

$$\sigma(\boldsymbol{\rho}) = \int_0^d n(\boldsymbol{\rho}, z) dz. \quad (3.4)$$

On commence par le cas limite où $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$.

3.2.1 Limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$

Dans la limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$, la transformée de Fourier du propagateur (2.10) se simplifie, et la densité de charge dans le plan se réduit à

$$\sigma(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{Q\kappa^2}{2\pi} \int dq \frac{q}{q^2 + \kappa^2} J_0(q\rho).$$

L'expression précédente s'intègre exactement, on a [53]

$$\sigma(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{Q\kappa^2}{2\pi} K_0(\kappa\rho); \quad (3.5)$$

K_0 est la fonction de Bessel du second type et d'ordre zéro.

A longue distance, la densité de charge décroît exponentiellement, $\sigma(\boldsymbol{\rho}) \sim e^{-\kappa\rho}$. Il n'y a donc pas d'étalement latéral de la distribution (Fig. 3.1). On remarque aussi, que la densité surfacique est indépendante de l'épaisseur; $\sigma(\boldsymbol{\rho})$ est identique à la distribution de

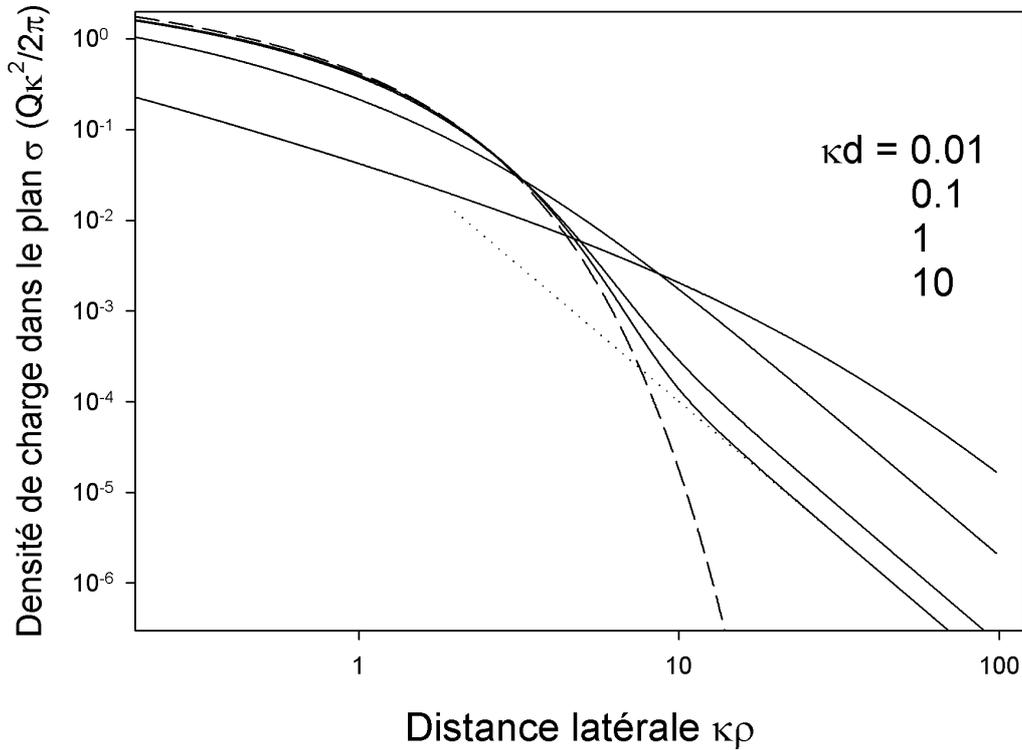


Figure 3.1: *Densité de charge intégrée dans le plan en fonction de la distance latérale pour diverse valeurs de l'épaisseur relative et pour $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0.1$. La courbe en tiret représente la densité à $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$, identique quel que soit l'épaisseur. La courbe en pointillé est la forme asymptotique donné dans le texte pour le cas $\kappa d = 10$.*

charge autour d'un fil infini de densité linéique de charge Q/d . Lorsque l'épaisseur du film varie, le nuage se densifie mais ne modifie pas sa forme. Le confinement induit une concentration de la distribution.

On ne peut plus interpréter directement ce résultat en terme d'images diélectriques. Néanmoins, la physique reste la même, les charges n'ont plus d'avantage à se placer près des interfaces puisque dans cette limite, il n'y a plus d'interaction à travers l'isolant.

3.2.2 Cas général, $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \neq 0$

Dans la situation où $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \neq 0$, on retrouve une décroissance algébrique de la densité aux larges distances,

$$\sigma(\rho) \simeq -\frac{Q\chi}{2\pi\kappa\rho^3} \quad (\kappa^*\rho \gg 1), \quad (3.6)$$

traduisant l'étalement latéral du nuage d'écrantage. L'Eq. (3.6) est obtenue en intégrant sur z , le développement aux grandes distances du propagateur (2.19). On peut montrer que le n -ième coefficient de la série implique la dérivée n -ième de $\frac{q}{p} \frac{1}{\varepsilon_{\text{int}}p + \varepsilon_{\text{out}}q \coth pd/2}$ en $q = 0$. On voit alors facilement que la série est une série en terme de $\frac{\chi}{\kappa p}$; le paramètre χ étant défini par

$$\chi = \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \coth(\kappa d/2). \quad (3.7)$$

Ce paramètre pouvant être très grand lorsque l'épaisseur est très faible, cela induit l'existence d'une condition supplémentaire pour que le développement en série (2.19) soit valable. Il faut que le paramètre de la série $\frac{\chi}{\kappa p} \rightarrow 0$ pour les grandes valeurs de $\kappa\rho$. On doit donc avoir $\kappa\rho \gg \chi$ en plus de la condition $\kappa\rho \gg 1$. On en vient ainsi à définir une nouvelle longueur $1/\kappa^*$ comme

$$\kappa^* = \begin{cases} \kappa & \text{si } \chi < 1 \\ \kappa\chi^{-1} & \text{si } \chi > 1 \end{cases}, \quad (3.8)$$

la valeur asymptotique de la densité intégrée étant valable qu'au-delà de cette longueur (3.6).

Le calcul numérique de la densité, reporté sur la figure 3.1, confirme le calcul analytique. La densité dans le plan possède une queue algébrique aux longues distances latérales. La densité de charge à longue distance (respectivement à courte distance) est d'autant plus importante (respectivement faible) que l'épaisseur est faible devant la longueur de Debye. L'étalement augmente lorsque l'épaisseur relative diminue. Si $\chi > 1$, ce qui correspond sur notre courbe à l'épaisseur relative de 0.01, cette queue algébrique commence à des longueurs beaucoup plus grandes, confirmant la discussion du paragraphe précédent. On remarque, enfin, le bon accord, au-delà de la simple loi d'échelle, entre la forme (3.6) et la fonction exacte.

3.2.3 Signification physique du paramètre χ et de la longueur

$1/\kappa^*$

L'Eq. (3.6) nous montre que la densité d'ions loin de la charge de surface dépend de l'épaisseur au travers d'un paramètre χ . Pour avoir une idée plus claire de ce que représente ce paramètre ainsi que la longueur associée $1/\kappa^*$, on calcule la fraction de la charge d'écrantage qui s'étale. Cette fraction étalée correspond à la quantité de charge

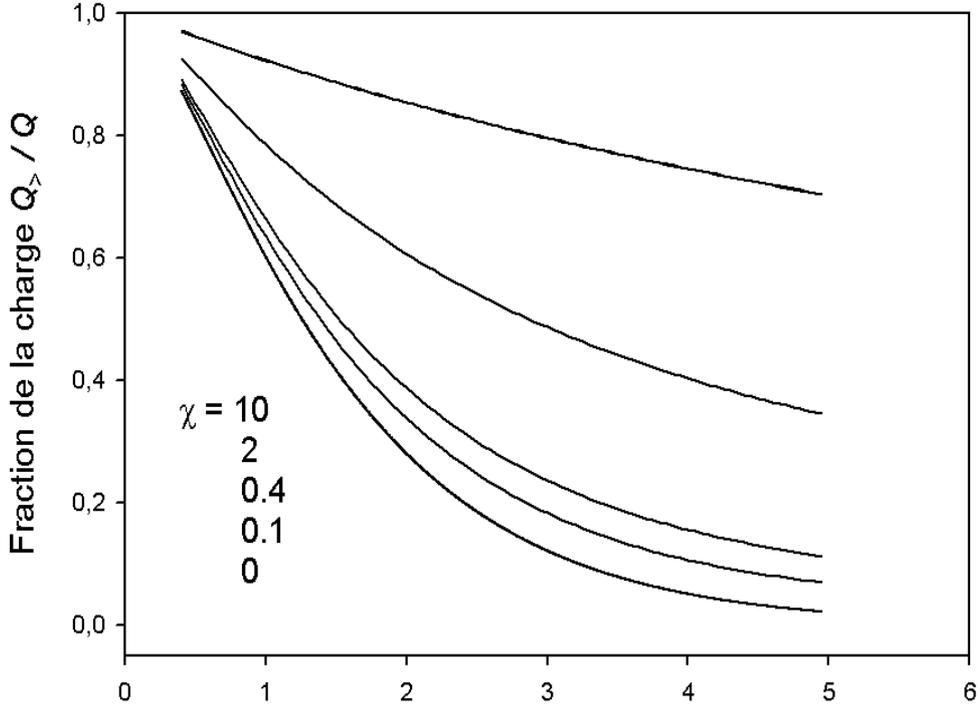


Figure 3.2: Fraction de la charge à l'extérieur du cylindre de rayon ρ , pour diverse valeur du paramètre d'étalement χ . Les courbes correspondantes aux valeurs $\chi = 0, 0.2, 0.4, 2, 10$ sont obtenues pour les couples $(\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}, \kappa d) = (0, 1), (0.05, 0.5), (0.1, 0.5), (0.2, 0.2), (1, 0.2)$.

contenue dans la queue algébrique de la distribution. On introduit donc $Q_{>}$, la quantité de charge située à l'extérieur du cylindre de rayon ρ centré sur la charge,

$$Q_{>}(\rho) = 2\pi \int_{\rho}^{\infty} d\rho' \rho' \sigma(\rho). \quad (3.9)$$

En intégrant la densité de charge surfacique (3.6), on obtient pour des rayons grands

$$Q_{>}(\rho) = -Q \frac{\chi}{\kappa \rho} \quad \kappa^* \rho \gg 1. \quad (3.10)$$

Si $\chi \ll 1$, on peut extrapoler à la limite de validité du développement. On a $Q_{>}(\kappa^{-1}) = Q\chi$, le paramètre χ peut donc être interprété comme la fraction (faible) de charge d'écrantage située au-delà de la longueur de Debye. Dans ce cas, presque toute la charge est contenue dans le cylindre de rayon égale à la longueur de Debye. Si $\chi \gg 1$, le raisonnement précédent ne s'applique plus. On peut toutefois conclure que presque toute

la charge est située au-delà de la longueur de Debye. Il apparaît dans ce cas une nouvelle longueur caractéristique $1/\kappa^* = \chi/\kappa$, qui détermine la nouvelle largeur typique du nuage d'écrantage; en effet, $1/\kappa^*$ est la longueur à partir de laquelle la quantité de charge située au-delà est faible.

Le paramètre χ caractérise donc le degré d'étalement du nuage d'écrantage. Si $\chi \ll 1$, la distribution inhomogène d'ions autour de la charge de surface peut-être considérée comme faiblement étalée; à l'opposé, si $\chi \gg 1$, le nuage est très étalé, la charge est renvoyée bien au-delà de la longueur de Debye. Ces comportements sont bien illustrés par la figure 3.2 qui montre l'augmentation significative de la fraction étalée lorsque χ augmente.

Pour relier ce comportement aux paramètres physiques que sont l'épaisseurs, la longueur de Debye et les constantes diélectriques, exprimons χ (3.7) pour des films épais et fins,

$$\chi = \begin{cases} 2 \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \frac{1}{\kappa d} & \kappa d \ll 1 \\ \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} & \kappa d \gg 1 \end{cases} \quad (3.11)$$

La condition de faible étalement $\chi \ll 1$ ne peut-être atteinte que pour des petites valeurs du rapport des constantes diélectriques $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \ll 1$. Dans ce cas, la Fig. 3.1 nous montre que la distribution de charge est très proche de la distribution à $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$. La partie de la charge contenue dans les queues algébriques est négligeable et on peut prendre l'approximation $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$. Lorsque $\chi \ll 1$, le nuage se concentre, la densité augmente avec l'accroissement du confinement.

La situation où le nuage est très étalé, $\chi \gg 1$, n'apparaît que dans des films fins, le rapport des constantes diélectriques étant toujours au maximum de l'ordre de l'unité. Cela se traduit par la condition $\kappa d \ll 2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$. Dans ce cas, même si $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$ est faible, la distribution surfacique de charge dévie fortement du cas $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$. Ceci est illustré sur la Fig. 3.1, où $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0.1$; lorsque l'épaisseur relative est inférieure à 0.2, il y a une forte déviation avec la distribution à $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$. La densité autour de la charge est beaucoup plus faible, le nuage s'est étalé jusqu'à une nouvelle longueur $1/\kappa^*$.

3.3 Discussion

Le nuage d'écrantage d'une charge test dans un film électrolyte fin présente donc deux comportements différents en fonction du paramètre χ . Si $\chi < 1$, le nuage est faiblement étalé, la charge d'écrantage est localisée près de la charge source, à une distance inférieure à la longueur de Debye. Dans la limite opposée, presque toute la charge est renvoyée au-delà de la longueur de Debye. Cela veut dire, dans ce cas, que la longueur d'écrantage

de Debye perd sa signification physique. L'écrantage se fait sur une longueur supérieure, égale à χ/κ .

En pratique, si le solvant considéré est de l'eau, alors $\varepsilon_{\text{in}} \approx 80\varepsilon_0$; tandis que dans le milieu entourant, $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_0$ est souvent de l'ordre de l'unité. Pour observer un étalement fort, il faut donc que la longueur de Debye soit de l'ordre de quarante fois l'épaisseur. On rappelle que les valeurs typiques de la longueur de Debye sont $1\text{nm} < \kappa^{-1} < 100\mu\text{m}$, l'épaisseur du film devant être supérieure à $2 - 3\text{nm}$ pour que l'on puisse considérer le film interstitiel comme un liquide.

On peut finalement s'interroger sur la validité de l'approximation de Debye-Hückel dans les films fins, $\kappa d \ll 1$. Lorsque le nuage est faiblement étalé, l'argument de Kholodenko [34], selon lequel le nombre d'ions contenus dans le nuage doit être très supérieur à un (1.5), s'écrit pour un film fin ($\kappa d \ll 1$)

$$n_s \kappa^{-2} d \gg 1; \quad (3.12)$$

combiné à la condition de film mince, $\kappa d \ll 1$, on obtient aux facteurs numériques près

$$\kappa^{-1} \gg d \gg l_B. \quad (3.13)$$

La théorie de Debye Hückel devrait s'appliquer tant que la longueur de Bjerrum est inférieure à l'épaisseur.

Mais la question principale est de savoir si l'étalement fort est compatible avec l'approximation de Debye-Hückel ou si au contraire, il s'agit d'un artefact montrant justement que l'on est sorti du domaine d'application de DH. Avec le même argument que (3.12), on doit satisfaire lorsqu'il y a étalement fort

$$n_s \kappa^{*-2} d \gg 1, \quad (3.14)$$

mais comme $\kappa^{*-1} > \kappa^{-1}$, cette condition est "encore mieux" satisfaite dans les films étalés. En recoupant la condition (3.13) et la condition d'étalement fort $\chi \gg 1$, on obtient, tout de même, une restriction pour l'existence de cet étalement. En effet, l'étalement s'observe lorsque l'épaisseur d devient plus faible que $2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}\kappa^{-1}$. D'après (3.13), pour que transition étalement faible-étalement fort ait lieu, il faut donc que

$$2 \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \kappa^{-1} \gg l_B, \quad (3.15)$$

c'est-à-dire que la longueur de Debye soit très grande. On peut remarquer que cette dernière condition implique que la longueur de Debye soit supérieure à la longueur de Bjerrum dans l'isolant, $l_B^{\text{isolant}} = \frac{\varepsilon_{\text{in}}}{\varepsilon_{\text{out}}} l_B$. Dans ces conditions, (3.14) nous montre qu'il

n'y a plus de limite inférieure à l'épaisseur. En reprenant les ordres de grandeurs de la longueur de Debye et de la longueur de Bjerrum ($l_B \simeq 8 \text{ \AA}$), il faut donc avoir une longueur de Debye supérieure à $32nm$, ce qui correspond à un écrantage d'intensité moyenne. En fait, la condition $d \gg l_B$, étant toujours satisfaite, on pourra observer l'étalement dès que $\chi \gg 1$.

Chapitre 4

Interaction à longue portée entre charges de surface

4.1 Introduction

La conséquence la plus directe de la décroissance algébrique du propagateur écranté dans le plan des interfaces d'un électrolyte confiné (c.f. Chap. 2, Eq. (2.20)) est l'existence de force à longue portée entre les charges malgré l'écrantage.

L'existence de ces forces à longue portée a été envisagée initialement par Pieranski [23] en étudiant la cristallisation à deux dimensions de particules colloïdales chargées à l'interface électrolyte/huile. L'image qu'il a proposée était celle d'une interaction entre les dipôles formés par les colloïdes et leurs nuages d'écrantages. Aux interfaces de l'électrolyte, la distribution d'ions étant limitée par le plan, elle n'est plus centrée sur la charge mais un peu décalée suivant l'axe normal au plan. Il résulte que les ions et la charge source forme un dipôle normal au plan des interfaces, comme le montre la figure 4.1. Ceci a été confirmé théoriquement par Hurd [24] qui a montré que l'énergie d'interaction entre charges de surface varie comme $V \propto Q^2 \kappa^{-2} / \rho^3$, ce qui semble créditer l'image d'une interaction entre moments dipolaires $\mu = Q\kappa^{-1}$.

Ce calcul a été étendu au cas où les colloïdes chargés se trouvent à une distance finie l de l'interface, à l'extérieur de l'électrolyte. Si cette distance est supérieure à la longueur d'écrantage, c'est elle qui va déterminer le moment dipolaire à prendre en compte, $\mu = Ql$ [25]. On peut aussi signaler le travail de Goulding et Hansen [54] prenant en compte la taille finie des particules colloïdales. Conformément à ce qui est attendu, l'énergie d'interaction présente un cross-over entre celle de deux plans chargés, à courte distance et, celle de deux points chargés, à longue distance. Dans cette limite, l'énergie d'interaction

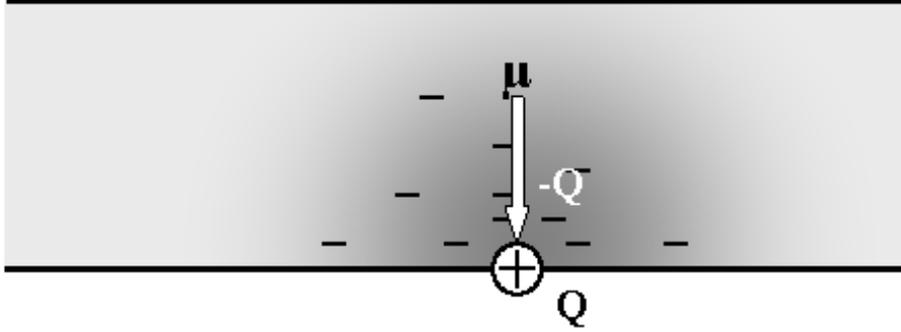


Figure 4.1: *Représentation schématique du moment dipolaire formé par une charge de surface et son nuage d'écrantage.*

obtenue est celle obtenue par Hurd et de nouveau associée à une interaction de type dipolaire.

Cette image d'interaction dipolaire est maintenant largement répandue et utilisée de manière systématique dans les travaux récents [26, 28, 27]. Il faut toutefois préciser à ce point ce que l'on entend exactement par image dipolaire, une grande confusion régnant dans la littérature. Tous les calculs de l'interactions entre colloïdes chargés sont faits à partir de la théorie de Debye-Hückel, dans laquelle l'énergie d'interaction est directement proportionnelle au propagateur écranté (1.14),

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = Q^2 \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (4.1)$$

Ce propagateur est lui-même égal au potentiel moyen créé par la charge en \mathbf{r}' et son nuage d'écrantage associé,

$$Q\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int n_t(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) dr'', \quad (4.2)$$

où $n_t(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ désigne la densité totale de charge (charge de surface et nuage) en \mathbf{r}'' induite par la charge en \mathbf{r}' . A longue distance, on peut faire un développement multipolaire du potentiel en développant le propagateur électrostatique $v(\mathbf{r}'', \mathbf{r})$, autour de la charge source *i.e.* autour de $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}'$. Les coefficients de la série obtenue correspondent aux moments multipolaires de la distribution de charge n_t [47]. Dans le cas de la charge et de son nuage d'ions, le premier ordre non nul est l'ordre dipolaire; à longue portée, le potentiel tend vers celui créé par un dipôle. L'énergie d'interaction est ensuite l'énergie de l'autre charge dans ce potentiel dipolaire; c'est une énergie de type dipôle-charge et non dipôle-dipôle [25]. Cette énergie va comme $\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu} / r^3$, avec les notations de la Fig. 4.2. A large

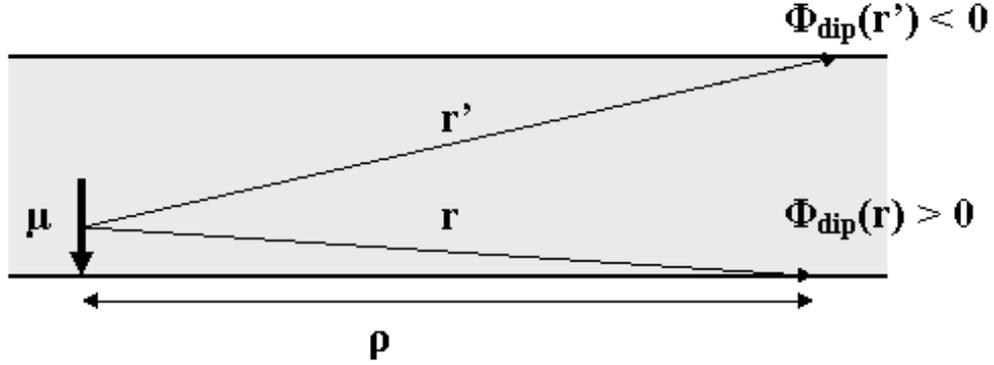


Figure 4.2: Schéma du dipôle dans le film électrolyte.

distance latérale, \mathbf{r} et $\boldsymbol{\mu}$ sont presque orthogonaux; on retrouve donc une énergie du type $V_{\text{dip}} \propto \pm \mu^2 / \rho^3$.

En partant du développement du propagateur écranté, nous allons obtenir directement la forme de l'énergie d'interaction entre charges dans un électrolyte confiné entre deux interfaces. Le but est bien sûr, de voir l'influence de ce confinement sur l'énergie d'interaction mais aussi de tester l'image dipolaire dans une autre géométrie où elle devrait s'appliquer.

4.2 Moment dipolaire de la distribution

Avant de calculer le potentiel d'interaction à longue portée, il est intéressant de calculer, en préambule, le moment dipolaire formé par la charge et la distribution inhomogène d'ions qu'elle induit. On le définit comme

$$\boldsymbol{\mu} = \int \mathbf{r}(n(\mathbf{r}) + Q\delta(\mathbf{r}))d^3r; \quad (4.3)$$

on rappelle que $n(\mathbf{r})$ est la densité de charge en volume. La distribution de charge étant cylindrique, le moment dipolaire est dirigé suivant l'axe-z, normal au plan des interfaces. La norme du moment dipolaire s'écrit donc

$$\mu = - \int zn(\rho, z)dzd^2\rho;$$

le signe moins vient du fait que la densité de charge du nuage est prise négative. Dans l'approximation de Debye-Hückel, la densité moyenne de charge est proportionnelle au

potentiel écranté $n(\mathbf{r}) = -\kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} Q \varphi(\mathbf{r}; 0)$ (3.1). Ce dernier s'exprime comme une transformée de Fourier dans le plan, l'intégrale précédente se réduit donc à $\mu = -\int_0^d z \tilde{\varphi}(q = 0, z, 0) dz$, en utilisant l'expression de la transformée de Fourier obtenue dans le Chap. 2 (2.14), on obtient finalement

$$\mu = Q \kappa^{-1} \tanh(\kappa d/2). \quad (4.4)$$

Dans les limites de films très épais et très fins, la norme du moment dipolaire est donnée par

$$\mu \simeq \begin{cases} Q \kappa^{-1} & \text{si } \kappa d \gg 1 \\ Q \frac{d}{2} & \text{si } \kappa d \ll 1 \end{cases}; \quad (4.5)$$

si le film est très épais, la charge écran est localisée à une distance typique de κ^{-1} ; si le film est très fin, la distribution en z est constante et le centre de la distribution de charge en volume est situé à $d/2$.

4.3 Energie d'interaction à longue portée

Dans l'approximation de Debye-Hückel, l'énergie d'interaction entre deux charges se réduit à l'énergie potentiel d'interaction électrostatique avec un potentielle effectif ou écranté (4.2). On a vu au Chap. 2 que le potentiel écranté à longue portée est obtenu en développant l'intégrale de Fourier aux grandes longueurs d'ondes (2.20); on a obtenu de manière générale

$$V(\rho, z, z') \simeq -\frac{Q^2 \tilde{\varphi}'(0, z, z')}{2\pi\rho^3}, \quad (4.6)$$

avec $\tilde{\varphi}'$ la dérivée de la transformée de Fourier du propagateur par rapport à q . Cette expression nous permet, en pratique, de calculer l'énergie d'interaction pour toutes les positions possibles des deux charges. On se limitera à deux situations typiques. On va s'intéresser tout d'abord à la situation où les charges sont aux interfaces de l'électrolyte. Ensuite pour discuter de la validité du développement multipolaire, nous détaillerons le cas où les charges sont situées à $z = d/2$, à mi-distance entre les deux interfaces, là où le moment dipolaire formé par la charge et son nuage est nul par symétrie, Fig. 4.5.

4.4 Energie d'interaction entre charges de surface

Pour des charges adsorbées à l'interface d'un film électrolyte, on peut distinguer deux types d'interaction: entre charges sur la même interface, notée dans la suite $V_{\perp\perp}$ et, entre

charges sur des interfaces opposées, $V_{\downarrow\uparrow}$. On a donc

$$V_{\downarrow\downarrow} = Q^2\varphi(\rho, 0, 0) \quad \text{et} \quad V_{\downarrow\uparrow} = Q^2\varphi(\rho, d, 0), \quad (4.7)$$

On déduit du développement général (4.6) et du calcul de $\tilde{\varphi}(q, z, z')$ rapporté dans la Sect. 2.2.2, l'énergie d'interaction entre charges de surfaces dans les deux configurations: si les charges sont sur la même interface, on a

$$V_{\downarrow\downarrow} \simeq \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2\rho^3}(2\coth^2\kappa d - 1), \quad (4.8)$$

et si les charges sont sur les interfaces opposées,

$$V_{\downarrow\uparrow} \simeq \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2\rho^3} \frac{2\cosh\kappa d}{\sinh^2\kappa d}. \quad (4.9)$$

On notera que l'énergie est toujours positive, il y a donc toujours répulsion entre les deux charges.

Pour contrôler la validité de notre calcul, nous avons calculé numériquement la transformé de Fourier exprimant l'énergie d'interaction. Les résultats pour diverses valeurs de l'épaisseur sont reportés sur la Fig. 4.3. On observe un très bon accord entre l'expression asymptotique donnée par (4.8) et la fonction exacte pour des distances supérieures à dix fois la longueur de Debye.

4.4.1 Limite de films épais

Lorsque la distance entre les interfaces est supérieure à la longueur de Debye, $\kappa d \gg 1$, le potentiel (4.8) à longue portée se réduit à

$$V(\rho, z, 0) \simeq \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2\rho^3} e^{-\kappa z};$$

l'interaction entre deux charges sur la même interface (4.8) est donc

$$V_{\downarrow\downarrow} \simeq \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2\rho^3}. \quad (4.10)$$

C'est exactement la forme calculée par Hurd [24] pour un électrolyte demi-infini. Pour des films épais, la présence de la seconde interface n'affecte que de manière négligeable l'interaction entre les charges de surface.

On note que l'interaction entre des charges sur des interfaces opposées, (4.9) devient pour des films épais

$$V_{\downarrow\uparrow} \simeq \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{\pi\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2\rho^3} e^{-\kappa d}. \quad (4.11)$$

L'interaction à travers le film est très écartée, il n'y a pas d'interaction à longue portée.

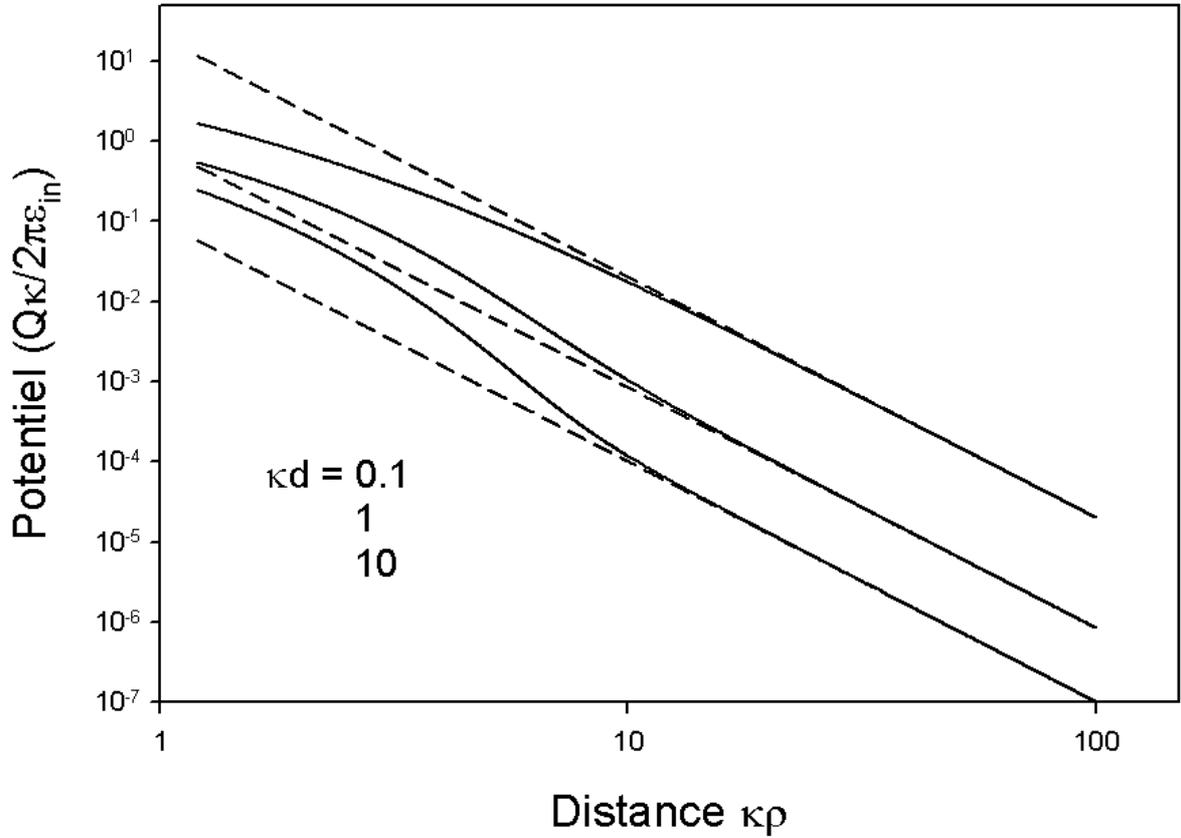


Figure 4.3: *Potentiel d'interaction entre deux charges, distantes de ρ , sur la même interface. Le rapport des constantes dielectriques est de $1/10$. Les droites en tiret représente les expressions asymptotiques donnée par l'Eq.(4.8).*

4.4.2 Limite de films minces

Pour des films minces $\kappa d \ll 1$, l'interaction entre deux charges est identique dans les deux configurations

$$V_{\downarrow\downarrow} = V_{\uparrow\uparrow} \simeq \frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}}}{\pi \varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^4 d^2 \rho^3}, \quad (\kappa^* \rho \gg 1). \quad (4.12)$$

L'interaction est beaucoup plus forte dans un film fin que dans un film épais d'un facteur $1/(\kappa d)^2$. Cette augmentation de l'interaction s'explique par le fait que les charges peuvent interagir à travers les deux milieux isolants entourant l'électrolyte.

Pour des épaisseurs très faibles, l'expression précédente n'est toutefois plus valable; contrairement à ce que prévoit (4.12), l'énergie d'interaction ne diverge pas pour des films infiniment fins, en $d = 0$. Comme nous l'avons déjà montré lors du développement de

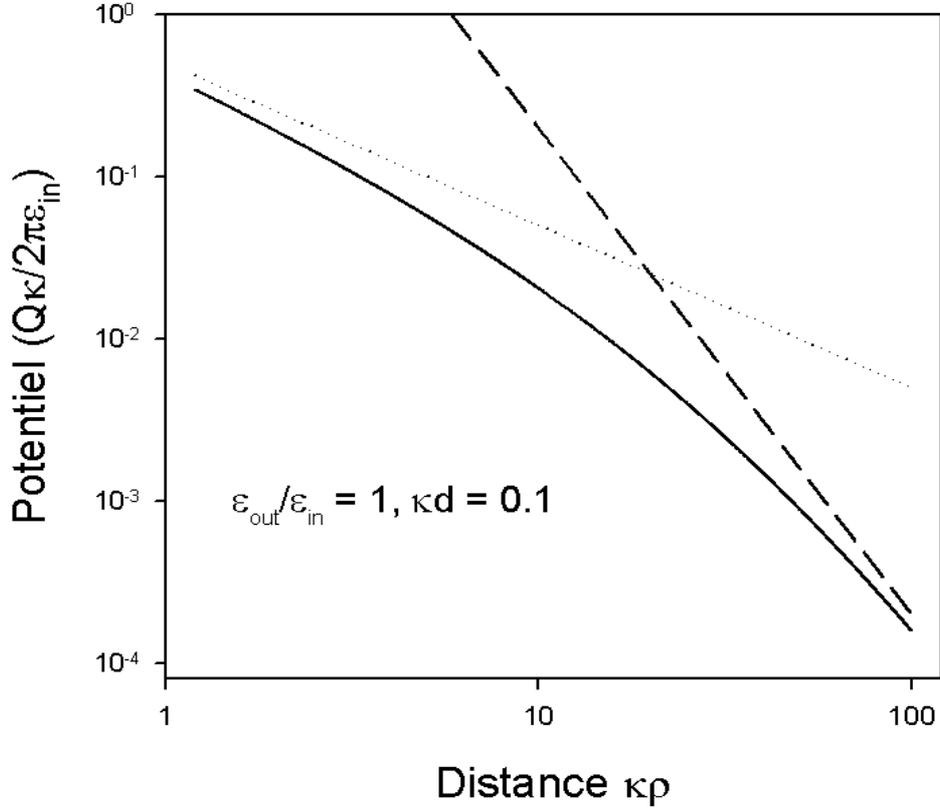


Figure 4.4: *Potentiel d'interaction entre deux charges sur la même interface. Ici nous avons $\chi = 20$. La droite en pointillée long est la limite en $\kappa\rho \gg \chi$, donnée par l'Eq. (4.7). La droite en pointillée court correspond au cas $\kappa\rho \ll \chi$, donné par (4.10)*

la distribution de charge, lorsque $\kappa d \ll 1$, la série (2.19) décrivant le développement du potentiel est une série en puissance de $(\chi/\kappa\rho)$ où $\chi = 2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}\kappa d$. Il en découle que si $\kappa^*\rho < 1$, avec κ^* l'inverse de la largeur latérale de la distribution d'ions d'écran défini par (3.8), la série ne permet plus d'obtenir la limite asymptotique. Dans la situation $\kappa\rho < \chi$ et $\kappa\rho \gg 1$, la forme asymptotique est simplement obtenue en prenant la limite $\kappa d \rightarrow 0$. Dans la limite des films très fins, on a alors

$$V_{\downarrow\downarrow} = V_{\uparrow\uparrow} \simeq \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_{\text{out}}\rho}, \quad (\kappa^*\rho \ll 1); \quad (4.13)$$

V se réduit à l'interaction entre deux charges "nues" dans le milieu extérieur.

La Fig 4.4, représentant le potentiel d'interaction pour un film très fin, nous montre que le régime en ρ^{-3} est atteint à des distances latérales beaucoup plus grandes. Pour des distances plus faibles, l'écrantage est faible et le potentiel décroît en ρ^{-1} .

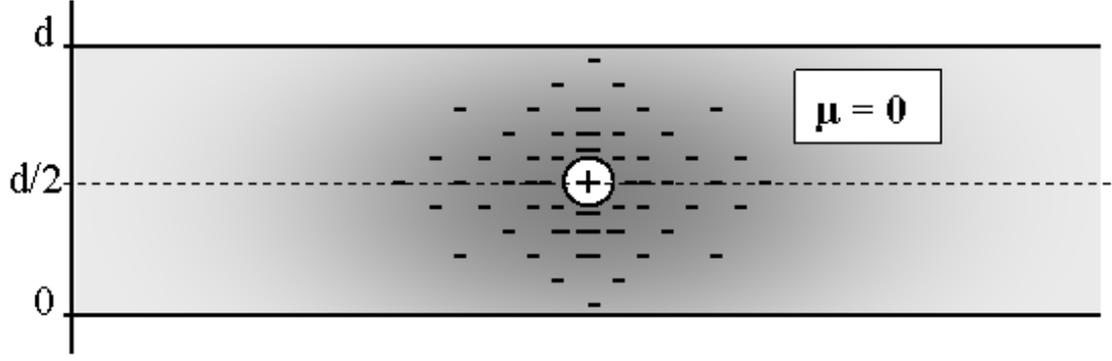


Figure 4.5: Représentation schématique de la charge et de son nuage d'écrantage, lorsque la charge est sur le plan de symétrie du film.

4.5 Interaction entre charges à équidistance des interfaces

Intéressons nous maintenant à la situation où les deux charges sont situées à mi-distance entre les deux surfaces, $z = d/2$ et $z' = d/2$, Fig. 4.5. Ce cas est détaillé non pas parce qu'il correspond à une situation d'intérêt particulier, mais parce qu'il permet de discuter la validité de l'image dipolaire.

A partir de l'expression générale de l'énergie potentielle d'interaction à longue portée (4.6) et de l'expression générale de la transformé de Fourier du propagateur (2.5), on obtient

$$V(\rho, d/2, d/2) = \frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}} \cosh^2 \kappa d/2}{\pi \varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^2 \rho^3 \sinh^2 \kappa d}. \quad (4.14)$$

Lorsque $\kappa d \rightarrow \infty$, il n'y a plus d'interaction à longue portée. Le système est équivalent à deux charges interagissant dans un électrolyte infini.

Pour de faibles épaisseurs $\kappa d \ll 1$, on retrouve la même expression que pour des charges à la surfaces (4.12),

$$V(\rho, d/2, d/2) = V_{\uparrow\downarrow} = V_{\downarrow\downarrow} \quad \kappa d \ll 1.$$

On peut remarquer de manière plus générale que pour des films fins, l'énergie d'interaction à longue portée entre deux charges de l'électrolyte ne dépend pas de leurs positions sur l'axe normal au plan. En effet, on peut constater que le développement de $\tilde{\varphi}'_{\text{in}}(0, z, z')$ (2.5) à $\kappa d \ll 1$ est indépendant de z et z' et, l'énergie d'interaction entre charges (4.6) d'un film électrolyte fin est toujours donnée par (4.12).

4.6 Validité du développement multipolaire

Pour des films d'épaisseur infinie, nous avons retrouvé le résultat établi par Hurd [24]. Le potentiel d'interaction à la surface varie comme l'inverse du cube de la distance, et comme le carré du moment dipolaire $V \propto \mu^2 \rho^{-3}$ (4.10), car $\mu = Q\kappa^{-1}$ dans ce cas. Cette expression est à l'origine de l'interprétation en terme de potentiel dipolaire.

Le calcul dans le cas d'un film d'épaisseur finie nous montre que cette image est fautive où au moins ne peut pas être généralisée simplement. Il est clair que les énergies d'interactions entre charges de surface (4.8, 4.9) ne sont pas directement proportionnelles au carré du moment dipolaire donné par (4.4), $V \propto \mu^2$. Mais là où se situe la principale différence, c'est dans le signe de l'énergie d'interaction. En effet, sur l'interface supérieure, le potentiel dipolaire d'un dipôle localisé sur l'interface inférieure change de signe et devient attractif. Notre calcul montre, au contraire, que quelles que soit leurs positions, l'interaction entre les charges est toujours répulsive.

Dans la configuration où une charge est située sur le plan de symétrie du film, à $z = d/2$, l'ordre dipolaire du développement multipolaire devrait être nul. En effet, dans cette géométrie, la symétrie selon l'axe- z est restaurée, la distribution de charge n'a plus de moment dipolaire. Les charges d'écrantage sont réparties en quantité équivalente au dessus et en dessous de la charge, Fig 4.5. Il y a maintenant formation d'un moment quadrupolaire Q_{zz} . Si le développement multipolaire était valable, le potentiel à longue distance devrait être dominé par le potentiel quadrupolaire qui décroît en ρ^{-5} . Notre calcul montre que cet argument postulé par Goulding et Hansen [54] n'est pas valable. A longue portée, l'interaction varie toujours en ρ^{-3} bien que la distribution n'ait pas de moment dipolaire.

Dans les films fins, $\kappa d \ll 1$, l'énergie d'interaction entre charges est la même quelles que soit leurs positions selon z , dans le film. Cette interaction est beaucoup plus forte que l'interaction dipolaire d'un facteur $V/V_{\text{dip}} = (\kappa d)^{-4}$, le moment dipolaire étant dans ce cas (4.5) $\mu = d/2$.

En conclusion, on a montré que l'interaction bien que variant comme ρ^{-3} n'est pas de nature dipolaire. La raison en est que le développement multipolaire n'a de sens que si la distribution de charge possède une limite spatiale nette. Or, nous avons vu que dans un électrolyte confiné, la distribution d'ions associée à une charge de surface s'étale latéralement, avec une décroissance algébrique $\sigma \propto \rho^{-3}$. Il en résulte que tous les moments de la distribution dans le plan diverge. Le développement multipolaire strict n'a donc pas de sens.

4.7 Conclusion

On peut simplement conclure que l'interaction entre charges dans un électrolyte confiné entre deux plans est fortement augmentée du fait de la possibilité d'interaction à travers l'isolant. L'écrantage n'est plus exponentiel mais algébrique.

Dans le cas des films fins, l'énergie d'interaction aux longues distances peut se mettre sous la forme

$$V(\rho, z, z') = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_{\text{out}}\rho} \Theta\left(\frac{\chi}{\kappa\rho}\right), \quad (4.15)$$

c'est-à-dire sous forme de l'énergie d'interaction dans le milieu extérieur, multipliée par un facteur d'écrantage Θ , dépendant du paramètre d'étalement de la distribution de charge en volume χ . Cette écrantage n'est plus exponentiel mais algébrique:

$$\Theta\left(\frac{\chi}{\kappa\rho}\right) = \begin{cases} \left(\frac{\chi}{\kappa\rho}\right)^2 & \text{si } \kappa^*\rho \gg 1 \\ 1 & \text{si } \kappa^*\rho \ll 1 \end{cases}, \quad (4.16)$$

il y a écrantage si la distance est supérieure à la longueur d'écrantage modifiée $1/\kappa^*$. En deçà de cette distance, les charges ne ressentent pas d'écrantage et l'interaction se réduit à l'interaction nue.

Nous pouvons faire une remarque sur le cas où les charges sont à l'extérieur de l'électrolyte. Cette situation, étudiée par Aveyard *et al.* [25, 26] est importante pour bien rendre compte de l'interaction entre grosses particules colloïdales aux interfaces d'un électrolyte. Nous n'avons pas détaillé cette situation dans la mesure où les déviations ne vont être pertinentes que lorsque les colloïdes ont une taille supérieure à la longueur d'écrantage. Or, les résultats principaux de notre étude concernent les films de taille inférieure à la longueur d'écrantage et donc de taille inférieure à la taille du colloïde.

Enfin, pour terminer, il est intéressant de noter que ce problème d'interaction entre particules colloïdales chargées dans une géométrie confinée offre encore de nombreuses perspectives théoriques. Quelques expériences récentes ont en effet montré qu'il peut exister une composante attractive à longue portée à la force s'exerçant entre deux colloïdes très fortement chargés [55]. Une discussion complète de cet effet, sujet à plusieurs contradictions et polémiques, peut être trouvée dans la revue de Grier rapportée dans [3]. Nos résultats montrent clairement que lorsque la théorie de Debye-Hückel s'applique, un tel effet ne peut pas exister. De manière plus générale, il a finalement été conclu que cette attraction ne pouvait pas s'obtenir avec une théorie de champ moyen de type Poisson-Boltzmann. On peut alors imaginer divers mécanismes responsable de cette attraction que l'on expose sous la forme de trois modèles extrêmement simplifiés:

(i) Si le colloïde est très fortement chargé, les contre-ions sont condensés près de la surface. Les corrélations entre les fluctuations spatiales de la distribution autour de deux colloïdes peuvent induire une force attractive, analogue à la force de van der Waals; pour plus de détail, voir l'article de Jönson et Wennerström dans [3].

(ii) Le deuxième mécanisme est lié au sur-écranage ("overcharging") des colloïdes par les contre-ions. Messina *et al.* [30] ont montré que le système colloïde + contre-ions condensés, a une énergie minimale lorsque le condensat contient plus de charges que le colloïde, c'est-à-dire lorsque le système n'est pas neutre. Si on prend alors deux colloïdes avec leurs contre-ions, de tel sorte que le système soit neutre, il existe des états métastables où un des colloïdes adsorbe des contre-ions en excès tandis que l'autre n'est que partiellement écrané; créant ainsi une attraction à longue portée (coulombienne) entre les deux colloïdes.

(iii) Enfin, si on considère l'énergie électrostatique d'un contre-ion entre les deux surfaces chargées de telle sorte que le système globale soit neutre, l'interaction électrostatique totale effective entre les deux interfaces est attractive [3]. Ce modèle très simple rend en fait bien compte des résultats obtenus dans le régime fort couplage [29].

Entre ces modèles très simples qui de plus ne rendent pas compte de l'influence du confinement et, les simulations numériques dans lesquelles il est difficile d'extraire les effets physiques pertinents, il n'y a pas de théorie permettant de rendre compte de manière convaincante de cette attraction; le problème reste donc largement ouvert.

Chapitre 5

Influence de la nature discrète des charges sur la pression de disjonction entre interfaces chargées

5.1 Introduction

La pression de disjonction est un objet transversal que l'on retrouve dans de multiples domaines de la "matière condensée molle" [1, 2, 4]. Cela désigne la force par unité de surface qui s'exerce entre deux surfaces prises habituellement planes et parallèles.

Les propriétés physiques des suspensions colloïdales dépendent directement des interactions s'exerçant entre les particules au niveau microscopique. Ces interactions sont décrites en termes de pression de disjonction agissant entre les surfaces des colloïdes. La forme de la pression détermine par exemple, l'agrégation ou non des colloïdes, la cristallisation, et les grandeurs thermodynamiques de la solution [1, 2]. La pression de disjonction est utilisée aussi pour traiter l'interaction entre films auto-assemblés de molécules amphiphiles. Elle détermine le pas smectique des phases lamellaires lyotropes, l'épaisseur des films noirs [57], et les forces agissant entre membranes biologiques. On peut enfin mentionner un autre domaine où on retrouve la notion de pression de disjonction: les films de mouillage [56]. Ainsi, l'épaisseur du film ainsi que l'instabilité de démouillage du film (analogue à l'instabilité de rupture des films de savons [57]) dépendent de la variation de la pression de disjonction du film avec l'épaisseur.

Le rôle central de ces forces de surfaces et la variété de leurs natures expliquent l'immense quantité de littérature consacrée à leurs études. Il convient avant tout de définir proprement cette notion de pression de disjonction. Suivant Derjaguin, il s'agit de

la différence entre la pression agissant sur les surfaces et la pression en volume en l'absence de surfaces [57].

Dans un grand nombre de situations, les surfaces sont chargées et une contribution importante à la pression de disjonction provient de l'interaction électrostatique entre les surfaces à travers le milieu aqueux, ionisé (salé) ou non. La théorie standard pour décrire ces interactions est celle de Gouy-Chapman. Les contre-ions sont traités avec l'approximation de champ moyen au travers de l'équation Poisson-Boltzmann [1, 4]. Cette théorie simple néglige de nombreux effets et, peut être mise en défaut dans certaines situations. Par exemple, lorsque la distance inter-plan est faible, l'approximation de milieu continu ne peut plus s'appliquer. La taille finie des ions est importante dans la mesure où ces ions sont hydratés dans l'eau et ont donc un rayon effectif beaucoup plus grand [58]. Le couplage entre les forces de van de Waals et l'interaction électrostatique écrantée est lui aussi non pris en compte dans la théorie. Les forces de van der Waals subissent aussi l'écrantage [44, 1, 43] et, de manière réciproque, la distribution d'ions autour des surfaces dépend de l'interaction de van der Waals entre les ions et les milieux limités par les surfaces [59].

Une limitation importante de la théorie est qu'il s'agit d'une théorie de champ moyen qui néglige donc les corrélations et les fluctuations de la distributions de contre-ions. Les simulations numériques de Guldbrand *et al.* [60] ont montré une déviation spectaculaire de la pression de disjonction par rapport à celle prédite par la théorie de Gouy-Chapman : la force entre surfaces chargées de même signe peut devenir attractive dans la limite de très forte densité de charge de surface. Ce comportement a été retrouvé théoriquement par Moreira et Netz [29], qui ont calculé la pression dans l'approximation de couplage fort, limite opposée au champ moyen.

Le problème soulevé par ces résultats numériques [60] a souvent été abordé en considérant les fluctuations latérales - dans le plan parallèle aux interfaces - de la densité de charge de surface et de la densité de contre-ions. L'idée, traitée ensuite de différentes manières : perturbation au champ moyen [17], théorie des liquides [61, 62], etc [18, 63]..., est la suivante : les fluctuations des densités de charge de surfaces et des couches de contre-ions condensés sont corrélées, s'adaptent en permanence pour diminuer l'énergie, ce qui a pour conséquence de réduire la répulsion entre les plans et même de créer une attraction. Notons qu'un phénomène similaire est responsable de la condensation de polyélectrolytes très chargés comme l'ADN [3, 8, 9].

Cet effet constitue un premier exemple de ce qui est habituellement appelé effet de charges discrètes. Les charges de surfaces, portées par des molécules ou des objet indi-

viduels, sont de nature discrète, et non pas étalées de manière homogène sur les surfaces [1]. C'est pourquoi les fluctuations de densité décrites précédemment sont autorisées. Récemment, en vue d'étudier l'effet des charges discrètes dans les systèmes sans sel, Lukastky *et al.* ont montré que lorsque la densité de charge de surface est modulée, il y a toujours réduction de la pression [64] en raison de la plus forte localisation des contre-ions près des interfaces [52].

Les travaux sur les charges discrètes décrits précédemment (fluctuations et modulations de la densité de surface) concernent les interactions entre interfaces à travers un milieu non-ionisé, sans sel ajouté. Dans les milieux où la salinité est pertinente (forte salinité et/ou faible densité de contre-ions dissociés), la modulation de la densité de surface de charge entraîne aussi une modification de la pression par rapport aux surfaces homogènes. Lorsque les charges discrètes forment un réseau sur les surfaces, Richmond [65] et plus récemment Karabelas *et al.* [66] ont montré que la pression est plus forte à courte distance, par rapport à celle induite par des surfaces de densité égale homogène. La pression de disjonction est maximum lorsque les modulations sont en phase et minimum lorsqu'elles sont en opposition de phase. Très récemment, White et Hansen [67] ont repris ce problème en proposant une méthode de calcul allant au-delà de l'approximation de Debye-Hückel utilisée dans les études précédentes. De manière très générale, on peut aussi remarquer que la modulation de la densité, à l'interface d'électrolytes et de films non salés, a une influence lorsque la longueur d'onde de la modulation est inférieure à la distance inter-plan.

Même si Rouzina [18] ou Richmond [65] utilisent dans leurs modèles des charges de surfaces ponctuelles, les comportements résultant de surfaces inhomogènes (fluctuation, modulation) n'implique pas l'aspect discret des charges. La discontinuité de la distribution de charge n'est pas nécessaire pour obtenir les effets décrits précédemment. La nature discrète des charges, se manifeste à très faible densité de charge de surface, lorsque les charges peuvent être considérer isolément. Dans ce cas, comme nous allons le montrer, la pression résulte principalement du comportement sous confinement des charge écrantées uniques. Autrement dit, une charge de surface unique, exerce une force sur les interfaces et c'est l'ensemble de ces forces qui domine à basse densité.

L'objet de ce chapitre est d'étudier en détail la pression de disjonction à très faible densité de charges de surfaces, lorsque la prise en compte de l'écrantage individuel des charges est pertinent

Au point de vu expérimental, les systèmes modèles pour étudier la pression de disjonction sont les films noirs communs (CBF), constitués d'un film aqueux avec, aux interfaces

eau/air, une membrane amphiphile. L'étude de la pression de disjonction à très basse densité de charge pourrait être intéressante dans, au moins trois situations expérimentales typiques. (i) Les films avec membranes neutres dans lesquels on ajoute une très faible quantité d'inclusions chargées. A titre d'exemple, on peut mentionner le travail de Lhert *et al.* [19, 20] qui se sont intéressés à des films noirs contenant une faible fraction de protéines chargées (la mélittine). (ii) Toujours dans les films ayant des interfaces neutres, il a été montré qu'une faible quantité d'ions du volume (OH^- , ...) s'adsorbe aux interfaces induisant une pression de disjonction électrostatique non nulle [22, 1]. (iii) Enfin, pour des interfaces constituées de surfactants ioniques, Bergeron [21] a fait l'hypothèse que seulement une faible fraction de surfactants se dissocient et deviennent effectivement chargés. On pourrait, enfin, mentionner les systèmes réels de la biologie cellulaire. Pour des problèmes tel que l'adhésion cellulaire, il est important de connaître la force s'exerçant entre les membranes. Ces membranes contiennent des protéines chargées isolées qui devrait alors exercer une force telle que celle que nous nous proposons de calculer

5.2 Expression générale de la pression

En prenant le modèle le plus général, les charges discrètes sont mobiles sur les interfaces et forment un liquide à deux dimensions. Nous avons vu que dans la théorie de Debye-Hückel, l'électrolyte a simplement pour effet de modifier le potentiel d'interaction charge-charge. Le film est donc équivalent à un liquide 2D de charges interagissant entre elles *via* un potentiel d'interaction électrostatique écranté.

Pour établir l'expression générale de la pression de disjonction, on part de l'énergie libre totale du film \mathcal{F} . Suivant la discussion préliminaire, elle doit prendre en compte l'ensemble des configurations de distributions de charges possibles et, s'écrit de manière générale

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \left\{ \prod_{\alpha} \int dr_{\alpha} e^{-F(\{r_{\alpha}\})/k_B T} \right\}; \quad (5.1)$$

c'est la somme sur toutes les configurations accessibles du facteur de Boltzmann. $F(\{r_{\alpha}\})$ désigne l'énergie libre des charges pour une configuration de leurs positions donnée. Elle contient en particulier l'énergie libre Debye-Hückel des charges, $F_{\text{DH}}(\{r_{\alpha}\})$, mais, peut aussi contenir d'autres types d'interactions spécifiques entre les objets portant les charges¹, $F(\{r_{\alpha}\}) = F_{\text{DH}}(\{r_{\alpha}\}) + F_0(\{r_{\alpha}\})$.

¹Cela peut être par exemple une répulsion de coeur dur à courte distance, l'interaction van der Waals entre colloïdes, une force effective induite par les autres composants du liquide...

L'énergie libre Debye-Hückel définie dans le premier chapitre (1.14) n'est rien d'autre que la somme sur toutes les paires de charges de leurs énergies électrostatiques écrantées. De cette somme, on peut extraire les termes diagonaux exprimant l'énergie propre ou "self-énergie" des charges; les termes non-diagonaux exprimant eux les énergies d'interaction entre charges distinctes. Les N termes diagonaux sont évidemment égaux et ne dépendent pas de la position des charges. Ils peuvent donc être extraits de l'intégrale configurationnelle de l'Eq. (5.1), l'énergie libre totale s'écrivant alors comme la somme de deux termes

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{\text{self}} + \mathcal{F}_{\text{int}}. \quad (5.2)$$

Le terme de self-énergie

$$\mathcal{F}_{\text{self}} = \frac{N}{2} Q^2 \varphi(0, 0), \quad (5.3)$$

est infini mais peut-être séparé en une contribution divergente constante² et, une contribution finie dépendant de l'épaisseur d . Cette dernière est égale au travail à fournir pour amener l'interface depuis une distance infinie jusqu'à d , quand il n'y a que des charges isolées à l'interface. Une charge seule dans un film électrolyte est donc à l'origine d'une force particulière agissant sur les interfaces, ce qui est représenté schématiquement par la figure 5.1. La force totale de cette nature par unité de surface définie ce que l'on appellera dans la suite: la pression de charges isolées P_{self} ,

$$P_{\text{self}} = -\frac{1}{S} \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{self}}}{\partial d} = -\sigma Q^2 \partial_d \varphi(0, 0). \quad (5.4)$$

Au deuxième terme de (5.2) dit "d'interaction" \mathcal{F}_{int} , correspond la deuxième contribution à la pression de disjonction électrostatique P_{int} ,

$$P_{\text{int}} = -\frac{1}{S} \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{int}}}{\partial d}. \quad (5.5)$$

Ce terme exprime la force moyenne s'exerçant entre les charges et s'écrit de manière formelle

$$P_{\text{int}} = -\sigma Q^2 \sum_{\alpha \neq 0} \langle \partial_d \varphi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_0) \rangle, \quad (5.6)$$

où la notation $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne thermique

$$\langle \dots \rangle = \frac{\prod_\alpha \int dr_\alpha (\dots) e^{-F(\{r_\alpha\})/k_B T}}{\prod_\alpha \int dr_\alpha e^{-F(\{r_\alpha\})/k_B T}}.$$

La pression de disjonction du film électrolyte induite par les charges de surface a donc été séparée en deux contributions: la pression due aux charges seules et la pression due

²La divergence de l'énergie propre provient simplement de la taille infinitésimale des charges.

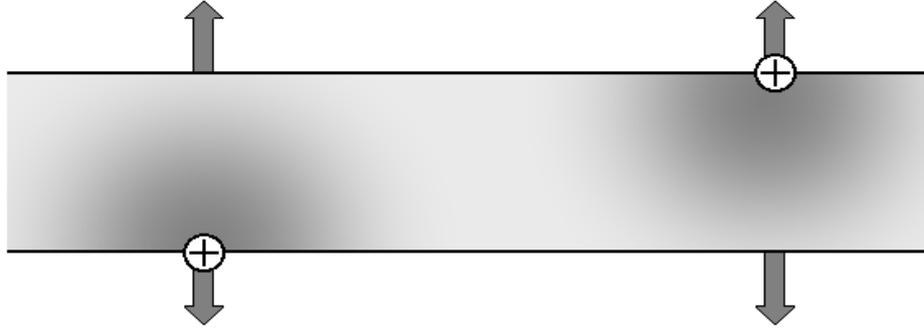


Figure 5.1: *Représentation schématique de la pression induite par les charges seules*

à leurs interactions. Cette séparation correspond aussi à la somme entre la contribution basse densité et la contribution haute densité. En effet, à très basse densité de charge de surface, les charges peuvent être considérées comme isolées. Dans ce cas, le terme dominant est P_{self} . A l’opposé, à plus haute densité, la pression va être dominée par la force d’interaction entre charges P_{int} .

Le résultat majeur, à ce point, est la mise en évidence de cette force induite par les charges seules. Dès que l’on considère des densités de surfaces de charges continues $\sigma(\mathbf{r})$, même inhomogènes, ce terme disparaît. Il découle directement de l’aspect discret de la charge. La suite de ce chapitre est, principalement, consacrée à l’étude de cette nouvelle contribution.

Le terme d’interaction P_{int} est lui aussi affecté par la nature discrète de la charge. La déviation par rapport au cas de surfaces homogènes provient des corrélations qui existent entre les charges. Ceci n’est pertinent qu’à haute densité et ne peut pas être capté dans le cadre d’un traitement linéaire comme Debye-Hückel. De plus, la prise en compte de ces effets ne nécessite pas d’avoir des charges discrètes mais une densité de surface de charge qui puissent fluctuer. Pour un traitement plus complet de ces effets, nous renvoyons le lecteur aux articles cités dans l’introduction. Nous nous contenterons ici de discuter P_{int} dans le cadre de Debye-Hückel, essentiellement pour spécifier plus précisément les limites dans lesquelles P_{self} est pertinent.

5.3 Pression due aux charges seules

A très basse densité, la pression de disjonction créée par les charges de surfaces est dominée par la contribution des charges seules P_{self} . Il s’agit de la somme des forces

induites par chaque charge prise individuellement; cette contribution est donc, de manière évidente, linéaire avec la densité de charge (5.4),

$$P_{\text{self}} \propto \sigma.$$

Cette force s'exerce en réaction au confinement du nuage d'écrantage et au confinement diélectrique. Comme nous l'avons vu précédemment (Chap. 3), la distribution d'ions d'écrantages, peut s'adapter de deux manières différentes à la réduction d'épaisseur du film: il peut y avoir concentration ou étalement du nuage, selon l'épaisseur relative du film et la nature diélectrique de l'isolant confinant l'électrolyte. Cette variété de comportements se retrouve dans la forme de la pression de disjonction qui pourra présenter des comportements assez différents suivant les valeurs de la longueur d'écrantage κ^{-1} (dépendant de la salinité et la température), de l'épaisseur d et du rapport des constantes diélectriques $\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}$.

En utilisant le calcul du potentiel du premier chapitre, P_{self} (2.14) s'écrit sous la forme

$$P_{\text{self}} = \frac{2\sigma Q^2 \kappa^2}{\pi \varepsilon_{\text{in}}} I\left(\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}, \kappa d\right), \quad (5.7)$$

où I est l'intégrale suivante

$$I\left(\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}, \kappa d\right) = \int_0^\infty d\hat{q} \frac{\tilde{q}\tilde{p}^2 \tilde{\Delta}_+ \tilde{\Delta}_-}{\left[\tilde{\Delta}_+^2 e^{\tilde{p}\kappa d} - \tilde{\Delta}_-^2 e^{-\tilde{p}\kappa d}\right]^2}, \quad (5.8)$$

avec les notations du premier chapitre que l'on a adimensionné: $\hat{q} = q/\kappa$, $\tilde{p} = \sqrt{\hat{q}^2 + 1}$ et $\tilde{\Delta}_\pm = \tilde{p} \pm \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \hat{q}$.

L'intégrale I ne peut pas se calculer analytiquement de manière générale. Comme nous l'avons fait plusieurs fois jusqu'à ce point, nous allons traiter dans un premier temps le cas limite, mathématiquement simple, $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$.

5.3.1 Pression dans le cas $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$

Dans cette limite, l'intégrale I (5.8) prend une forme simplifiée intégrable analytiquement $I = \int_0^\infty d\hat{q} \tilde{q} / \sinh^2 \tilde{p}d$. La pression de disjonction est alors donnée par l'expression analytique suivante

$$P_{\text{self}} = \frac{\sigma Q^2}{2\pi \varepsilon_{\text{in}} d^2} [\kappa d \coth \kappa d - \ln(2 \sinh(\kappa d))]. \quad (5.9)$$

Dans le cas de films épais *i.e.*, d'épaisseurs supérieures à la longueur d'écrantage ($\kappa d \gg 1$), l'expression précédente se réduit à

$$P_{\text{self}} = \frac{\sigma Q^2 \kappa}{\pi \varepsilon_{\text{in}} d} e^{-2\kappa d}, \quad \kappa d \gg 1. \quad (5.10)$$

La pression décroît exponentiellement avec l'épaisseur sur une longueur égale à la moitié de la longueur de Debye $1/2\kappa^{-1}$. Dans la limite des films fins,

$$P_{\text{self}} = \frac{\sigma Q^2}{2\pi\epsilon_{\text{in}}d^2}(1 - \ln(2\kappa d)), \quad \kappa d \ll 1, \quad (5.11)$$

la dépendance en épaisseur est essentiellement algébrique avec une correction logarithmique incluant l'écartage.

Dans l'eau, le rapport des constantes diélectriques est de l'ordre de $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}} \simeq 1/80$, et donc prendre la limite $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}} \rightarrow 0$ semble assez réaliste. Il est toutefois intéressant de se demander quelle peut être l'influence du changement de constante diélectrique sur la pression. De plus, on a vu en étudiant la distribution de charge (Chap. 3) que pour de faibles épaisseurs où de faibles écartages, la limite $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}} \rightarrow 0$ n'est plus pertinente, même pour de très petites valeurs de ce ratio.

Ainsi, pour préciser le domaine d'application de l'expression (5.9) et pour ne pas restreindre notre analyse à un cas particulier, nous allons maintenant étendre notre étude à des valeurs quelconques de $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}}$.

Dans le cas général, l'intégrale I n'a pas d'expression analytique simple; on va donc se limiter à une étude numérique et, analytique dans les limites de films très épais ($\kappa d \gg 1$) et très fins ($\kappa d \ll 1$).

5.3.2 Calcul numérique

Le calcul numérique de l'intégrale I (5.8) en fonction de l'épaisseur, nous montre que la pression présente un comportement très différent à grande et faible épaisseur (la longueur de référence étant toujours la longueur de Debye). De manière générale, on observe une diminution de la pression lorsque $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}}$ croît. Les figures 5.2 et 5.3 reportent la valeur de la pression de charge isolée en fonction de l'épaisseur pour diverses valeurs du rapport des constantes diélectriques.

Pour des films épais ($\kappa d \gg 1$), Fig. 5.2, la pression décroît exponentiellement avec l'épaisseur. La variation de la constante diélectrique du milieu environnant a une influence très faible sur la pression. La pression est légèrement plus faible que lorsque $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}} = 0$ pour des épaisseurs intermédiaires.

Pour des films fins ($\kappa d \ll 1$) au contraire, la pression dépend fortement des constantes diélectriques. L'augmentation du rapport $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}}$ entraîne une forte diminution de la pression comme le montre la Fig. 5.3. Pour $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}} > 1$, la force peut même devenir attractive, Fig. 5.4. La Fig. 5.3 nous montre que la décroissance de la pression avec l'épaisseur est essentiellement algébrique en d^{-2} . Pour $\epsilon_{\text{out}}/\epsilon_{\text{in}}$ faible, la déviation avec le

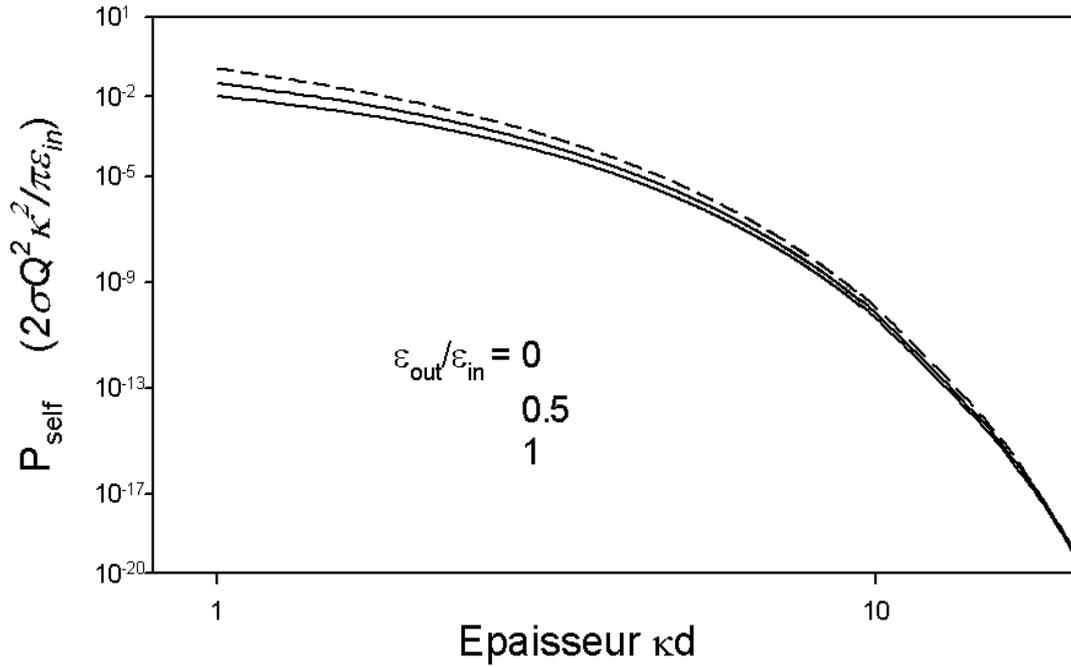


Figure 5.2: *Pression de charge isolée en fonction de l'épaisseur réduite pour des films épais $\kappa d \gg 1$.*

cas $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$ s'accroît avec la diminution d'épaisseur à partir d'une épaisseur seuil. Enfin, on peut remarquer le cas singulier lorsque le rapport des constantes diélectriques vaut un. La pression est alors très faible et ne décroît plus algébriquement.

Pour mieux comprendre ces résultats, nous allons calculer successivement les formes asymptotiques de la pression pour les films épais et minces.

5.3.3 Limite de films épais $\kappa d \gg 1$

Lorsque l'épaisseur est grande devant la longueur d'écrantage, l'intégrale I se simplifie,

$$I \simeq \int_0^\infty d\tilde{q} \tilde{q} p^2 \frac{\tilde{\Delta}_-}{\tilde{\Delta}_+^3} e^{-2pd}. \quad (5.12)$$

Cette intégrale peut s'écrire comme une transformée de Laplace. La forme asymptotique s'obtient en généralisant la méthode du développement asymptotique par intégration par partie, méthode standard des développements de transformées de Laplace. Ce point technique est détaillé dans l'Annexe A. On montre que lorsque l'épaisseur est grande,

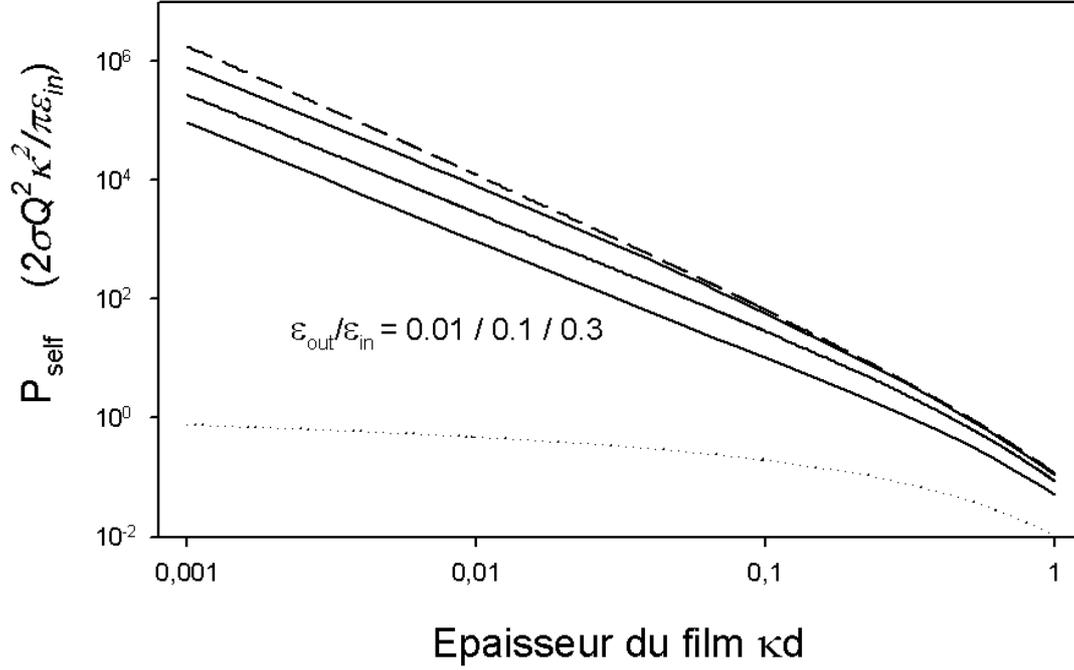


Figure 5.3: *Pression de charge isolée en fonction de l'épaisseur réduite pour des films fins $\kappa d < 1$. On a représenté en tiret la pression dans le cas où le rapport des constantes diélectrique est nul et, en pointillé dans le cas où ce rapport vaut un.*

$\kappa d \rightarrow \infty$, la pression tend asymptotiquement vers l'expression suivante

$$P_{\text{self}} = \frac{2\sigma Q^2 \kappa^2}{\pi \varepsilon_{\text{in}}} e^{-2\kappa d} \left[\frac{1}{2\kappa d} + \mathcal{O}\left(\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}(\kappa d)^{3/2}}\right) \right] \quad (5.13)$$

La décroissance est exponentielle sur une longueur de $\kappa^{-1}/2$. L'expression précédente, confirme que pour des très larges distances entre les interfaces, la nature diélectrique de l'isolant n'influe pas sur la pression de disjonction. L'origine de la pression est complètement due au confinement du nuage d'écranage.

Ce développement n'est valable tant que $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \ll \sqrt{\kappa d}$ et pour $\kappa d \gg 1$. Il ne s'applique donc plus lorsque le rapport des constantes diélectriques est très grand. Cette limite n'est toutefois pas pertinente, la constante diélectrique de l'eau étant de l'ordre de $\varepsilon_{\text{in}} \simeq 80\varepsilon_0$.

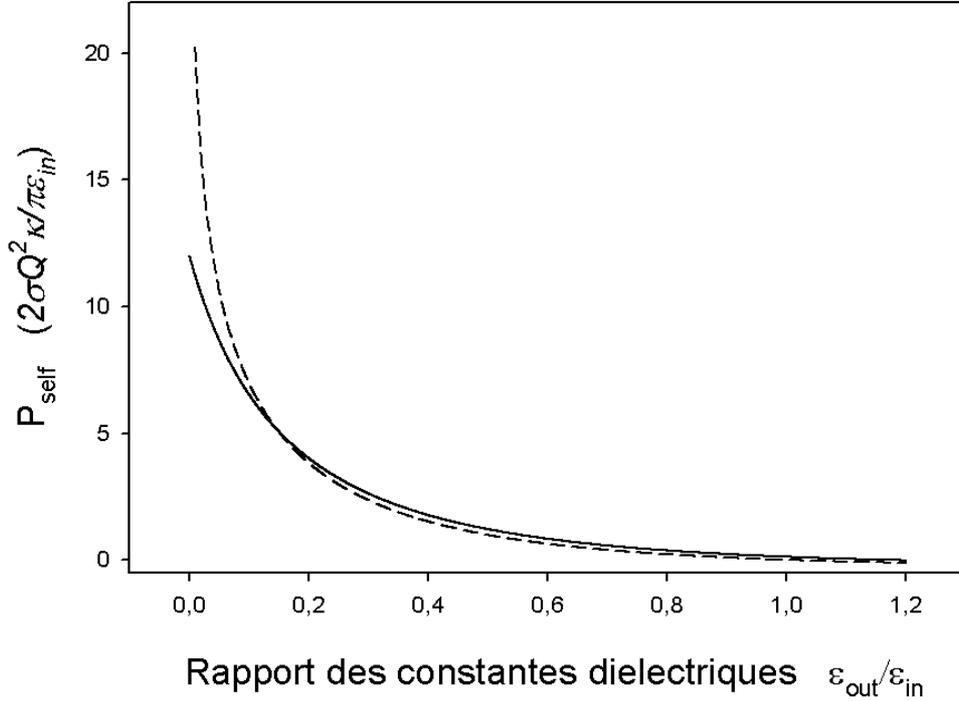


Figure 5.4: *Pression de charge isolée dans un film fin $\kappa d = 0.2$, en fonction du rapport des constantes dielectriques. La courbe en tiret représente la forme analytique donnée par (5.14)*

5.3.4 Limite de films fins $\kappa d \ll 1$

Les films fins, d'épaisseurs inférieures à la longueur d'écrantage, présentent un comportement beaucoup plus riche. Le détail du développement de l'intégrale I (5.8) aux petites épaisseurs est renvoyé à l'Annexe B. Il apparaît que le comportement de la pression de disjonction dépend du paramètre $\chi = 2\frac{\epsilon_{out}}{\epsilon_{in}}/\kappa d$, introduit dans l'étude de la distribution de charge d'écrantage autour d'une charge de surface. Nous allons donc faire le parallèle entre la forme et la nature de la pression, et le comportement du nuage d'écrantage confiné. Deux cas limites sont possibles. Si $\chi \gg 1$, le nuage d'écrantage est très étalé au-delà de la longueur de Debye. Si $\chi \ll 1$, la distribution d'ions d'écran est très peu étalée, la charge d'écrantage reste localisée autour de la charge de surface.

Cas $\chi \gg 1$

Dans ce cas, l'intégrale I peut se développer en prenant la limite $\kappa d = 0$. On obtient ainsi l'expression de la pression

$$P_{\text{self}} = \frac{\sigma Q^2 \varepsilon_{\text{in}}}{2\pi(\varepsilon_{\text{in}}^2 - \varepsilon_{\text{out}}^2)d^2} \ln \left[\frac{(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^2}{4\varepsilon_{\text{in}}\varepsilon_{\text{out}}} \right]. \quad (5.14)$$

La dépendance avec la distance inter-plan est algébrique. On peut remarquer que, dans cette limite, l'expression de la pression est indépendante de la longueur d'écrantage et donc, indépendante de la salinité et de la température.

La force induite par la charge est, en fait, exactement la force d'électrostriction créée par une charge "nue" dans un "sandwich" diélectrique $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}/\varepsilon_{\text{out}}$. Cette force est la conséquence de l'existence d'un champ électrique dans un milieu diélectrique non-homogène. Elle a une origine purement électrostatique. Cette force est répulsive si $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} < 0$ et attractive si $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} > 0$; le champ électrostatique "préférant" traverser les régions de forte constante diélectrique.

Le fait que la pression soit dominée par l'action de la charge nue, n'est pas étonnant dans cette limite. En effet, il faut se rappeler que la limite $\chi \gg 1$ correspond à la limite de fort étalement du film. La densité de charge d'écran est fortement diluée sur une large distance; le nuage d'ions ne contribue pas à la pression dans cette limite.

Les Fig. 5.5 et 5.4, nous montre le bon accord entre les courbes de pressions calculées numériquement et celles données par l'expression analytique (5.14). Sur ces deux figures, on observe aussi l'existence d'une épaisseur réduite limite (Fig. 5.5) dépendant de $\varepsilon_{\text{in}}/\varepsilon_{\text{out}}$ (où d'un rapport $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{int}}$ limite dépendant de l'épaisseur sur la Fig. 5.4), à partir de laquelle cette expression analytique n'est plus valable. Cette limite que l'on observe est clairement en accord avec la condition obtenue théoriquement (Annexe B), à savoir $\kappa d < 2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{int}}$ ($\chi > 1$).

Cas $\chi \ll 1$

Dans la limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \rightarrow 0$, la force d'électrostriction diverge, et le développement précédent ne s'applique plus. Dans ce cas, on a $2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} \ll \kappa d \ll 1$. En prenant la limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$, on peut obtenir une bonne approximation de l'intégrale I (5.8), comme cela est montré plus rigoureusement dans l'annexe B. Suivant les résultats de la Section 1.3.1, on a

$$P_{\text{self}} = \frac{\sigma Q^2}{2\pi\varepsilon_{\text{in}}d^2} (1 - \ln(2\kappa d)).$$

Dans la limite $\chi \ll 1$, le nuage d'écrantage est très localisé autour de la charge source et se concentre lorsque l'épaisseur diminue. L'origine de la pression est donc dans ce cas, le confinement du nuage d'écrantage.

Cette forme logarithmique est confirmée par la Fig. 5.5 pour des faibles valeurs du ratio $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{int}}$, au-delà d'une épaisseur limite $\kappa d = 2\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}}$.

Cas $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 1$

Pour finir, il faut enfin étudier le cas singulier $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 1$. Lorsque le rapport des constantes diélectriques est le même dans les deux milieux, il n'y a pas de force d'électrostriction, (5.14) s'annule. Il faut dans ce cas, développer l'intégrale I à un ordre supérieur pour prendre en compte la contribution du nuage d'écrantage. Asymptotiquement, on trouve

$$P_{\text{self}} = -\frac{\sigma Q^2 \kappa^2}{4\pi \varepsilon_{\text{in}}} \ln(2\kappa d). \quad (5.15)$$

La pression varie logarithmiquement avec l'épaisseur, comme nous l'avons remarqué sur les courbes numériques. Il faut remarquer que dans cette limite, la pression de charge isolée est très faible.

5.3.5 Discussions

En résumé, dans les films fins $\kappa d \ll 1$, la pression due aux charges individuelles présente principalement deux comportements suivant la valeurs du paramètre d'étalement $\chi = 2\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}/\kappa d$. Si $\chi \ll 1$, la pression résulte du confinement des ions en solution et est bien décrite par l'expression (5.11) correspondant à la limite $\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} = 0$. Si $\chi \gg 1$, les ions de l'électrolyte ne joue aucun rôle et la pression provient de la force d'électrostriction due à la modulation de la constante diélectrique suivant l'axe-z (5.14).

En pratique, l'électrolyte usuellement utilisé est l'eau salée de constante diélectrique de l'ordre de $80\varepsilon_0$, tandis que celle de l'isolant est de l'ordre de l'unité. Le rapport des constantes diélectriques est donc, pour la grande majorité des systèmes dans lesquels nos prédictions peuvent s'appliquer, compris dans l'intervalle $\frac{1}{10} > \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} > \frac{1}{100}$. La situation où le nuage d'écrantage est très étalé, $\chi \gg 1$ devrait donc être difficilement accessible. L'épaisseur des films ne pouvant descendre en dessous de quelques manomètres sans quoi, notre modèle continu n'a pas de sens, il faut avoir des longueurs d'écrantages très grandes, et donc une concentration d'ions en solution très faible pour obtenir ce régime.

Il est alors légitime de se demander si la théorie de Debye-Hückel peut encore s'appliquer. En plus des conditions à satisfaire quand il n'y a qu'une charge (Sect. 3.3), le fait que les

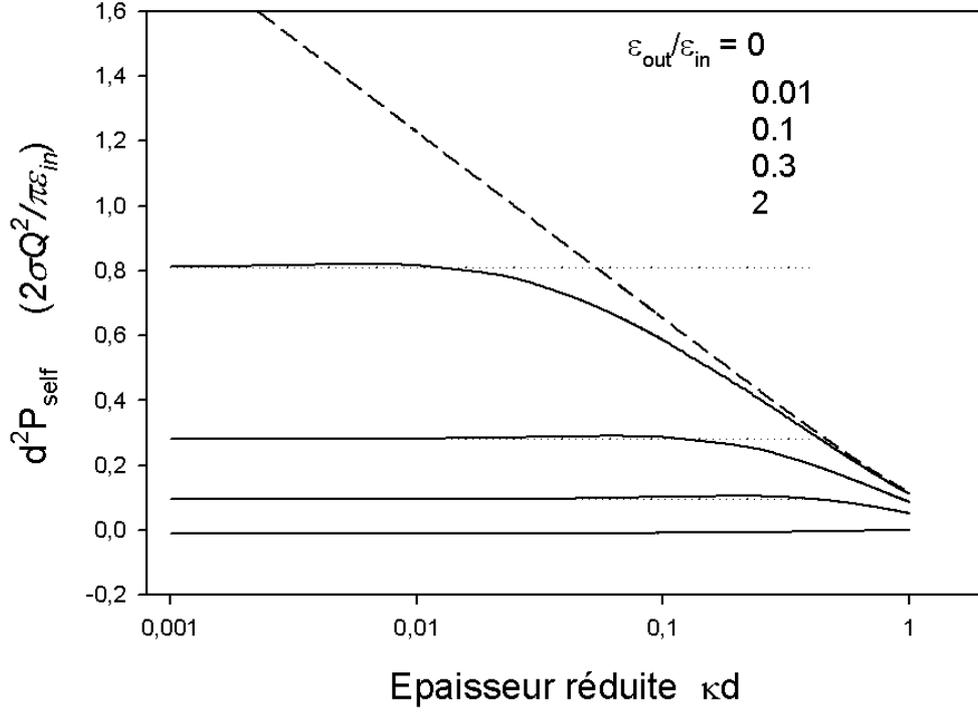


Figure 5.5: *Pression de disjonction en fonction de l'épaisseur pour différentes valeurs des constantes diélectriques. La courbe en tiret correspond à la limite $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 0$. Les droites en pointillée correspondent à l'expression asymptotique donnée par l'Eq.(1.14)*

surfaces contiennent plusieurs charges induit un critère supplémentaire à satisfaire. En effet, une condition nécessaire est qu'il y ait beaucoup moins de contre-ions que d'ions de l'électrolyte, ce qui fixe une limite à la densité de charge de surface. Pour un film d'épaisseur infinie, cela se traduit par la condition $n_s \kappa^{-1} \gg Q\sigma$, qui n'est rien d'autre que le critère présenté au Chap. 1, (1.8). Dans un film fin ($\kappa d \ll 1$), on peut le remplacer par $n_s d \gg Q\sigma$ ou,

$$\sigma < \kappa^2 \frac{d}{8\pi Q l_B}. \quad (5.16)$$

Cette inégalité fixe une valeur maximum de la longueur de Debye et une limite minimum à l'épaisseur. A l'opposé, la condition de fort étalement, $\chi \gg 1$, fixe une limite minimum à la longueur de Debye et maximum à l'épaisseur. Pour qu'il existe un domaine dans lequel le fort étalement puisse s'observer, il faut alors avoir une densité surfacique extrêmement faible,

$$\sigma < \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \frac{\kappa}{4\pi Q l_B}, \quad (5.17)$$

ou $\frac{2\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}l_{GC} > \kappa^{-1}$. On remarque que les deux conditions à satisfaire pour que le comportement d'étalement existe (3.15, 5.17) reviennent à remplacer, dans les critères habituels de validité de Debye-Hückel (1.8, 1.6), la longueur de Bjerrum de l'électrolyte par celle de l'isolant $\frac{\varepsilon_{\text{in}}}{\varepsilon_{\text{out}}}l_B$.

Si la densité est plus importante, il faut prendre la limite opposée à Debye-Hückel et négliger les ions de l'électrolyte [18, 34]. Dans un système sans sel, comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler, la notion de charge isolée, n'a pas de sens. En effet, les contre-ions d'une charge unique sont complètement délocalisés dans le film. La pression de disjonction est alors celle unidimensionnelle d'une surface faiblement chargée, réduite à la pression entropique des contre-ions $\sigma kT/d$ [2]. Il est toutefois clair qu'il y aura une modification de la pression de disjonction due à la nature discrète des charges, les forces d'électrostrictions seront toujours présentes dans ce régime. On peut donc conclure que cette pression d'électrostriction obtenue pour des systèmes faiblement écrantés est probablement aussi présente pour des systèmes sans écrantage.

Il est intéressant de remarquer l'analogie qui existe entre les forces exercées par les charges seules et la force de van der Waals écrantée à travers un électrolyte. A haute température, cette force est due aux fluctuations thermiques du champ électrostatique classique dont les fluctuations sont limitées par les conditions aux interfaces entre les milieux diélectriques [2]. La force de dispersion (de van der Waals (vdW)), exercée sur les interfaces d'un électrolyte confiné entre deux isolants, varie aussi comme $e^{-2\kappa d}/\kappa d$ aux grandes épaisseurs, tandis que pour de petites épaisseurs, on retrouve la forme habituelle sans écrantage $A/12\pi d^3$ [44, 43]. Ce comportement est assez similaire à celui obtenu pour la pression de charges isolées à la différence que pour de petites épaisseurs, le paramètre d'étalement n'influe pas. La pression vdW écrantée prend toujours la forme non écrantée lorsque $\kappa d \ll 1$ même si $\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \rightarrow 0$.

5.4 Interaction entre les charges de surface

5.4.1 Discussion générale

Pour des densités de charge de surface plus élevées, leurs interactions ne peuvent plus être négligées; la pression provenant de la force moyenne s'exerçant entre les charges P_{int} (5.2,5.6) doit être prise en compte. Pour comprendre de manière plus quantitative le domaine dans lequel la pression de charge isolée est pertinente, il faut donc évaluer le terme d'interaction.

Dans les liquides, l'évaluation de la moyenne thermique (5.2, 5.6) est généralement un

problème très complexe [38]. De plus, une étude approfondie ne pourrait être générale dans la mesure où les charges sont portées par des objets dont les interactions diffèrent pour chaque système et sont largement inconnues.

Dans le domaine de validité de Debye-Hückel, on peut toutefois donner une évaluation simple de ce terme. Nous nous intéressons à de très faibles densités de surface; dans cette limite, on peut négliger les effets non-linéaires (ou à trois corps). La pression est donc proportionnelle au carré de la densité de charge

$$P_{\text{int}} \propto \sigma^2.$$

En considérant que les charges n'interagissent qu'électrostatiquement et toujours dans la limite où le traitement de Debye-Hückel est valable, leurs énergies d'interactions sont très inférieures à l'énergie thermique, $Q^2\varphi \ll k_B T$. On peut donc considérer que les charges sont distribuées en moyenne de manière homogène, toutes les configurations sont équiprobables. La moyenne se calcule alors simplement $\langle \dots \rangle = 1/S \int d^2r(\dots)$; la pression réduite à

$$P_{\text{int}} \simeq \sigma Q^2 \frac{N}{2S} \int d^2\rho [\partial_d \varphi(\boldsymbol{\rho}, z=0, 0) + \partial_d \varphi(\boldsymbol{\rho}, z=d, 0)],$$

prend alors la forme de la pression induite par deux plans chargés de manière homogène dans un électrolyte P_{1D} [1, 4],

$$P_{\text{int}} \simeq P_{1D} = \frac{\sigma^2 Q^2}{2\varepsilon_{\text{in}}} \frac{1}{\sinh^2(\kappa d/2)}. \quad (5.18)$$

La prise en compte d'un trou de corrélation à courte portée d'une longueur caractéristique de l_B ou le développement de la fonction de corrélation à des ordres supérieurs donnent des corrections en l_B/d qui ne sont donc pas pertinentes.

5.4.2 Domaine de pertinence de la pression de charges seules

Le calcul précédent permet de discuter le domaine dans lequel la prise en compte de P_{self} est nécessaire. On s'attend à ce que cette contribution domine à basse densité, mais la densité limite supérieure mérite d'être discutée. Pour cela on peut calculer le rapport $P_{\text{int}}/P_{\text{self}}$. La nature discrète des charges ne sera pertinente que lorsque ce rapport reste petit ou de l'ordre de l'unité.

Pour les films épais ($\kappa d \gg 1$), on a $P_{\text{int}} \sim \sigma^2 e^{-\kappa d}$ et P_{self} défini par (5.13). Le rapport des deux contributions est donc

$$\frac{P_{\text{int}}}{P_{\text{self}}} \sim \sigma d \kappa^{-1} e^{\kappa d}.$$

On peut en conclure que pour des épaisseurs très grandes, P_{int} va dominer. En extrapolant aux valeurs intermédiaires de l'épaisseurs ($\kappa d \gtrsim 1$), P_{self} peut être pertinent si $\sigma \leq d^{-2}$.

Pour les films fins, la pression P_{self} prend la forme suivante $P_{\text{self}} \sim \sigma Q^2 / \varepsilon_{\text{in}} d^2$ (5.11, 5.14) à un facteur logarithmique près. On a donc

$$\frac{P_{\text{int}}}{P_{\text{self}}} \sim \sigma \kappa^{-2}.$$

Aux petites épaisseurs, la nature discrète des charges est importante si $\sigma \leq \kappa^2$.

En résumé, P_{self} est pertinent lorsque la distance inter-plan n'excède pas la longueur de Debye et lorsque la distance moyenne entre deux charges, $a \simeq \sigma^{-1/2}$, est supérieure à la longueur de Debye

$$d \leq \kappa^{-1} \leq a.$$

5.5 Conclusion

La pression de disjonction s'exerçant entre surfaces couvertes de charges discrètes présente un cross-over, lorsqu'on diminue la densité de charge, entre la pression induite par des surfaces homogènes, P_{1D} et celle induite par les charges individuelles P_{self} . Ce régime n'existe que pour des films ayant une épaisseur comparable ou inférieure à la longueur de Debye $d \leq \kappa^{-1}$; dans ce cas, le cross-over apparaît à des densités de l'ordre de $\sigma \simeq \kappa^{-2}$.

Pour des densités très élevées de charges de surface, l'approximation de Debye-Hückel cesse d'être valide. La densité limite est donnée pour des films fins par (5.16) $\sigma \sim \kappa^{-2} d / l_B$. Le cross-over décrit précédemment à lieu à des densités inférieures. Les deux régimes existent donc bien dans le domaine de validité de Debye-Hückel. On peut résumer cette discussion ainsi : si $\kappa d \leq 1$

$$P = \begin{cases} P_{\text{self}} \propto \sigma & \text{si } \sigma < \kappa^{-2} \\ P_{1D} \propto \sigma^2 & \text{si } \kappa^{-2} < \sigma < \kappa^{-2} \frac{d}{l_B} \end{cases}.$$

Expérimentalement, Stubenrauch *et al.* [22] observent une déviation de la pression de disjonction par rapport à la prédiction théorique DLVO, à faible épaisseur. La pression mesurée est sensiblement plus forte à partir d'épaisseurs de l'ordre de $\sim 20 \text{ nm}$. Cela correspond justement à l'ordre de grandeur de la longueur de Debye de leur système ($10 - 30 \text{ nm}$) et de la distance moyenne entre charges calculées. A de telles épaisseurs, il ne peut pas s'agir d'effets stériques dus à l'hydratation des ions et aux fluctuations thermiques de la membrane. Cette différence pourrait alors s'expliquer en prenant en

compte la pression des charges isolées, qui devient du même ordre de grandeur que la pression due à l'interaction des charges lorsque $\kappa^{-1} \sim d$.

Chapitre 6

Effets de charges discrètes sur des interfaces déformées. Calcul de la pression locale

Dans la première partie de cette thèse, nous avons considéré que les interfaces de l'électrolyte étaient planes et infiniment rigides. Mais, le plus souvent, ces interfaces sont des interfaces liquides ou des membranes amphiphiles susceptibles de se déformer.

Les charges de surfaces, de nature discrète, créent des contraintes non-uniformes sur les interfaces et, peuvent donc être à l'origine de ces déformations. En particulier, la pression de disjonction que nous avons calculée de manière globale dans le chapitre précédent, est certainement inhomogène et centrée autour de la position des charges de surface. Il en va de même pour toutes les propriétés mécaniques de l'interface (rigidité...) qui vont être modifiées localement par la présence des charges discrètes.

Sur cette problématique, on peut citer quelques travaux récents s'intéressant au couplage entre la courbure des interfaces et les modulations de la densité de charges. Le but était de rendre compte de la formation de vésicules de membranes chargées. Suivant l'esprit du travail initial de Safran *et al.* [68] reliant la formation de vésicules de membranes mixtes au couplage entre la composition de la membrane et sa courbure, Lau et Pincus [16] ont montré que les fluctuations de densités de charges de surface couplées à la courbure des membranes peuvent créer une instabilité à l'origine de la formation des vésicules. En d'autres termes, la rigidité de la membrane diffère de celle calculée pour des surfaces homogènes [13] et, peut même donner une contribution négative.

En ce qui nous concerne, le problème est de s'intéresser aux propriétés locales d'interfaces comportant des charges ponctuelles. Dans la théorie de Debye-Hückel, la première étape

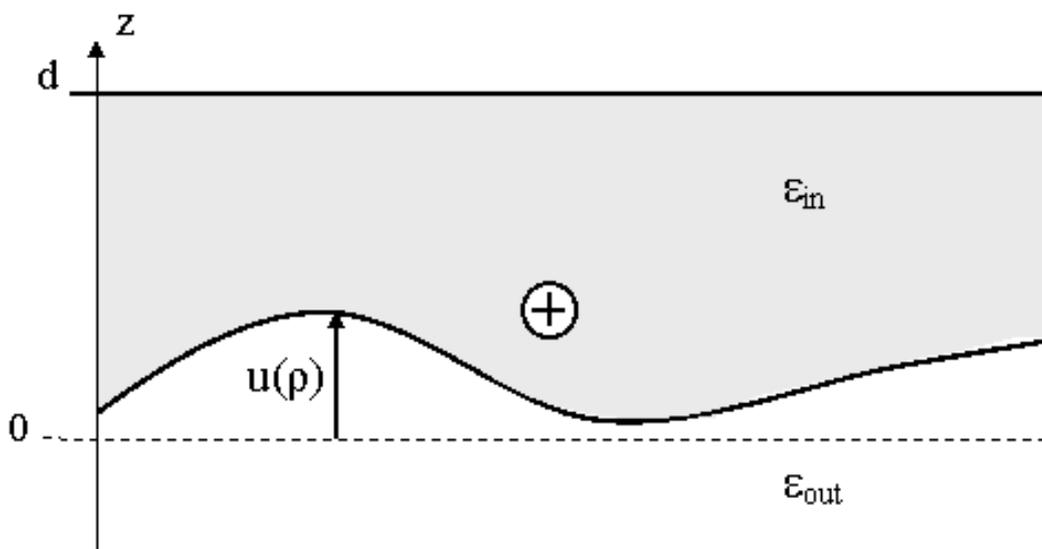


Figure 6.1: Représentation schématique d'un film électrolyte avec l'interface inférieure déformée.

de cette étude est de calculer le propagateur de l'interaction électrostatique pour une forme quelconque de l'interface. Ce calcul est évidemment inaccessible pour des déformations arbitraires mais, peut être fait de manière perturbative pour de petites déformations de l'interface plane.

Cela nous permettra d'obtenir la modification de l'énergie libre pour de petites déformations, ce qui n'est rien d'autre, à l'ordre un du développement, que la pression locale agissant sur les interfaces.

6.1 Développement perturbatif du propagateur pour des interfaces faiblement déformées

L'interface déformée est caractérisée par sa déviation avec le plan $u(\boldsymbol{\rho})$, Fig. 6.1. On note $\psi[u(\boldsymbol{\rho}), \mathbf{r}; \mathbf{r}'] = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \psi(\boldsymbol{\rho}, z; \boldsymbol{\rho}', z')$ le propagateur écranté créé en \mathbf{r} par une charge source en \mathbf{r}' , lorsque l'interface subit une déformation u . Dans la limite d'une interface plane, on retrouve évidemment le propagateur calculé dans le Chap. 2, $\psi[0, \mathbf{r}; \mathbf{r}'] = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$.

Pour alléger la notation, nous allons détailler le développement dans le cas où une seule interface subit une déformation. Il est très simple (mais très lourd) de généraliser à

la situation où les deux interfaces se déforment. A l'ordre linéaire, auquel on se limitera, il n'y a pas de couplage entre les deux déformations d'interfaces, on peut donc les traiter séparément.

Toute la difficulté du développement perturbatif de $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ en $u(\boldsymbol{\rho})$ est que la perturbation n'est pas un terme de l'équation différentielle, mais s'applique sur les conditions aux bords satisfaites par le propagateur. L'équation de Debye-Hückel (1.15) s'écrit ici,

$$\operatorname{div}(\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')) - \kappa^2\theta(z-u)\theta(d-z)\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.1)$$

On note \mathcal{S} la surface déformée et \mathcal{S}_0 la surface plane non déformée, Fig. 6.1. Le potentiel satisfait aux conditions aux bords décrites dans le Chap. 2 : continuité du potentiel aux interfaces (2.5)

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')|_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}^+} - \psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')|_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}^-} = 0, \quad (6.2)$$

et continuité de la composante normale du vecteur de déplacement (2.6)

$$\varepsilon_{\text{in}} \nabla_r \psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}|_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}^+} + \varepsilon_{\text{out}} \nabla_r \psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}|_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}^-} = 0, \quad (6.3)$$

où $\nabla_r \psi \cdot \mathbf{n}$ désigne la composante normale à l'interface du gradient de ψ . La notation \mathcal{S}^+ (respectivement \mathcal{S}^-) signifie que la fonction est évaluée dans la limite $z-u \rightarrow 0^+$ (respectivement $z-u \rightarrow 0^-$). Les conditions aux bords sur l'autre interface restent inchangées (2.5, 2.6).

Pour faire un développement perturbatif du propagateur par rapport au champ de déformation u , on part d'une équation intégrale satisfaite par ψ [69]. Cette équation provient d'une généralisation simple à notre problème du théorème de Green. La dérivation de cette équation est détaillée dans l'Annexe C, où l'on montre que le propagateur satisfait

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\varepsilon_{\text{in}} \int_{\mathcal{S}^+} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}^-} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} \\ &\quad - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^+} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^-} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

on rappelle que $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ est le propagateur pour des interface planes, calculé dans le Chap. 2.

On peut réécrire cette intégrale en faisant apparaître explicitement la déformation $u(\boldsymbol{\rho})$. Tout d'abord, il faut noter qu'intégrer une fonction $f(\boldsymbol{\rho}, z)$ sur la surface \mathcal{S}^+ revient à intégrer sur le plan la fonction $f(\boldsymbol{\rho}, z = u^+(\boldsymbol{\rho}))$ avec la mesure d'intégration $d\mathcal{S} = \sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2} d^2\rho$. Ensuite, le gradient normal peut s'écrire

$$\nabla_r \varphi \cdot \mathbf{n} = \pm \partial_z \varphi|_{z=u^\pm} - \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi,$$

où ∇_{\parallel} désigne le gradient dans le plan des interfaces non déformées¹. L'équation intégrale (6.4) peut maintenant être réécrite explicitement en fonction de la déformation u ,

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') &= \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \\ &+ \varepsilon_{\text{in}} \int d^2 \rho'' \sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2} \psi(\mathbf{r}''; \mathbf{r}') [\partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') + \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'')] \Big|_{z''=u^+} \\ &- \varepsilon_{\text{out}} \int d^2 \rho'' \sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2} \psi(\mathbf{r}''; \mathbf{r}') [\partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') - \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'')] \Big|_{z''=u^-} \\ &+ \varepsilon_{\text{out}} \int d^2 \rho'' \psi(\mathbf{r}''; \mathbf{r}') \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') \Big|_{z''=0^+} + \varepsilon_{\text{out}} \int d^2 \rho'' \psi(\mathbf{r}''; \mathbf{r}') \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') \Big|_{z''=0^-} \end{aligned} \quad (6.5)$$

L'intégrale sur \mathcal{S}_0 , la deuxième ligne de (6.4) et la dernière ligne de l'équation précédente (6.5), ne dépend pas de la déformation.

L'équation écrite sous cette forme permet un développement systématique en u . Pour cela, on développe chacun de ces termes en u :

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2} &= 1 + \frac{1}{2} (\nabla_{\parallel} u)^2 + \mathcal{O} \left((\nabla_{\parallel} u)^4 \right), \\ \psi(\boldsymbol{\rho}'', u^{\pm}; \mathbf{r}') &= \psi(\boldsymbol{\rho}'', 0^{\pm}; \mathbf{r}') + u \partial_{z''} \psi(\boldsymbol{\rho}'', z''; \mathbf{r}') \Big|_{z''=0^{\pm}} + \mathcal{O}(u^2) \\ \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', u^{\pm}) &= \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', 0^{\pm}) + u \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^{\pm}} + \mathcal{O}(u^2) \\ \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=u^+} &= \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=u^+} + u \partial_{z'' z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^{\pm}} + \mathcal{O}(u^2). \end{aligned}$$

En développant les intégrands de l'Eq. (6.5) en terme de u , l'ordre zéro se limite à la contribution non perturbée, $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$; les intégrales sur \mathcal{S} et \mathcal{S}_0 se compensent. A l'ordre un, on obtient $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') =$

$$\begin{aligned} &+ \varepsilon_{\text{in}} \int d^2 \rho'' u \partial_{z''} \psi(\boldsymbol{\rho}'', z''; \mathbf{r}') \Big|_{z''=0^+} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^+} \\ &- \varepsilon_{\text{out}} \int d^2 \rho'' u \partial_{z''} \psi(\boldsymbol{\rho}'', z''; \mathbf{r}') \Big|_{z''=0^-} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^-} \\ &- \varepsilon_{\text{in}} \int d^2 \rho'' \psi(\boldsymbol{\rho}'', 0^+; \mathbf{r}') [u \partial_{z'' z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^+} - \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', 0^+)] \\ &+ \varepsilon_{\text{out}} \int d^2 \rho'' \psi(\boldsymbol{\rho}'', 0^-; \mathbf{r}') [u \partial_{z'' z''} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', z'') \Big|_{z''=0^-} + \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}'', 0^-)]. \end{aligned}$$

Ceci se simplifie en intégrant par partie,

$$\int d^2 \rho'' \psi \nabla_{\parallel} u \cdot \nabla_{\parallel} \varphi = - \int d^2 \rho'' \psi u \Delta_{\parallel} \varphi - \int d^2 \rho'' u \nabla_{\parallel} \psi \cdot \nabla_{\parallel} \varphi,$$

où l'on a utilisé le fait que les propagateurs s'annulent pour des distances latérales infinies. En utilisant, enfin, l'équation de Debye-Hückel (6.1), $\Delta_{\parallel} \varphi$ et $\partial_{z'' z''} \varphi$ se simplifie.

¹Le signe + ou - dépend de l'orientation du vecteur normal, \mathbf{n} , par rapport à l'axe-z.

On obtient finalement l'équation intégrale suivante pour de petites déformations $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') =$

$$\begin{aligned} & + \int d^2 \rho'' u(\rho'') [\varepsilon_{\text{in}} \partial_{z''} \psi(\rho'', z''; \mathbf{r}')|_{z''=0+} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', z'')|_{z''=0+} \\ & - \varepsilon_{\text{out}} \partial_{z''} \psi(\rho'', z''; \mathbf{r}')|_{z''=0-} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', z'')|_{z''=0-}] \\ & - \int d^2 \rho'' u(\rho'') [\kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \psi(\rho'', 0; \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}; \rho'', 0) + (\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}) \nabla_{\parallel} \psi(\rho'', 0; \mathbf{r}') \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', 0)]. \end{aligned}$$

Finalement, en développant l'équation intégrale par itération, au premier ordre, on obtient le potentiel écranté créé en \mathbf{r} par une source en \mathbf{r}' pour une faible déformation de l'interface autour du plan $z = 0$,

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \int d^2 \rho'' u(\rho'') g(\rho'', \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (6.6)$$

avec $g(\rho'', \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ prenant la forme,

$$\begin{aligned} g = & -\varepsilon_{\text{in}} \partial_{z''} \varphi(\rho'', z''; \mathbf{r}')|_{0+} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', z'')|_{0+} + \varepsilon_{\text{out}} \partial_{z''} \varphi(\rho'', z''; \mathbf{r}')|_{0-} \partial_{z''} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', z'')|_{0-} \\ & + \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \varphi(\rho'', 0; \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}; \rho'', 0) + (\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}) \nabla_{\parallel} \varphi(\rho'', 0; \mathbf{r}') \cdot \nabla_{\parallel} \varphi(\mathbf{r}; \rho'', 0). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Cette méthode devrait permettre d'obtenir tous les ordres du développement du propagateur avec le champ de déformation. En pratique, on comprend aisément que cela devient néanmoins rapidement très lourd en raison de la variété de contributions possibles : couplage en un point donnant des contributions de type u^2 , couplage entre les déformations en plusieurs points, donnant lieu à des contributions du type $u(\rho)u(\rho')$...

6.2 Pression locale induite par une charge seule

6.2.1 Dérivation de la pression locale

Une charge unique induit une force localisée sur les interfaces du film électrolyte. Cette pression locale se déduit en faisant un développement fonctionnel de l'énergie libre avec le champ de déformation,

$$f_{\text{self}}[u(\boldsymbol{\rho})] = f_{\text{self}}[0] - \int \pi(\boldsymbol{\rho}) u(\boldsymbol{\rho}) d^2 \rho; \quad (6.8)$$

on rappelle que dans le formalisme de Debye-Hückel (1.14), l'énergie libre d'une charge unique écrantée se réduit à la self-énergie de cette charge, $f_{\text{self}} = Q^2 \psi[u(\boldsymbol{\rho}), 0; 0]$. La fonction $\pi(\boldsymbol{\rho})$, introduite au premier ordre du développement de l'énergie libre, correspond au champ de pression locale induite par la charge,

$$\pi(\boldsymbol{\rho}) = - \left. \frac{\delta f_{\text{self}}}{\delta u(\boldsymbol{\rho})} \right|_{u=0}.$$

L'expression de la pression s'obtient donc directement à partir du développement du potentiel écranté,

$$\pi(\boldsymbol{\rho}) = \frac{Q^2}{2}g(\boldsymbol{\rho}, 0, 0). \quad (6.9)$$

La pression locale induite sur l'interface inférieure (désignée par l'indice l), en $z = 0$, par une charge à l'origine s'écrit alors (6.7)

$$\begin{aligned} \pi^l(\rho) = & \frac{Q^2}{2} \{ \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \varphi(\rho, 0; 0)^2 \\ & + (\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}) [\nabla_{\parallel} \varphi(\boldsymbol{\rho}, 0; 0)]^2 - \varepsilon_{\text{in}} [\partial_z \varphi(\boldsymbol{\rho}, z; 0)|_{0^+}]^2 + \varepsilon_{\text{out}} [\partial_z \varphi(\boldsymbol{\rho}, z; 0)|_{0^-}]^2 \}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

La charge crée aussi une pression sur l'interface opposée (désignée par l'indice u) en $z = d$. Nous avons détaillé le calcul du développement du potentiel et de l'énergie libre pour l'interface inférieure, mais le même développement peut-être fait pour une déformation de l'interface supérieure. On peut montrer de la même manière que la pression sur l'interface supérieure prend la forme

$$\begin{aligned} \pi^u(\rho) = & \frac{Q^2}{2} \{ \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \varphi(\rho, d; 0)^2 \\ & + (\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}) [\nabla_{\parallel} \varphi(\boldsymbol{\rho}, d; 0)]^2 - \varepsilon_{\text{in}} [\partial_z \varphi(\boldsymbol{\rho}, z; 0)|_{d^-}]^2 + \varepsilon_{\text{out}} [\partial_z \varphi(\boldsymbol{\rho}, z; 0)|_{d^+}]^2 \}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

6.2.2 Propriétés générales

La pression locale exprimée ainsi (6.10, 6.11) fait apparaître deux contributions. La première ligne peut s'interpréter comme la pression entropique locale créée par les distributions d'ions de l'électrolyte autour de la charge,

$$\mathcal{T}_{ij}^{Ent} = kT(n_+ + n_-)\delta_{ij}.$$

En effet, dans l'approximation de Debye-Hückel, $kT(n_+ + n_-) = 2n_s kT \cosh(Q^2 \varphi / kT) \simeq \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} Q^2 \varphi^2 / 2^2$. La deuxième ligne peut être vue comme la différence entre les composantes normales du tenseur des contraintes électrostatiques, de part et d'autre de l'interface. Le tenseur de Maxwell [4, 47] s'écrit

$$\mathcal{T}_{ij}^{El} = -\varepsilon(E_i E_j - E^2 / 2 \delta_{ij})$$

où les $E_i = -\nabla_i \varphi$ sont les composantes du champ électrostatique. La contrainte normale aux interfaces a la forme $\mathcal{T}_{zz} = -\varepsilon(E_z^2 - E_{\parallel}^2) / 2$. En prenant $\mathcal{T}_{zz}(0^+) - \mathcal{T}_{zz}(0^-)$, on retrouve la deuxième ligne de (6.10).

²On ne prend pas en compte le terme constant $2n_s kT$, la pression de l'électrolyte en l'absence d'interface, en équilibre avec la pression de l'autre côté de l'interface.

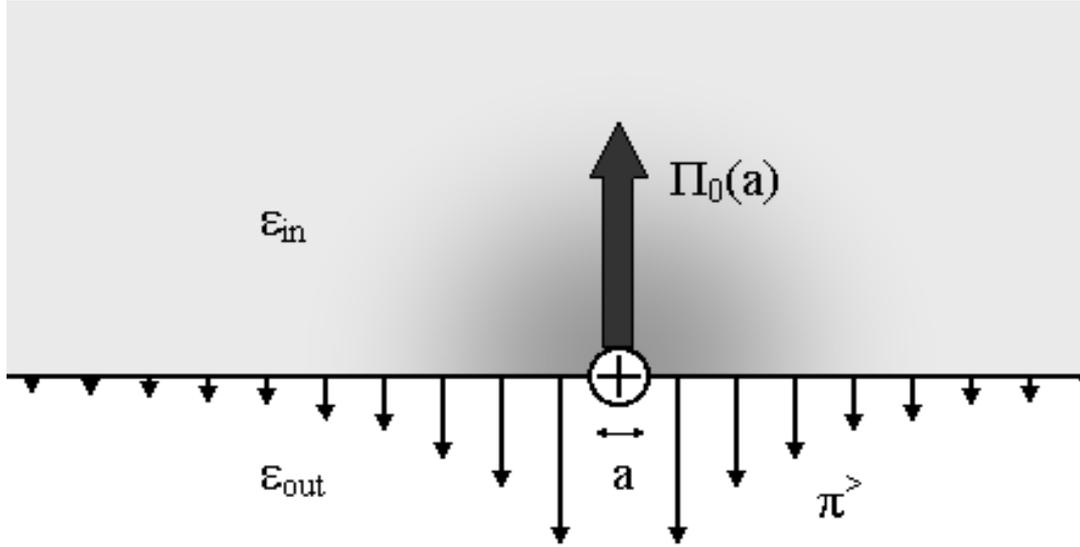


Figure 6.2: Représentation schématique du champs de pression induit par une charge de surface sur l'interface d'un électrolyte.

La pression totale intégrée sur les interfaces est la même sur les deux interfaces et, est égale à la force totale exercée par la charge de surface sur les interfaces. Si on multiplie cette force par la densité de charge de surface on retrouve la pression de charge isolée discutée dans le Chap. 5,

$$\sigma \int d^2 \rho \pi^u = \sigma \int d^2 \rho \pi^l = P_{\text{self}}. \quad (6.12)$$

6.2.3 Cas d'une seule interface

On s'intéresse maintenant plus en détail à la situation la plus simple où il n'y a qu'une seule interface limitant un électrolyte contenu dans un demi-espace. Le film étant infini, la pression nette agissant sur l'interface est nulle $P_{\text{self}} = 0$. Toutefois, cela n'implique pas que le champ de pression locale soit nul. Cette configuration permet d'une part d'étudier plus en détail la structure du champ de pression et, d'autre part elle correspond à une situation d'intérêt expérimental particulier. Dans le prochain chapitre, nous reviendrons sur cette situation particulière.

Le champ de pression à l'extérieur de la charge ($\rho > 0$) peut être évalué aux limites en utilisant les expressions approchées du propagateur obtenues dans le Chap. 2. A longue distance latérale, le potentiel écrané, φ , suit une décroissance algébrique en ρ^{-3} , le champ

de pression décroît donc comme ρ^{-6} . Plus précisément, en insérant la forme asymptotique calculée au Chap. 2 (2.21) dans l'expression du champ de pression (6.23), on obtient la forme de la pression locale loin de la charge, $\kappa\rho \gg 1$,

$$\pi^l(\rho) \simeq \frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}}}{8\pi^2 \varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^2 \rho^6}. \quad (6.13)$$

Loin de la charge, la pression entropique ($\sim \varphi^2$) est exactement compensée par la pression électrostatique du côté de l'électrolyte ($\sim \varepsilon_{\text{in}} (\partial_z \varphi|_{0-})^2$), $\kappa^2 \varepsilon_{\text{in}} \varphi^2 / 2 = \varepsilon_{\text{in}} (\partial_z \varphi|_{0+})^2 / 2$. La contribution dominante est la pression électrostatique du côté de l'isolant ($\sim \varepsilon_{\text{out}} (\partial_z \varphi|_{0-})^2$). On peut noter aussi que la pression loin de la charge est toujours positive, dirigée vers l'isolant.

Près de la charge, $\kappa\rho \ll 1$, le potentiel électrostatique est celui de la charge sans écrantage (2.17), $\varphi = 1/2\pi(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})r$. Le champ de pression est alors dominé par le terme de pression électrostatique réduit à $[\nabla_{\parallel} \varphi(\boldsymbol{\rho}, 0; 0)]^2$ et, prend la forme

$$\pi^l(\rho) \simeq \frac{Q^2(\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}})}{8\pi^2(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^2 \rho^4}, \quad (6.14)$$

si $\kappa\rho \ll 1$. La pression à petite distance est d'origine purement électrostatique, ou électrostrictive. La force qui agit sur l'interface est positive si $\varepsilon_{\text{in}} > \varepsilon_{\text{out}}$, l'interface est poussée vers l'isolant et, négative si $\varepsilon_{\text{in}} < \varepsilon_{\text{out}}$, dans ce cas l'interface est poussée vers l'électrolyte. Dans ce dernier cas, cela signifie, compte tenue de (6.13), que le champ de pression change de sens à une distance donnée. L'expression approchée obtenue à des distances faibles devant la longueur d'écrantage, devient exacte dans la limite où il n'y a pas d'ions en solution, *i.e.*, pas d'écrantage $\kappa = 0$. Dans ce cas, le potentiel est donné par (2.17) dans tout l'espace et la pression entropique des ions n'existe pas ($\kappa^2 \varphi^2 = 0$).

La figure 6.3 nous montre le bon accord entre le calcul numérique de la pression et les expressions approchées à courte distance (6.14) et longue distance (6.13).

Si le milieu est uniforme du point de vu des propriétés diélectriques, $\varepsilon_{\text{in}} = \varepsilon_{\text{out}}$, l'expression précédente (6.14) s'annule. Dans ce cas, le champ de pression (6.10) se réduit à une seule contribution, la pression entropique $\pi^l(\rho) = \frac{Q^2 \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}}}{2} \varphi^2$, et va donc à petite distance comme

$$\pi^l(\rho) \simeq \frac{Q^2 \kappa^2 \varepsilon_{\text{in}}}{8\pi^2 (\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^2 \rho^2}, \quad (\varepsilon_{\text{in}} = \varepsilon_{\text{out}}), \quad (6.15)$$

si $\kappa\rho \ll 1$.

Au point de la charge, le champ de pression présente une forte divergence et une forte discontinuité. La forme asymptotique lorsque $\kappa\rho \rightarrow 0$ (6.14) nous montre que si on exclut la charge à l'origine, la force totale agissant sur l'interface, $\int \pi^l(\rho) d^2 \rho$ diverge. Au point

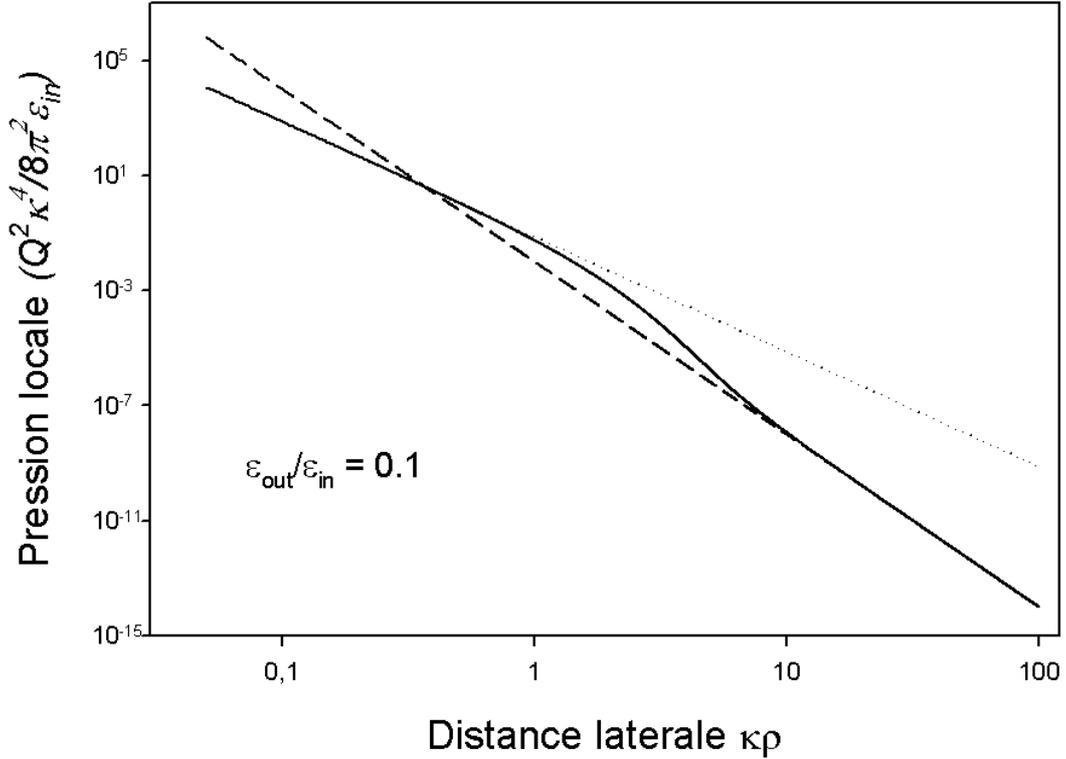


Figure 6.3: *Pression locale induite par une charge de surface sur l'interface d'un électrolyte, en fonction de la distance réduite $\kappa\rho$. La droite en tiret représente la forme asymptotique à longue distance donnée par l'Eq.(6.13) La droite en pointillée représente la limite à courte distance de la charge, donnée par l'Eq.(6.14)*

de la charge, la force exercée est de sens opposé à celle agissant sur le reste de l'interface et est infinie.

Cette singularité est liée à la taille infinitésimale de la charge. Dans la réalité, il existe toujours une longueur de coupure a , que l'on pourra associer à la taille de l'objet chargé ou à la taille de l'objet portant la charge infinitésimale ou encore, à l'échelle minimale sur laquelle l'interface peut se déformer. On peut alors définir la force totale qui agit sur la charge comme

$$\Pi_0 = 2\pi \int_0^a d\rho \rho \pi^l(\rho), \quad (6.16)$$

les divergences de la pression autour de la charge et sur la charge se compensent, et la force agissant sur le disque de rayon a est finie. On évalue simplement cette force en constatant que la force agissant sur la charge est exactement l'opposée de la force agissant sur le

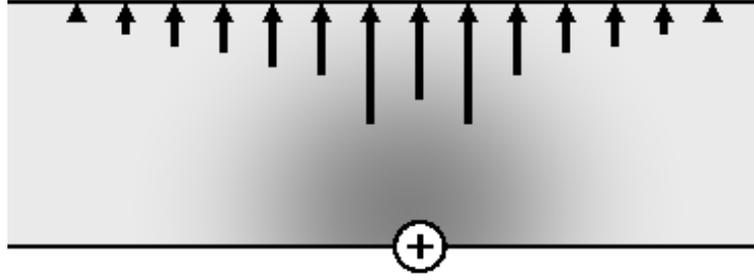


Figure 6.4: *Représentation schématique de la pression agissant sur l'interface supérieure.*

reste de l'interface,

$$\Pi_0 = -2\pi \int_a^\infty d\rho \rho \pi^l(\rho),$$

car, rappelons le, la force totale est nulle $\int \pi^l(\rho) d^2\rho = 0$. L'intégrale est donnée par la contribution en $\rho = a$; si la taille de la coupure est plus grande que la longueur de Debye, on a (6.13)

$$\Pi_0(a) = -\frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}}}{16\pi \varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^2 a^4}; \quad (6.17)$$

si la longueur de coupure est plus petite que la longueur de Debye, on a (6.15)

$$\Pi_0(a) = -\frac{Q^2 (\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}})}{8\pi (\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^2 a^2}. \quad (6.18)$$

La charge subit une force opposée à celle du reste de l'interface. Si la charge est petite, elle est attirée par le milieu de plus forte constante diélectrique. Les objets plus grand que la longueur de Debye sont eux attirés par l'électrolyte.

La pression locale agissant sur l'interface peut alors se séparer en deux parties, Fig. 6.2: la force régularisée agissant sur la charge Π_0 et le champ de pression agissant sur l'interface $\pi^>$, en $\rho > a$,

$$\pi^l(\boldsymbol{\rho}) = \Pi_0(a) \delta(\boldsymbol{\rho}) + \pi^>(\boldsymbol{\rho}), \quad (6.19)$$

avec

$$\pi^>(\boldsymbol{\rho}) = \theta(\rho - a) \pi^l(\boldsymbol{\rho}). \quad (6.20)$$

6.2.4 Pression locale sur les interfaces d'un film

Dans un film d'électrolyte, d'épaisseur finie, la pression agit sur les deux interfaces, Fig. 6.4. La pression nette - intégrée sur l'interface - est maintenant non nulle et égale

sur les deux interfaces (6.12). Si le film est épais $\kappa d \gg 1$, le propagateur en $z = d$ est très faible car $\varphi(\rho, z = d, 0) \sim e^{-\kappa d}$, et donc la modulation du champ de pression sur l'interface supérieure est négligeable. Les propriétés locales du film sont dominées par la force inhomogène agissant sur l'interface inférieure. Le confinement n'a qu'un effet négligeable sur le potentiel et tout se passe donc comme dans un électrolyte demi-infini.

Dans les films fins $\kappa d \ll 1$, à longue distance, la pression sur les deux interfaces va comme $\pi \propto \rho^{-6}$, en utilisant le développement du potentiel aux longues distances, on obtient pour un film fin (2.21, 4.12)

$$\pi^{u,l} \simeq \frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}}^2}{2\pi^2 \varepsilon_{\text{in}}^3 d^4 \rho^6}. \quad (6.21)$$

A faible distance de la charge, le propagateur se réduit au propagateur non écranté, $\varphi(\boldsymbol{\rho}, z; 0) \simeq v(\boldsymbol{\rho}, z; 0)$. Le propagateur électrostatique n'a pas d'expression analytique simple dans cette géométrie. La pression sur l'interface inférieure a la même singularité au point de la charge : la pression sur l'interface diverge et est infiniment répulsive pendant que la charge subit une force infinie en direction de l'électrolyte.

La Fig. 6.5 montre la pression locale sur l'interface opposée pour différentes épaisseurs. On remarque que la force possède un minimum local en $\rho = 0$, le maximum de la pression se situant à faible distance de la charge. La largeur typique sur laquelle la force agit ξ diminue avec l'épaisseur comme $\xi \sim d$.

6.3 Distribution de charges sur une interfaces déformée

6.3.1 Energie libre d'une distribution de charges

Après avoir détaillé l'étude des contraintes induites sur les interfaces du film par une charge unique, il faut pour terminer, montrer comment traiter la situation où N charges sont adsorbées aux interfaces.

L'énergie libre Debye-Hückel (1.14) d'une distribution de charges fixée peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle du champ de déformation

$$F_{\text{DH}}[u(\boldsymbol{\rho}), \{\mathbf{r}_\alpha\}] = \frac{Q^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \psi[u(\boldsymbol{\rho}), \mathbf{r}_\alpha; \mathbf{r}_\beta]. \quad (6.22)$$

A partir du développement du propagateur au premier ordre en $u(\boldsymbol{\rho})$ (6.6, 6.7), on peut développer l'énergie libre pour de petites déformations. En séparant les termes diagonaux d'énergie propre, des termes d'énergie d'interaction, l'énergie libre d'une distribution de

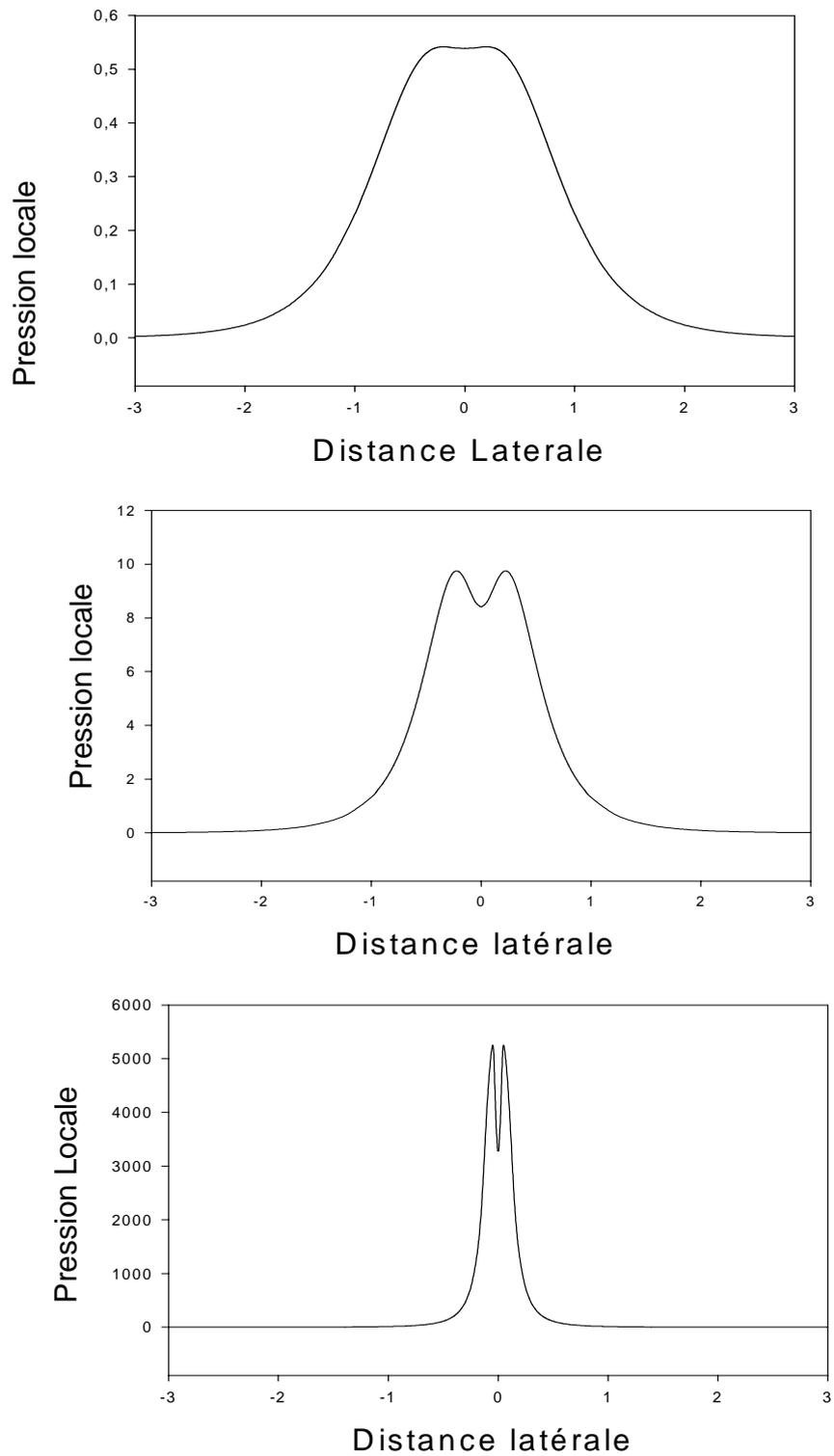


Figure 6.5: *Pression de disjonction en fonction de la distance latérale pour des épaisseurs réduites de $\kappa d = 1, 1/2, 1/10$ et, un rapport des constantes diélectriques $\varepsilon_{\text{out}}/\varepsilon_{\text{in}} = 1/10$.*

charges sur une interface faiblement déformée s'écrit

$$\begin{aligned}
F_{\text{DH}}[u(\rho), \{\mathbf{r}_\alpha\}] &= F_{\text{DH}}[0, \{\mathbf{r}_\alpha\}] \\
&\quad - \sum_{\alpha} \int \pi(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha) u(\boldsymbol{\rho}) d^2 \rho \\
&\quad - \frac{Q^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \int u(\boldsymbol{\rho}) g(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) d^2 \rho
\end{aligned} \tag{6.23}$$

Nous avons fait apparaître trois contributions. Le premier terme, l'énergie libre des charges lorsque l'interface est plane correspond à l'énergie libre considérée dans les chapitres précédents. Elle comporte la self-énergie des charges sur une interface plane et, l'énergie d'interaction écrantée entre les charges, étudiée en détail dans le Chap. 4. La deuxième ligne de (6.23) correspond à la modification de l'énergie libre due aux pressions superposées des charges seules. Le troisième terme, enfin, exprime la correction à l'énergie d'interaction entre les charges pour une interface déformée. L'interaction écrantée entre deux charges est modifiée par la déformation de l'interface et prend la forme

$$V(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) = Q^2 \varphi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) - Q^2 \int u(\boldsymbol{\rho}) g(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) d^2 \rho.$$

Le terme d'interaction entre les charges dépend aussi de la déformation du film et donc, donne une contribution à la pression totale sur les interfaces.

6.3.2 Pression locale totale d'une distribution de charges

En partant du développement de l'énergie libre, (6.23), on peut obtenir la pression locale totale, $\pi_t(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{\delta F_{\text{DH}}}{\delta u}$, induite par un ensemble de charges de surfaces,

$$\pi_t(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\alpha} \pi_{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \beta} \tilde{\pi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\rho}); \tag{6.24}$$

le premier terme correspond à la pression locale induite par chaque charge prise isolement,

$$\pi_{\alpha} = \pi(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_{\alpha}),$$

et le deuxième terme, $\tilde{\pi}_{\alpha\beta}$ désigne la contribution à la pression provenant de l'interaction entre les charges α et β ,

$$\tilde{\pi}_{\alpha\beta} = \frac{Q^2}{2} g(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\beta}). \tag{6.25}$$

Cette contribution au champ de pression dépend de la position relative des deux charges de surface et n'est pas isotrope autour des charges.

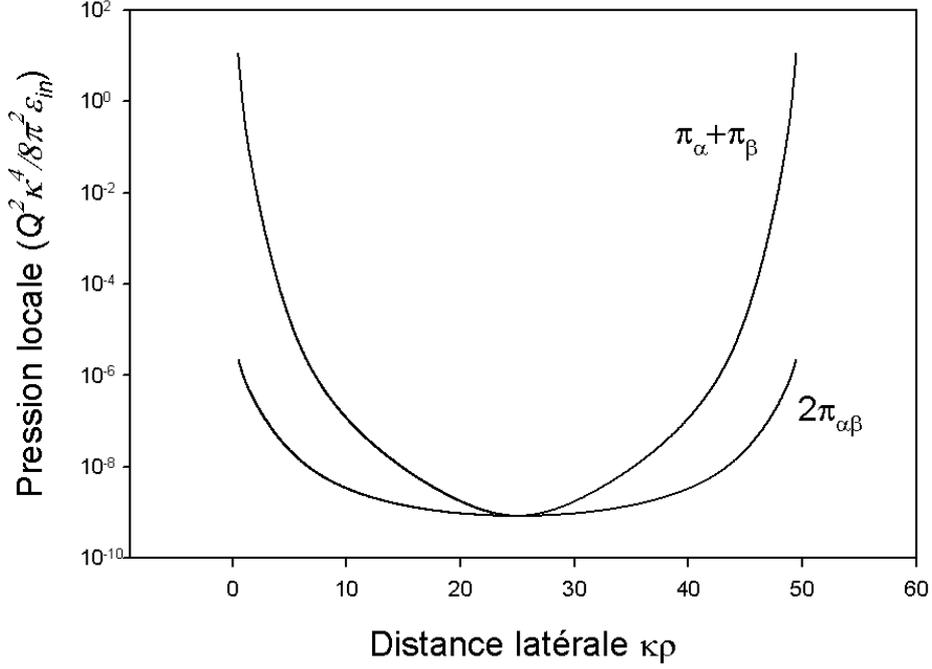


Figure 6.6: Pressions locales induites par deux charges distantes de $50\kappa^{-1}$. La pression totale est la somme des contributions $\pi_t = \pi_\alpha + \pi_\beta + 2\pi_{\alpha\beta}$.

Loin des charges, $\kappa|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha| \gg 1$ et $\kappa|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\beta| \gg 1$, le champ de pression est dominé par la pression électrostatique dans l'isolant et varie donc comme $|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha|^{-3} |\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\beta|^{-3}$. Lorsque le film a une épaisseur infinie, on a

$$\tilde{\pi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\rho}) \simeq \frac{Q^2 \varepsilon_{\text{out}}}{8\pi^2 \varepsilon_{\text{in}}^2 \kappa^2 |\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha|^3 |\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\beta|^3}.$$

Près d'une charge α , $\kappa|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha| \ll 1$, la contribution dominante du champ de pression est celle donnée par le terme croisé impliquant les composantes transverses du champ électrostatique ($\nabla_{\parallel}\varphi(\boldsymbol{\rho}, 0; \boldsymbol{\rho}_\alpha) \cdot \nabla_{\parallel}\varphi(\boldsymbol{\rho}, 0; \boldsymbol{\rho}_\beta)$). Près de la charge α , il y a donc une dépendance en $|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_\alpha|^{-2}$; le pré-facteur dépendant de la position de l'autre charge β .

On peut conclure de cette brève étude que si on considère deux charges induisant une pression locale $\pi = \pi_\alpha + \pi_\beta + 2\tilde{\pi}_{\alpha\beta}$, on a toujours l'inégalité suivante,

$$\pi_\alpha + \pi_\beta \geq 2\tilde{\pi}_{\alpha\beta}; \quad (6.26)$$

il y a égalité lorsqu'on évalue le champ à équidistance des charges. En revanche, près des

charges, la pression est largement dominée par la pression des charges isolées, comme le montre le calcul numérique exact des deux contributions reporté Fig. 6.6.

6.4 Extension du développement à des ordres supérieurs

Nous avons proposé une méthode de développement systématique du propagateur Debye-Hückel lorsque l'interface du film électrolyte est faiblement déformée. A l'ordre linéaire, cela permet d'obtenir la pression locale exercée par une charge unique sur les interfaces. Malgré, la complexité du développement, il paraît possible d'obtenir les contributions du propagateur et donc de l'énergie libre à des ordres supérieurs. Cela pourrait permettre de calculer la modification des propriétés mécaniques locales de la membrane telles que la rigidité, la courbure spontanée, la compressibilité... Ce calcul pourrait avoir un intérêt pour l'application aux cellules biologiques dont la fonctionnalité dépend pour une grande partie des propriétés mécaniques locales de la membrane. Cette étude a déjà été faite dans le cas de polymères uniques attachés aux interfaces en vue de modéliser l'influence des protéines adsorbées [70]; le calcul que nous proposons serait complémentaire sachant que les protéines sont souvent chargées.

La modification locale de la rigidité des membranes a une autre conséquence importante. Les fluctuations thermiques de la membrane sont modifiées par la présence de ces zones de rigidité différente, ce qui a pour conséquence d'induire une attraction effective entre ces zones. Il pourrait donc y avoir une attraction effective entre les charges [71, 72].

Chapitre 7

Déformations d'interfaces molles et interaction effective entre charges de surface

L'application d'une force inhomogène sur une interface "molle", peut déformer cette dernière. Lorsque deux objets déforment l'interface, ils subissent alors une force résultante effective latérale, parallèle à la surface.

Cet effet a été observé depuis longtemps à la surface de liquides et, est même accessible à l'expérience courante. Par exemple, on peut observer que des suspensions flottant à la surface d'un liquide ont tendance à s'agréger¹. Ces suspensions exercent une force normale à l'interface, simplement due à leur poids; l'interface se déforme et, pour minimiser l'énergie de surface, les déformations s'attirent. Cette attraction est aussi observée entre cylindres ou sphères immergés partiellement dans un liquide. La déformation de l'interface provient dans ce cas du mouillage de l'objet par le liquide; la surface du liquide forme un ménisque autour de l'objet. Selon la classification donnée dans la revue récente des interactions capillaires par Kralchevsky et Nagayama [73], ces deux exemples constituent les deux classes de bases d'interactions capillaires, appelées respectivement "flottation forces" et "immersion forces" [74].

Depuis une dizaine d'année, le champ d'étude des interactions effectives créées par les déformations de surface s'est élargie aux membranes auto-assemblées. Dans ce cas, l'interaction effective résulte, non seulement de la tension de surface mais surtout de la rigidité élastique de la membrane. Motivés par les applications en biophysique et suivant les travaux initiaux de Dan et Safran [75], un grand nombre de développements théoriques

¹L'exemple communément donné étant celui de l'agréation de corn flakes à la surface d'un bol.

ont été faits dans l'étude d'interactions entre colloïdes [76, 77, 78, 79] ou polymères [80] inclus dans les membranes amphiphiles. Il se dégage maintenant un formalisme commun qui est exposé dans la première partie ce chapitre. L'analogie de ce formalisme avec d'autres domaines de la physique (électrostatique, interaction entre défauts dans les cristaux liquides...) a été fructueux; on a pu ainsi calculer les interactions à longue portée d'inclusions isotropes ou anisotropes en faisant un parallèle avec le développement multipolaire [76, 72]. Très récemment, Marchenko et Misbah [81] ont étudié l'interaction entre deux inclusions isotropes en moyenne induisant une pression totale (charge) nulle. En analogie avec l'interaction van der Waals entre atomes neutres, ils ont montré que les corrélations entre les orientations instantanées des inclusions a pour effet d'induire une force effective non nulle entre ces inclusions.

A titre de remarque, on peut signaler un autre type d'interactions effectives induites entre inclusions d'une interface molle. Il s'agit d'interactions induites, non pas par les déformations créées par les inclusions mais, par la restriction des fluctuations thermiques due à la présence d'objets durs étendus dans la membrane [71, 72]. Par analogie avec les forces de vdW entre interfaces (dans leur formulation continue [1]) ou les forces de Casimir, la présence des inclusions interdit certains modes de fluctuations de la membrane et diminue donc son entropie. Cette diminution dépend de la distance entre les inclusions créant ainsi une interaction effective entre elles.

Nous avons montré au chapitre précédent que les charges de surface induisent une pression inhomogène sur l'interface. Dans la continuité, nous nous intéressons maintenant aux déformations induites par les charges sur une interface molle.

Ce travail est motivé par les résultats récents obtenus dans les études sur la cristallisation à deux dimensions de colloïdes chargés, situation expérimentale très étudiée depuis les travaux fondateurs de Pieranski [23, 25, 26, 27]. La présence surprenante d'une composante attractive à la force totale s'exerçant entre les colloïdes a été observée indépendamment par plusieurs équipes expérimentales [82, 83, 28]. Cette attraction a été attribuée, par Nikolaidis *et al.* [28], aux déformations induites par la pression électrostatique agissant sur les colloïdes. Notre calcul rigoureux nous donnera donc l'occasion de discuter la pertinence de cet effet dans les expériences citées précédemment.

7.1 Théorie linéaire des interfaces déformées

7.1.1 Energie de déformation d'une interface.

La déformation d'une interface "molle" par rapport à sa forme d'équilibre induit des contraintes en réaction qui s'oppose à cette déformation. En d'autres termes, il y a augmentation de l'énergie de l'interface. Dans un premier temps, nous allons passer en revue les différentes contributions à l'énergie de la surface. Comme dans le chapitre précédent, la déformation est caractérisée par le champ de déplacement de l'interface, $u(\boldsymbol{\rho})$; le but est d'écrire l'énergie libre de la surface comme une fonctionnelle de u .

La contribution la plus évidente à la force de réaction de l'interface est celle induite par sa tension de surface. La formation d'une interface entre deux milieux coûtent une énergie proportionnelle à sa surface, l'énergie par unité de surface étant appelée tension de surface γ [2],

$$F_\gamma = \gamma \int \sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2} d^2 \rho. \quad (7.1)$$

La tension de surface s'oppose à la déformation en s'opposant à l'augmentation d'aire induite par la déformation.

Si l'interface possède une structure, *i.e.* si elle est constituée par un film fin, elle peut posséder une rigidité intrinsèque κ_e finie. C'est le cas, par exemple des membranes biologiques et des films de molécules amphiphiles. La rigidité s'oppose au changement de courbure de l'interface. Dans la limite élastique, l'énergie de la membrane est donnée par [2]

$$F_{\kappa_e} = \int \frac{\kappa_e}{2} [c_1 + c_2 - 2c_0]^2 dS,$$

appelée habituellement, énergie de Helfrich, où c_1 et c_2 sont les courbures principales locales et, c_0 la courbure spontanée. On peut réécrire l'énergie libre en fonction du champ de déformation comme

$$F_{\kappa_e} = \frac{\kappa_e}{2} \int \left[\frac{\Delta_{\parallel} u}{\sqrt{1 + (\nabla_{\parallel} u)^2}} \right]^2 d^2 \rho, \quad (7.2)$$

lorsque la courbure spontanée est nulle, *i.e.* pour des films plans à l'équilibre.

L'énergie de Helfrich dans sa forme standard, comporte une deuxième contribution liée au coût énergétique des déformations en selles de cheval. Ce terme est toutefois une constante ne dépendant que de la topologie de l'interface (nombre de connexions) et n'est donc pas pertinent dans l'étude des interfaces de topologies planes.

Dans les phases lamellaires, pour les films de mouillage, etc, les interfaces sont localisées dans le minimum d'un potentiel extérieur. Dans tous les cas où l'interface est

localisée dans l'espace, elle subit une force de rappel lorsqu'elle s'écarte de sa position d'équilibre. Dans l'approximation élastique, on a

$$F_B = \frac{B}{2} \int u(\boldsymbol{\rho})^2 d^2 \rho, \quad (7.3)$$

B est une compressibilité; c'est la courbure du potentiel extérieur agissant sur l'interface.

Ces trois termes (7.1, 7.2, 7.3) sont généralement les contributions standards retenues dans l'étude des déformations d'interfaces [79]. D'autres contributions plus spécifiques peuvent venir s'ajouter comme l'élasticité des milieux de part et d'autre de l'interface [77], la gravité pour les films macroscopiques [56]...

L'énergie libre totale en fonction de la déformation est obtenue en ajoutant à ces contributions, le travail de la pression extérieure agissant sur l'interface. C'est le terme favorable à la déformation. Dans la situation qui nous intéresse, ce champ de pression est celui induit par les charges de surfaces et calculé au Chap. 6, Eq. (6.9, 6.24).

A l'ordre linéaire, aux petites déformations, $|\nabla u| \ll 1$, on peut développer (7.1) et (7.2); l'énergie libre totale fonctionnelle du champ de déplacement de l'interface s'écrit alors

$$F[u] = \frac{\gamma}{2} \int (\nabla_{\parallel} u)^2 d^2 \rho + \frac{\kappa_e}{2} \int (\Delta_{\parallel} u)^2 d^2 \rho + \frac{B}{2} \int u(\boldsymbol{\rho})^2 d^2 \rho - \int \pi(\boldsymbol{\rho}) u(\boldsymbol{\rho}) d^2 \rho. \quad (7.4)$$

Habituellement, ce formalisme s'applique à deux types d'interfaces. (i) Les interfaces liquides pour lesquels la rigidité de courbure est nulle et, où seule la tension de surface s'oppose à la déformation. (ii) Les membranes de types films amphiphiles ayant une faible tension de surface et, donc uniquement caractérisées par leur rigidité de courbure.

Pour quantifier l'importance relative de chaque terme et savoir si on est plutôt dans une situation de type (i), ou (ii), on peut extraire une longueur typique $\xi = (\kappa_e/\gamma)^{1/2}$. Pour des déformations de longueur d'onde plus grande que ξ , l'énergie de la déformation est essentiellement dominée par la tension de surface. Pour des déformations de petite longueur d'onde, $q^{-1} < \xi$, au contraire, l'énergie de courbure domine. En résumé, la tension de surface s'oppose aux déformations de grande longueur d'onde tandis que la rigidité de courbure s'oppose aux déformations de petites longueurs d'onde.

7.1.2 Déformation à l'équilibre et définition du propagateur élastique

Le profil de la déformation à l'équilibre, $u(\boldsymbol{\rho})$, est obtenu en minimisant l'énergie libre (7.4),

$$\frac{\delta F}{\delta u} = 0;$$

cela revient à écrire l'équilibre entre les forces normales à l'interface,

$$\kappa_e \Delta^2 u(\boldsymbol{\rho}) - \gamma \Delta u(\boldsymbol{\rho}) + Bu(\boldsymbol{\rho}) = \pi(\boldsymbol{\rho}), \quad (7.5)$$

où $\Delta^2 u = \Delta(\Delta u)$.

L'équation différentielle inhomogène satisfaite par le champ de déformation est linéaire et peut donc se résoudre formellement en introduisant le propagateur $G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}')$ solution de

$$\kappa_e \Delta^2 G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') - \gamma \Delta G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') + BG(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'); \quad (7.6)$$

c'est la déformation induite au point $\boldsymbol{\rho}$ par une force unitaire localisée au point $\boldsymbol{\rho}'$. Le déplacement total de l'interface pour un champ pression quelconque, est alors la superposition de tous les déplacements résultant de forces localisées,

$$u(\boldsymbol{\rho}) = \int d^2 \rho' G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \pi(\boldsymbol{\rho}'). \quad (7.7)$$

Pour une surface libre, avec conditions aux bords à l'infini, le propagateur est invariant par translation dans le plan. Il peut être évalué en prenant sa transformée de Fourier dans le plan. On obtient

$$G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \frac{1}{\kappa_e q^4 + \gamma q^2 + B} e^{i\mathbf{q} \cdot (\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')}. \quad (7.8)$$

Le propagateur est de symétrie cylindrique autour du point source et n'est donc fonction que de $R = |\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'|$. Cette intégrale de Fourier peut se calculer analytiquement en utilisant le théorème des résidus. Son expression étant assez compliquée, on ne donnera ici son expression que dans les deux limites présentées dans le paragraphe précédent.

Si l'interface est une interface liquide simple ou si $\xi > \xi_{\kappa_e} = (\kappa_e/B)^{1/4}$, on peut prendre la limite $\kappa_e \rightarrow 0$ et $B \rightarrow 0$. L'équation (7.6) se réduit à l'équation du propagateur électrostatique en dimension deux [47],

$$G_\gamma(R) = -\frac{1}{2\pi\gamma} \ln(R), \quad (\kappa_e = B = 0). \quad (7.8)$$

La déformation induite par une force ponctuelle est logarithmique. On retrouve le résultat, bien connu, obtenu pour le profil du ménisque formé par la surface du liquide mouillant, autour d'une tige cylindrique immergée. Il n'y a pas d'échelle caractéristique, même si pour obtenir (7.8) il faut introduire une longueur de coupure aux grandes échelles correspondant à la taille de la surface; en d'autres termes, la forme du propagateur (7.8) est donnée à une constante (pouvant être infinie) près.

Dans la limite opposée où la tension de surface est négligeable $\gamma \rightarrow 0$, on a [79]

$$G_{\kappa_e}(R) = \frac{1}{2\pi\sqrt{B\kappa_e}} \operatorname{Im} K_0 \left[e^{i\pi/4} \frac{R}{\xi_{\kappa_e}} \right], \quad (\gamma = 0), \quad (7.9)$$

où K_0 est la fonction de Bessel du second type et d'ordre zéro. La décroissance du profil dépend, dans ce cas, d'une longueur caractéristique $\xi_{\kappa_e} = (\kappa_e/B)^{1/4}$. Aux grandes distances par rapport à cette longueur typique, la décroissance du propagateur est de type exponentiel:

$$G_{\kappa_e}(R) \sim e^{-R/\xi_{\kappa_e}}.$$

Aux petites échelles, en prenant la limite $\xi_{\kappa_e} \rightarrow \infty$ ($B \rightarrow 0$), le propagateur prend la forme

$$G_{\kappa_e}(R) = -\frac{1}{16\pi\kappa_e} R^2 \ln(R). \quad (7.10)$$

7.1.3 Energie d'interaction entre deux déformations

Si on replace le profil à l'équilibre dans l'énergie libre (7.4), on obtient l'énergie de l'interface soumise à un champ de pression,

$$F = -\frac{1}{2} \int \pi(\boldsymbol{\rho}) u(\boldsymbol{\rho}) d^2 \rho, \quad (7.11)$$

qui peut s'écrire aussi, en introduisant le propagateur, sous la forme

$$F = -\frac{1}{2} \int \int \pi(\boldsymbol{\rho}) G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \pi(\boldsymbol{\rho}') d^2 \rho d^2 \rho' \quad (7.12)$$

Si on considère deux objets à l'origine de pressions inhomogènes sur l'interface, la pression totale est la somme de la pression créée par chaque objet $\pi = \pi_1 + \pi_2$, centrées autour de $\boldsymbol{\rho}_1$ et $\boldsymbol{\rho}_2$. Elles vont donner lieu à une déformation qui est aussi la superposition des déformations induites par chaque objet, $u = u_1 + u_2$. L'énergie de l'interface dans cette situation s'écrit

$$F = -\frac{1}{2} \int \pi_1 u_1 d^2 \rho - \frac{1}{2} \int \pi_2 u_2 d^2 \rho - \int \pi_1 u_2 d^2 \rho. \quad (7.13)$$

Cette expression fait apparaître, outre les deux premiers termes dus à l'énergie propre des déformations, un terme du au recouvrement des deux déformations. Ce terme dépend de la position relative des deux inclusions; c'est une énergie d'interaction effective entre ces deux inclusions. On peut l'écrire

$$F_{12}(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) = - \int \int \pi_1(\boldsymbol{\rho}) G(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \pi_2(\boldsymbol{\rho}') d^2 \rho d^2 \rho'. \quad (7.14)$$

Ce résultat est essentiel et montre que l'interface, en se déformant, est à l'origine de forces effectives tangentielles sur les objets créant ces déformations.

7.1.4 Interaction aux longues distances

On remarque que dans le cas où il y a deux forces piquées, en $\boldsymbol{\rho}_1$ et $\boldsymbol{\rho}_2$, $\pi_i = \Pi_i \delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_i)$, la déformation induite par chacune des forces (7.7)

$$u_i(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_i) = \Pi_i G(|\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_i|), \quad (7.15)$$

et l'énergie d'interaction entre les deux sources (7.14)

$$F_{12}(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) = -\Pi_1 \Pi_2 G(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2), \quad (7.16)$$

sont directement proportionnelles au propagateur.

Lorsque les deux sources de pression sur l'interface sont à une distance très supérieure au rayon typique, ρ_s , sur lesquels ces pressions agissent, $|\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2| \gg \rho_s$, les champs de pression peuvent être considérés en première approximation comme des forces localisées au barycentre de la distribution de pression et de norme égale à la pression totale intégrée sur la surface, $\pi_i(\boldsymbol{\rho}) \simeq \Pi_i \delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_i)$ avec $\Pi_i = \int dS \pi_i(\boldsymbol{\rho})$. La déformation à longue distance se réduit à (7.15) et, l'énergie d'interaction entre les deux champs de pression se réduit alors à la forme (7.16).

Cette approximation est en fait le premier ordre d'un développement multipolaire qui peut être fait de manière systématique [76, 81]. Au premier ordre, c'est l'interaction entre les monopôles. Si la force totale agissant sur l'interface est nulle, il faut aller à l'ordre supérieur et considérer l'interaction entre les éventuels dipôles puis quadrupôles, etc... de la distribution de pression.

7.2 Déformation d'une interface liquide par des charges de surface

Le formalisme général exposé dans la Sect. 7.1, nous donne le cadre dans lequel nous allons étudier le comportement d'interfaces électrolyte molles couvertes de charges. Nous allons limiter l'étude aux interfaces liquides, sans rigidité; les résultats obtenus devant rester pertinents pour une interface quelconques à des distances supérieures à ξ .

Rappelons en préliminaire, le résultat de la Sect 7.1.4 dans le cas particulier d'une interface liquide. Si l'interface du liquide est soumise à des forces normales ponctuelles d'intensités Π , elle se déforme autour des points d'applications de chaque force comme (7.15, 7.8)

$$u(\rho) = -\frac{\Pi}{2\pi\gamma} \ln \rho. \quad (7.17)$$

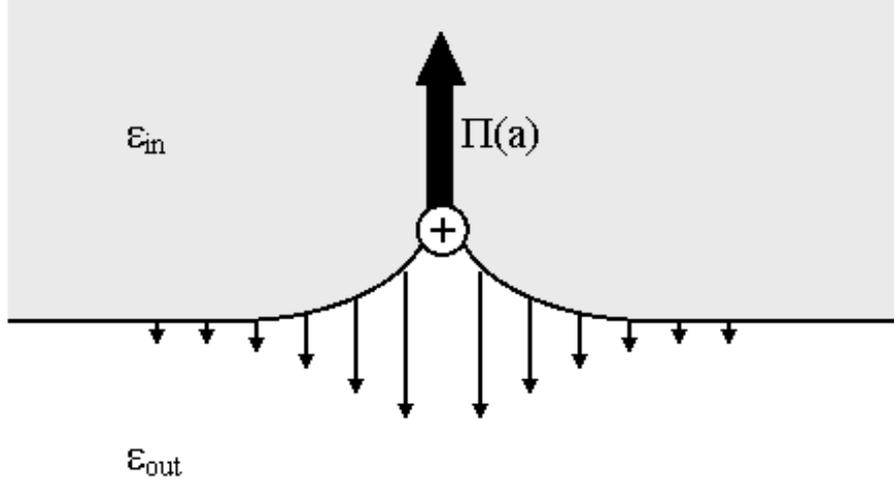


Figure 7.1: Représentation schématique du champs de pression et de la déformation induite.

L'énergie d'interaction effective entre les deux objets, distants de ρ_0 , induisant deux déformations se réduit alors à la forme (7.16),

$$F(\rho_0) = \frac{\Pi^2}{2\pi\gamma} \ln \rho_0; \quad (7.18)$$

l'interaction est *attractive et de dépendance logarithmique*. Cette situation correspond par exemple à la présence de particules massives flottant à la surface d'un liquide ("flottation forces"); le champ de pression agissant sur l'interface se réduit au poids localisé sur ces particules ($\Pi \sim mg$).

Nous allons maintenant calculer la forme de la déformation de l'interface induite par une charge et l'énergie d'interaction entre deux charges de surfaces, à partir du champ de pression induit par les charges, calculé au Chap. 6 (6.10).

7.2.1 Profil de la déformation autour d'une charge

Lorsque seule la tension de surface s'oppose à la déformation de l'interface, le profil de la déformation autour d'une charge satisfait l'équation de Poisson (7.5)

$$\gamma\Delta u = -\pi(\rho), \quad (7.19)$$

qui traduit l'équilibre entre la pression de Laplace et la pression de la charge.

La forme de l'interface peut se calculer de différentes manières. La méthode standard est d'utiliser le propagateur du Laplacien en dimension 2 et d'intégrer sur toute la

distribution de pression (7.7). Cependant la manière la plus directe et la plus élégante est d'utiliser l'analogie formelle avec l'électrostatique en dimension 2. La distribution de pression, π , est équivalente à une distribution de charge de symétrie cylindrique et u est équivalent au potentiel créé par cette distribution. Pour calculer ce dernier, on peut utiliser le théorème de Gauss en intégrant (7.19) sur un disque de rayon ρ autour de la charge,

$$\gamma \oint_{\partial S} d\mathbf{l} \cdot \nabla u = - \int_S \pi(\rho) dS;$$

le flux du "champ" ∇u à travers la surface limitant le cylindre est égal à la "charge" totale contenue dans le cylindre. On en déduit l'expression du gradient du profil de la déformation

$$\nabla u(\rho) = -\frac{\Pi(\rho)}{2\pi\gamma\rho} \mathbf{e}_\rho, \quad (7.20)$$

où la force intégrée sur le disque de rayon ρ ,

$$\Pi(\rho) = 2\pi \int_0^\rho d\rho' \rho' \pi(\rho')$$

a été calculée dans le Chapitre précédent.

La force totale agissant sur la surface de rayon ρ , petit devant la longueur de Debye est donnée par l'Eq. (6.17). En intégrant (7.20), on obtient le déplacement de l'interface près de la charge,

$$u(\rho) = \frac{Q^2(\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}})}{32\pi^2\gamma(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^2} \frac{1}{\rho^2}, \quad \kappa a < \kappa\rho \ll 1. \quad (7.21)$$

De la même manière, à grande distance de la charge en utilisant l'expression donnée par (6.18) pour la force totale, le profil prend la forme

$$u(\rho) = \frac{Q^2\varepsilon_{\text{out}}}{128\pi^2\gamma\varepsilon_{\text{in}}^2\kappa^2} \frac{1}{\rho^4}, \quad \kappa\rho \gg 1. \quad (7.22)$$

De manière surprenante, le profil de la déformation suit une décroissance algébrique avec la distance même aux longues distances, comme le confirme le calcul numérique, Fig. 7.2. Cela signifie que même à longue portée, on ne peut pas considérer le champ de pression comme une force localisée sur la charge, sans quoi, le profil serait logarithmique (7.15). En prenant en compte le champ de pression exact agissant sur toute l'interface, on obtient un profil décroissant plus vite que logarithmiquement, Fig. 7.3.

De manière générale, le profil de l'interface aux grandes distances ne peut pas présenter de dépendance logarithmique si la pression totale intégrée est nulle. On peut faire cette constatation à partir de (7.20). Pour avoir une dépendance logarithmique, il faut que la pression intégrée $\Pi(\rho) \rightarrow \text{constante}$, lorsque $\rho \rightarrow \infty$, ce qui signifie que la pression intégrée

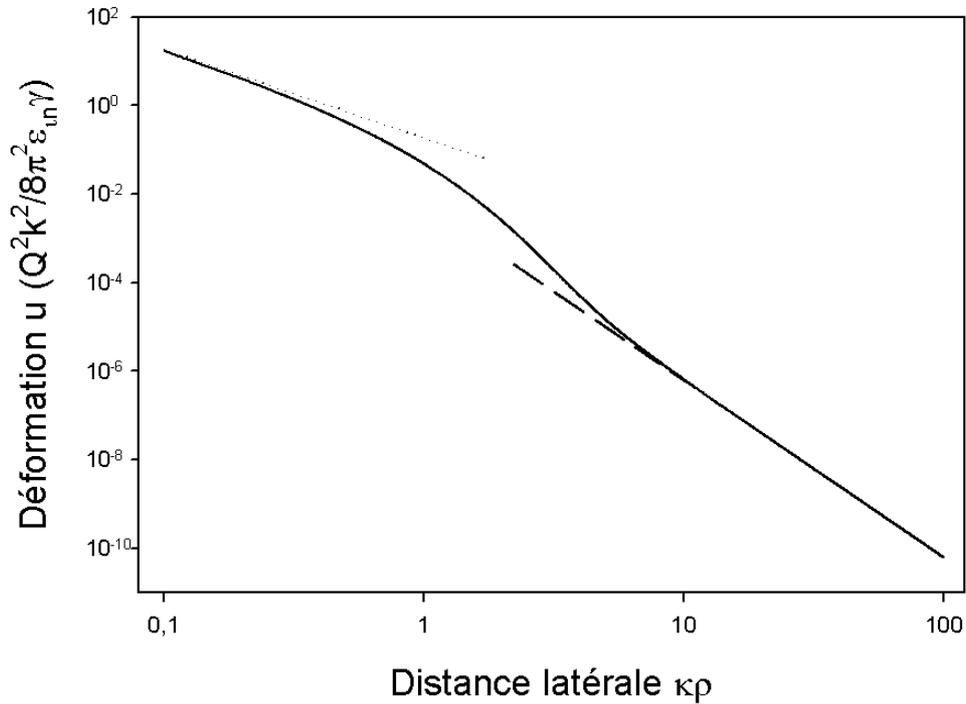


Figure 7.2: Profil de la déformation calculé numériquement. La droite en pointillé représente l'expression à courte distance donnée par l'Eq. (7.21); la droite en tiret celle au grandes distances donnée par l'Eq.(7.22)

sur toute la surface ne soit pas nulle. En d'autres termes, la distribution de pression n'a pas de moment monopolaire, tandis que l'approximation logarithmique correspond justement à l'ordre zéro (monopolaire) du développement multipolaire (on renvoie ici à la discussion de la Sect. 7.4.1).

Le profil de déformation que nous obtenons présente une forte singularité au point de la charge ($\rho = 0$). Sous cette forme (7.21), le volume contenu dans la déformation est infini. Cette singularité est à relier au comportement du champ de pression créé par une charge ponctuelle. A l'origine, la force agissant sur la charge diverge. Cela provient de la taille infinitésimale de la charge. Dans la réalité, comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, il existe une longueur de coupure naturelle correspondant à la taille de la charge, du porteur de charge ou, à l'échelle minimale de la déformation. Nous avons donc régularisé le champ de pression en le réécrivant sous forme de la somme de la force finie agissant sur la charge (sur le disque de rayon a) et, du champ de pression

sur l'interface défini au-delà de ce rayon a^2 (6.19, 6.20). En conséquence, le profil de la déformation de l'interface tel que nous l'avons calculé n'est défini qu'au-delà du rayon de coupure a ; le profil pouvant être considéré comme constant à l'intérieur du disque de rayon a , sur la charge.

On peut remarquer enfin que l'ordre de grandeur du maximum de $|\nabla u|$ peut être pris d'après (7.21) comme $|\nabla u| \simeq \frac{Q^2 l_B}{8\pi a^3} \frac{kT}{\gamma}$. En prenant des valeurs réalistes de γ et Q^2/a^3 on a $|\nabla u| \ll 1$; l'approximation linéaire est bien justifiée.

7.2.2 Energie d'interaction effective entre deux charges de surface

Le résultat obtenu pour le profil de la surface autour d'une charge individuelle est très différent de celui obtenu pour une force ponctuelle. On peut alors penser qu'il en va de même pour l'énergie d'interaction effective entre deux charges.

L'énergie libre de deux charges sur une interface liquide est donnée par l'Eq. (7.12) où, $\pi(\boldsymbol{\rho})$ est la pression locale totale induite par les deux charges notées "1" et "2". Comme nous l'avons vu (6.24), le champ de pression est la somme des contributions des charges seules et, d'une contribution due à l'interaction entre les charges, $\pi = \pi_1 + \pi_2 + 2\tilde{\pi}_{12}$. Ce dernier terme, "croisé", est très inférieur aux pressions des charges individuelles près des charges, tandis qu'à mi-distance, les deux contributions sont égales, Fig. 6.6. En admettant que l'intégrale définissant l'énergie d'interaction (7.12) soit déterminée par la forme des champs de pression autour des charges, on négligera dans la suite le terme d'interaction, $\pi_1 + \pi_2 \gg 2\pi_{12}$,

$$\pi(\boldsymbol{\rho}) \simeq \pi_1(\boldsymbol{\rho}) + \pi_2(\boldsymbol{\rho}).$$

On note u_1 et u_2 les déplacements de l'interface induit par les pressions π_1 et π_2 . L'énergie d'interaction entre les deux déformations, donnée par le dernier terme de (7.13), peut se réécrire, dans le cas d'interaction purement capillaire,

$$F_{12} = -\gamma \int d^2\rho \nabla u_1 \cdot \nabla u_2; \quad (7.23)$$

cette forme s'obtient en intégrant par partie (7.13) et en utilisant l'équation de Laplace (7.19).

²On note que le calcul du profil est indépendant de cette régularisation, le calcul ne faisant intervenir que $\Pi(\rho)$, la pression totale intégrée jusqu'au rayon ρ .



Figure 7.3: Représentation schématique de la répulsion entre déformations induites par des charges de surface.

Pour rendre symétrique notre problème, nous allons considérer que la charge "1" est localisée en $\boldsymbol{\rho}_1 = \frac{\rho_0}{2}\mathbf{e}_x$ et la charge "2" en $\boldsymbol{\rho}_2 = -\frac{\rho_0}{2}\mathbf{e}_x$. Si on note comme dans la section précédente $u(\boldsymbol{\rho})$, la déformation induite par une charge à l'origine, l'énergie d'interaction entre les deux charges en fonction de leur distance ρ_0 s'écrit

$$F(\rho_0) = -\gamma \int d^2\rho \nabla u(\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2}\mathbf{e}_x) \cdot \nabla u(\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2}\mathbf{e}_x). \quad (7.24)$$

Pour des charges de taille infinitésimale, en raison des profils obtenus pour la déformation (7.21, 7.22), l'énergie d'interaction entre charges diverge. En réalité, la charge a une taille finie, et le champ de déformation n'est défini qu'à l'extérieur de la charge; le profil saturant ou restant constant à l'intérieur de celle-ci. Pour mener le calcul, nous allons prolonger le champ de déformation à l'intérieur de la charge. Pour cela, on utilisera un profil régularisé, \hat{u} , défini comme

$$\hat{u}(\rho) = u(\sqrt{\rho^2 + a^2}), \quad (7.25)$$

qui permet de prolonger de manière continue la forme $\hat{u}(\rho) = u(\rho)$ à l'extérieur de la charge ($\rho < a$) et $\hat{u}(\rho) = u(a)$ à l'intérieur de la charge ($\rho > a$). Il est évident, que lorsque les charges sont à une très grande distance devant la longueur de coupure, $\rho_0/a \gg 1$, la manière de régulariser le profil de la déformation ne devrait pas avoir d'influence significative sur le résultat de l'énergie d'interaction.

Dans un premier temps, nous allons traiter le cas d'un système sans sel, sans écrantage.

Limite de systèmes sans sel

Dans cette limite, le champ de pression peut-être exprimé exactement par la forme (6.14). En conséquence, l'expression obtenue dans la limite $\kappa a < \kappa\rho \ll 1$, (7.21) pour le

profil de la déformation reste vraie dans tout l'espace à l'extérieur de la charge. L'énergie d'interaction entre les deux charges

$$F(\rho_0) = -\gamma \int d^2\rho \nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x) \cdot \nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x), \quad (7.26)$$

avec u donné par (7.21), peut se calculer exactement. Le calcul détaillé de l'intégrale est reporté dans l'appendice D; on obtient au premier ordre en a/ρ_0 ,

$$F(\rho_0) = \frac{Q^4(\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}})^2}{128\pi^3\gamma(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})^4} \frac{2 \ln(\rho_0/a) - 1}{\rho_0^4}. \quad (7.27)$$

L'énergie d'interaction a ainsi une dépendance essentiellement algébrique avec la distance inter-charge. Mais le résultat le plus spectaculaire provient du signe, positif, de l'énergie d'interaction. Les déformations de l'interface liquide induites par les charges de surfaces se repoussent. Ce résultat aurait pu être prédit sans calcul à partir de la forme de l'énergie d'interaction (7.26). En effet, l'énergie d'interaction par unité de surface, $\nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x) \cdot \nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x)$, est négative sur toute la partie que l'on peut considérer comme contribuant à l'intégrale, celle entre les deux charges. A partir de là, l'énergie d'interaction est répulsive dès que le gradient de la déformation décroît strictement plus vite que ρ^{-1} .

Les résultats obtenus dans cette limite devraient rester valables tant que l'écrantage ne joue aucun rôle, c'est-à-dire tant que la distance inter-charge est inférieure à la longueur de Debye $a \ll \rho_0 \ll \kappa^{-1}$.

Limite de charges de taille supérieure à la longueur de Debye

On étudie maintenant la limite opposée correspondant à la situation expérimentale décrite au début de ce chapitre; les charges ont une taille supérieure à la longueur de Debye et, la distance inter-charge est très supérieure à la longueur de Debye, $\kappa^{-1} \ll a \ll \rho_0$. Dans cette limite, le profil de la déformation à l'extérieur de la charge est donné par la forme algébrique (7.22). L'énergie d'interaction est obtenue en intégrant (7.26) avec la forme régularisée de (7.22). On montre dans l'appendice D que cette énergie prend la forme

$$F(\rho_0) = \frac{Q^4 \varepsilon_{\text{out}}^2}{512\pi^3 \gamma \varepsilon_{\text{in}}^4 \kappa^4 a^2} \frac{1}{\rho_0^6}. \quad (7.28)$$

L'interaction est donc, là encore, répulsive et de dépendance algébrique.

7.2.3 Application aux particules colloïdales

Avant de conclure, il faut s'interroger sur la pertinence de notre calcul dans la description d'interaction entre charges de taille finie. La coupure aux petites distances telle que nous l'avons imposée est elle valable?

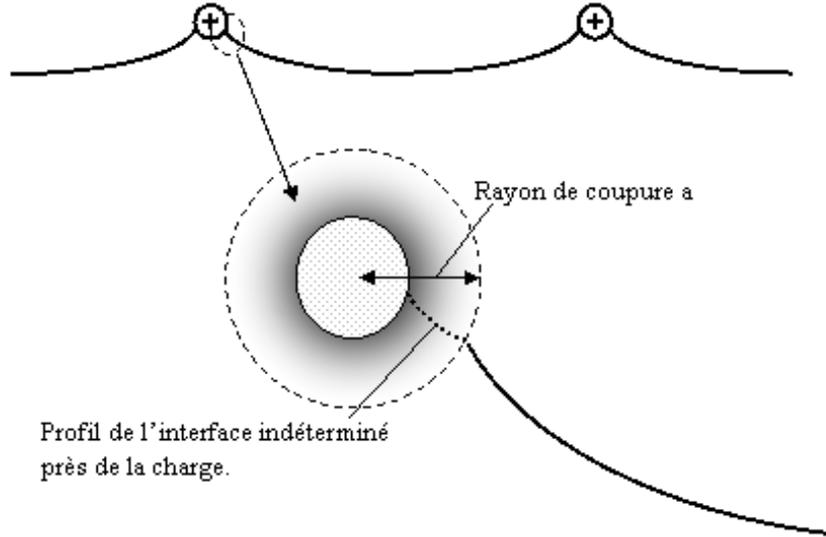


Figure 7.4: *Représentation schématique du détail aux petites échelles du profil de déformation.*

En effet, notre stratégie de calcul a été de considérer que le champ de pression induit par une charge de taille finie à l'extérieur de la charge est celui d'une charge infinitésimale au-delà d'une longueur a , tandis que sur la charge agit une force constante opposée. Si cette hypothèse ne pose pas de problème lorsque les charges ne sont pas écrantées, c'est nettement moins évident lorsqu'il s'agit de grosses particules chargées et fortement écrantées.

Dans le deuxième exemple traité précédemment, nous avons appliqué cette hypothèse à une charge de taille supérieure à la longueur de Debye. Or, dans ce cas, le potentiel électrostatique et donc le champ de pression près de la charge sont tout à fait différents de celui d'une charge infinitésimale. Il faudrait considérer par exemple le potentiel d'une sphère écrantée plongée dans les deux milieux. Cette déviation se produit sur la couronne comprise dans l'intervalle : $\text{rayon de la charge} < \rho < \kappa^{-1}$. Sur cet intervalle, la déformation ne suit pas la forme donnée par (7.22). Toutefois, si cet intervalle est faible devant la distance entre les charges, cet effet ne devrait pas modifier de manière sensible l'énergie d'interaction. Il est acceptable de penser que le détail de la déformation aux petites échelles près de la charge n'a pas d'importance sur le comportement aux grandes échelles de l'énergie d'interaction. Il faut simplement ne pas restreindre la signification

physique du rayon de coupure au rayon de la charge. Le rayon de coupure englobe en fait toute la zone où le détail microscopique est inconnu, Fig. 7.4. De même, lorsque les colloïdes sont très chargés, l'approximation de Debye-Hückel ne devrait plus s'appliquer. Toutefois, dans ce cas les colloïdes vont avoir une couche de contre-ions condensés sur la surface, et loin de cette couche, l'approximation de Debye-Hückel redevient valide en considérant une charge de surface renormalisée (voir la revue de Kjellander dans [3]).

Notre modèle semble donc robuste à condition de prendre le rayon de coupure a comme une longueur contenant toute l'indétermination due aux détails autour des objets contenant la charge. A ce titre, la dépendance en $a^{-2}\kappa^{-4}$ de l'énergie d'interaction doit être prise avec prudence; a pouvant dépendre lui-même de κ .

7.3 Conclusion

En résumé, nous avons montré que le profil de la déformation d'une interface liquide autour d'une charge suivait une dépendance algébrique en ρ^{-2} à petite distance ($\kappa\rho \ll 1$) et ρ^{-4} à longue distance ($\kappa\rho \gg 1$). L'énergie d'interaction capillaire à longue portée entre deux charges est, quant à elle, répulsive et de dépendance essentiellement algébrique (7.27, 7.28).

Ces résultats mettent en défaut l'hypothèse de Nikolaidis *et al.* [28] selon laquelle, l'attraction, observée entre colloïdes chargés à l'interface d'un électrolyte, serait due aux déformations induites par la charge des colloïdes. Dans leur modèle, une particule colloïdale subirait une force ponctuelle normale à l'interface égale au tenseur électrostatique intégré sur la charge. Il en résulterait donc une énergie d'interaction effective attractive et de dépendance logarithmique (7.16).

Leur approximation revient à ne considérer que la composante du champ de pression agissant sur la charge ($\Pi_0(a)\delta(\rho)$) et à négliger la pression opposée agissant sur le reste de l'interface ($\pi^>(\rho)$), dans l'expression exacte du champ de pression (6.19). Le calcul rigoureux nous montre au contraire qu'il est impératif de prendre en compte le champ de pression dans son ensemble. La force opposée agissant sur l'interface a pour effet de réduire la portée de la déformation et de l'interaction. De manière plus générale, on peut même faire la conjecture que lorsque la force totale nette agissant sur l'interface est nulle, il ne peut pas y avoir d'attraction logarithmique.

Toutefois, les résultats expérimentaux de Nikolaidis *et al.* [28] rejoignent ceux d'autres groupes [82, 83] et montrent de manière convaincante la présence d'une force attractive s'opposant à la répulsion écrantée à longue distance (interaction "dipolaire" discutée dans

le Chap. 4), entraînant l'existence d'un minimum de l'énergie d'interaction.

Cela signifie qu'il existe une force localisée agissant sur chaque particule colloïdale uniquement. La première explication que l'on peut donner est de relier ce comportement au mouillage des particules par l'interface. L'interface forme un ménisque autour des colloïdes, et induit une force attractive similaire à longue distance³. Toutefois, dans la situation expérimentale considérée, le mouillage s'adapte toujours pour minimiser l'énergie et il n'en résulte aucune interaction. Pour prendre en compte cette situation, Stamou et Duschl [84] ont récemment raffiné le modèle en montrant que les fluctuations du ménisque (fluctuation thermique ou rugosité de la particule) entraînent une interaction de type quadrupôle-quadrupôle qui pourrait expliquer selon eux la présence de cette force attractive.

Cependant, l'ordre de grandeur de cet effet semble être beaucoup trop faible et, Nikolaïdes *et al.*, privilégient donc un effet électrostatique. La question reste donc ouverte, notre contribution se limitant à réfuter l'hypothèse d'attraction due aux charges de surface déformant l'interface.

Il se pourrait que cette attraction ne soit pas d'origine capillaire mais purement électrostatique. Comme le propose Ghezzi et Earnshaw [83], il se peut qu'ils aient observé en surface un effet bien connu pour les particules colloïdales fortement chargées en solution [55, 30] et que nous avons discuté à la fin du Chap. 4.

³C'est la force appelé "immersion force" par Kralchevsky et Nagayama

Conclusion

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux effets électrostatiques induits par des charges ponctuelles à l'interface d'un film électrolyte situé entre deux isolants demi-infinis. En se plaçant dans le cadre du formalisme de Debye-Hückel, nous avons étudié le comportement de la distribution d'ions dans cette géométrie confinée, l'interaction à longue portée entre les charges et la pression de disjonction induite par les charges écrantées uniques. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur les films fins, *i.e.* d'épaisseurs inférieures à la longueur de Debye. Puis, nous avons élargi le cadre de notre modèle en autorisant les déformations des interfaces de l'électrolyte. La dépendance locale de la pression ainsi que les déformations induites par les charges ont été calculées.

La distribution inhomogène de charges, autour d'une charge à l'interface de l'électrolyte, doit être caractérisée par un nouveau paramètre "d'étalement", χ , dépendant de l'épaisseur, de la longueur d'écrantage et des constantes diélectriques des milieux environnants. Si ce paramètre est faible, les queues algébriques de la distribution de charges contiennent une quantité négligeable de charges. La charge écran est localisée près de la charge source. A l'opposé, si χ est grand devant un, la plus grande partie de la charge est située dans les queues algébriques de la distribution, bien au-delà de la longueur de Debye.

L'interaction entre deux charges près de l'interface d'un électrolyte, présente une décroissance algébrique avec la distance à longue portée malgré l'écrantage. La généralisation du calcul de l'énergie d'interaction aux électrolytes confinés entre deux plans, permet, notamment, de réfuter l'image dipolaire souvent invoquée dans la littérature. L'interaction entre deux charges bien que décroissant comme ρ^{-3} avec la distance n'est pas de nature dipolaire, en raison de la décroissance algébrique de la distribution moyenne de la charge d'écrantage qui rend le développement multipolaire inapplicable. En particulier, l'interaction est toujours répulsive, quelle que soit la position relative des deux charges et, dans les film fins, est nettement plus forte que l'interaction dipolaire.

Après l'étude de ces effets microscopiques, nous avons reporté les résultats concernant

l'interaction entre les interfaces de l'électrolyte. La nature discrète des charges de surface est pertinente lorsque l'épaisseur du film n'excède pas la longueur de Debye et lorsque la distance moyenne entre les charges de surface est supérieure à la longueur de Debye; dans tous les autres cas, l'approximation continue pour la distribution de charge peut s'appliquer. Chaque charge discrète induit une force due au confinement de son nuage d'écrantage et due au confinement diélectrique; la pression de toutes les charges est alors linéaire avec la densité de charge (et non pas quadratique). Le calcul de cette nouvelle contribution montre que ces dépendances et sa nature sont directement reliées au comportement du nuage d'écrantage. Si la distribution est très étalée, la force induite par la charge seule sur l'interface provient uniquement de la contrainte électrostatique, créée par cette charge, sur les interfaces d'un film diélectrique. Si le nuage est faiblement étalé, la force provient, dans ce cas, du confinement du nuage d'ions.

Toutes les propriétés rapportées dans la première partie de ce mémoire de thèse concernent des films ayant des interfaces planes infiniment rigides. Pour des interfaces flexibles, autorisant de faibles déformations, nous avons présenté une méthode basée sur le formalisme des fonctions de Green, permettant un développement systématique du propagateur écranté et de l'énergie libre des charges. La contrainte normale locale exercée par une charge sur l'interface a été dérivée et caractérisée, à partir de ce développement général.

Ce calcul nous a permis, dans un second temps de calculer les déformations de l'interface liquide-liquide, induites par les charges et, l'interaction effective électro-capillaire entre ces charges. Le résultat à retenir de ce travail est que la force s'exerçant entre les charges est répulsive et de dépendances algébriques avec la distance séparant les charges. Ce résultat contredit l'hypothèse, formulée récemment, associant l'attraction observée expérimentalement, entre particules colloïdales, à l'interaction entre les déformations créées par les charges des colloïdes.

Dans le prolongement de ce travail de thèse, quatre problèmes particuliers nécessiteraient une étude approfondie. Tout d'abord, l'interaction entre colloïdes très fortement chargés dans une géométrie confinée, est encore un problème ouvert. Ainsi, comme nous l'avons vu, l'attraction observée expérimentalement demeure en partie inexplicée. Entre les simulations numériques confirmant la possibilité d'attraction et les modèles ultra-simplifiés rendant compte d'effets précis découplés, il n'existe pas de calculs théoriques satisfaisant rendant compte du phénomène.

En ce qui concerne les charges discrètes adsorbées sur des interfaces molles, une poursuite naturelle du calcul du chapitre six, serait de calculer les couplages non-linéaires entre l'écrantage de la charge et la déformation de l'interface. On pourrait ainsi, par

exemple, déterminer la modification locale de la rigidité de l'interface; effet qui pourrait être pertinent dans le contexte de l'étude des membranes biologiques.

Le résultat du calcul de l'interaction électro-capillaire entre charges de surface repose la question de l'origine de l'attraction entre les colloïdes. Si il est probable que l'attraction est d'origine capillaire, la nature de la force agissant sur un colloïde reste indéterminée. Enfin, ce calcul pourrait être étendu aux membranes rigides dans lesquelles, l'interaction effective ne provient plus de la tension de surface mais de la rigidité de courbure de l'interface.

Annexe A

Calcul de la pression dans la limite des films épais

Cette annexe est consacrée au détail du calcul de la pression de charge isolée pour des films de grandes épaisseurs. Plus précisément, il s'agit de développer asymptotiquement l'intégrale $I(\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}, \kappa d)$ (5.8) lorsque $\kappa d \rightarrow \infty$. Dans cette limite, l'intégrale I peut se réduire à la forme (5.12) qui peut se réécrire comme une transformée de Laplace, en faisant le changement de variable $(x + 1) = \sqrt{\hat{q}^2 + 1}$,

$$I = e^{-2\kappa d} \int_0^\infty dx f(x) e^{-2xd}, \quad (\text{A.1})$$

avec f définit comme

$$f(x) = (x + 1)^3 \frac{x + 1 - \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \sqrt{x^2 + 2x}}{x + 1 + \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \sqrt{x^2 + 2x}}. \quad (\text{A.2})$$

La méthode standard pour développer asymptotiquement de telles intégrales est la méthode de l'intégration par partie [48]. Cela consiste à itérer l'intégration par partie de l'intégrale de Laplace en dérivant successivement la fonction f . Il en résulte une série en puissance inverse de κd . La version simple de la méthode, décrite précédemment ne peut, toutefois pas s'appliquer pour l'intégrale (A.1, A.2), les coefficients de la série étant alors divergents.

Il faut donc utiliser une version plus élaborée de la méthode d'intégration par partie, basée sur le Lemme de Watson [48]. Celui ci stipule que si la fonction f peut se développer en série de puissance (entière ou non),

$$f(x) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m x^{(m/k)-1},$$

avec k entier, alors l'intégrale de Laplace peut se développer en série de la façon suivante

$$\int_0^\infty dx f(x) e^{-xt} = \sum_{m=1}^{\infty} a_m \Gamma\left(\frac{m}{k}\right) t^{-m/k}.$$

Dans notre cas, la fonction f peut se développer en puissance de $x^{1/2}$

$$f(x) = 1 - 4 \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \sqrt{2} x^{1/2} + \left[1 + 18 \left(\frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \right)^2 \right] x + \mathcal{O}(x^{3/2}).$$

Avec les notations utilisées précédemment, on a $k = 2$ et les coefficients de la série sont $a_1 = 0$, $a_2 = 1$, $a_3 = -4 \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}} \sqrt{2} \dots$ L'intégrale I se développe donc comme

$$I = \frac{e^{-2\kappa d}}{\kappa d} \left[\frac{1}{2} - \frac{4\sqrt{2}\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}(\kappa d)^{1/2}} + \mathcal{O}((\kappa d)^{-1}) \right], \quad (\text{A.3})$$

et on obtient l'expression de la pression de charge isolée (5.13) pour de larges épaisseurs.

Annexe B

Calcul de la pression dans la limite des films fins

Dans cette deuxième annexe est reporté le développement de l'intégrale I (5.8) dans la limite des films fins. Pour alléger les expressions, introduisons les notations suivantes

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}}}, \\ y &= \sqrt{\hat{q}^2 + 1}\kappa d, \\ \delta_{\pm} &= y \pm \eta\sqrt{y^2 - (\kappa d)^2}.\end{aligned}\tag{B.1}$$

L'intégrale I peut être réécrite avec les notations précédentes sous la forme,

$$I(\kappa d, \eta) = \int_{\kappa d}^{\infty} dy \frac{y^3 \delta_+ \delta_-}{[\delta_+^2 e^y - \delta_-^2 e^{-y}]^2}.\tag{B.2}$$

Pour obtenir une expression approchée lorsque $\kappa d \ll 1$, le domaine d'intégration sur y est coupé en deux parties: $y < \alpha \kappa d$ et $y > \alpha \kappa d$, définissant deux intégrales

$$I(\kappa d, \eta) = I_{<} + I_{>}.\tag{B.3}$$

Le paramètre α est choisit de telle sorte que $(\kappa d)^{-1} \gg \alpha \gg 1$.

L'intégrale sur la partie supérieure du domaine d'intégration $I_{>}$ peut être évaluée avec une bonne approximation en remarquant que sur l'intervalle choisi, $y \gg \kappa d$ et donc $\delta_{\pm} = y(1 \pm \eta)$. L'intégrale se réduit alors à

$$I_{>} = \int_{\alpha \kappa d}^{\infty} \frac{y(1 - \eta^2)dy}{[(\eta + 1)^2 e^y - (\eta - 1)^2 e^{-y}]^2},\tag{B.4}$$

qui peut se calculer analytiquement [53]

$$I_{>} = \frac{-\ln [e^{2\alpha \kappa d} - \beta^2] + 2\alpha \kappa d (1 - \beta e^{-2\alpha \kappa d})^{-1}}{4(\eta^2 - 1)},\tag{B.5}$$

avec $\beta = (1 - \eta)/(1 + \eta)$. En appliquant maintenant la condition $\alpha\kappa d \ll 1$, on peut développer l'exponentiel $e^{2\alpha\kappa d}$ et l'intégrale se réduit alors à

$$I_{>} = \frac{1}{4(\eta^2 - 1)} \ln \frac{(\eta + 1)^2}{4\eta + 2\alpha\kappa d(\eta + 1)} + \frac{1}{4(\eta^2 - 1)} \frac{2\alpha\kappa d(\eta + 1)^2}{4\eta + 2\alpha\kappa d(\eta^2 + 1)}. \quad (\text{B.6})$$

Cette expression peut encore se développer dans deux cas limites: pour $\kappa d \ll 2\eta$ et pour $\kappa d \gg 2\eta$,

$$I_{>} = \begin{cases} \frac{1}{4(\eta^2 - 1)} \ln \frac{(\eta + 1)^2}{4\eta} & 2\eta \gg \kappa d \\ (1 - \ln(2\kappa d) - \ln \alpha) / 4 & 2\eta \ll \kappa d \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Analysons maintenant le comportement de la seconde intégrale $I_{<}$. On est dans la limite $\kappa d \ll 1$, et donc $y \ll 1$, ce qui permet de développer $e^{\pm y} = 1 \pm y$. l'intégrale se réduit à

$$I_{<} = \int_{\kappa d}^{\alpha\kappa d} dy \frac{y^3 \delta_+ \delta_-}{[\delta_+^2 (1 + y) - \delta_-^2 (1 - y)]^2}.$$

On développe cette intégrale pour de très faibles valeurs de κd , en développant l'intégrand en y . on trouve au premier ordre $I_{<} = \alpha\kappa d/\eta$ qui est donc négligeable tant que $\kappa d \ll \eta$. Dans ce cas, l'intégrale totale I est dominée par $I_{>}$,

$$I = \frac{1}{4(\eta^2 - 1)} \ln \frac{(\eta + 1)^2}{4\eta} \quad (\kappa d \ll 2\eta),$$

qui permet de retrouver l'expression de la pression donnée par Eq. (5.14).

Dans l'autre cas où $2\eta \ll \kappa d \ll 1$, on ne peut plus développer $I_{<}$ comme précédemment. On doit prendre la limite $\eta \rightarrow 0$, ce qui donne

$$I_{<} = \frac{1}{4} \ln \alpha,$$

en ajoutant à $I_{<}$ (B.7) on obtient

$$I = \frac{1 - \ln(2\kappa d)}{4} \quad (2\eta \ll \kappa d),$$

la pression prend alors la forme (5.11).

Annexe C

Application du théorème de Green au développement perturbatif du propagateur écrané.

Le but de cet annexe est de montrer comment on peut arriver à la forme particulière du théorème de Green, utile à notre développement, Eq. (6.4). Pour obtenir cette équation intégrale, on part de l'identité suivante, dite "seconde identité de Green" : soit deux fonctions continues et de dérivées continues u , et v définies au moins sur un volume \mathcal{V} limité par une surface $\partial\mathcal{V}$, alors on a [69],

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{V}} d\mathcal{V} [w(\mathbf{r})\Delta v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\Delta w(\mathbf{r})] \\ &= \int_{\partial\mathcal{V}} [w(\mathbf{r})\nabla v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\nabla w(\mathbf{r})] \cdot \mathbf{n} dS, \end{aligned} \tag{C.1}$$

où \mathbf{n} est le vecteur normal en chaque point de la surface.

Le but est de montrer qu'il existe une relation entre le propagateur, ψ satisfaisant aux conditions aux bords sur l'interface déformée \mathcal{S} et, le propagateur non perturbé, φ , satisfaisant aux conditions aux bords sur l'interface non déformée \mathcal{S}_0 . Pour simplifier, on considère que la déformation se produit à l'intérieur du film, c'est-à-dire que le champ de déformation u est positif. Dans ce cas, on peut séparer l'espace en trois sous-volumes: $\mathcal{V}^>$ l'espace "au dessus" de l'interface déformée, $d > z > u$, $\mathcal{V}^<$ le volume "en dessous" de l'interface non-perturbée, $z < 0$ et, $\mathcal{V}^=$, le volume entre les deux interfaces, $0 < z < u$, Fig. C.1

On peut réécrire l'équation de Debye-Hückel satisfaite par $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (6.1) dans le cas où

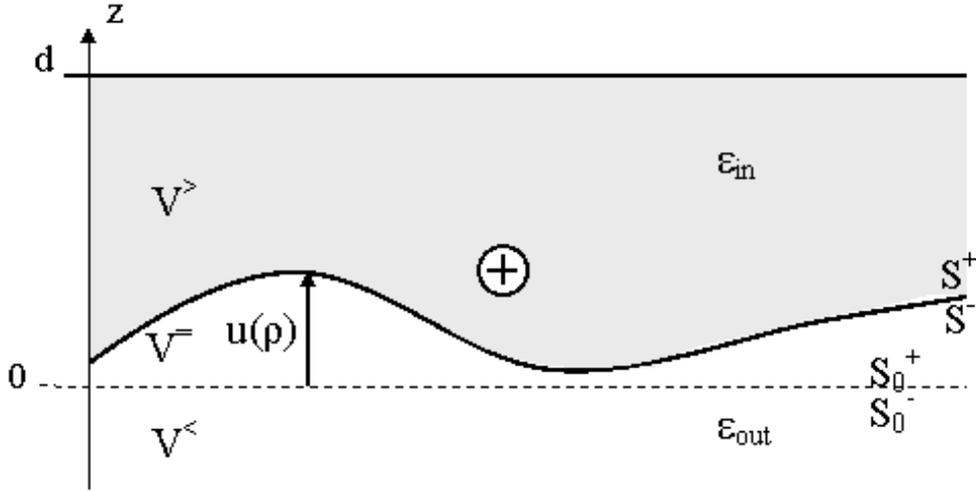


Figure C.1: Représentation schématique du film avec l'interface déformée.

la source est dans $\mathcal{V}^>$ ($z' \geq u$) comme

$$\begin{aligned} \Delta\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \kappa^2\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\varepsilon_{\text{in}}} & \text{si } z > u \\ \Delta\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 0 & \text{si } z < u, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

avec les conditions aux interfaces données par les relations de continuités (6.2, 6.3). De même, le propagateur non perturbé satisfait à

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \kappa^2\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\varepsilon_{\text{in}}} & \text{si } z > u \\ \Delta\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \kappa^2\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 0 & \text{si } 0 < z < u \\ \Delta\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 0 & \text{si } z < 0, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

avec les mêmes conditions interfaciales de part et d'autre de la surface \mathcal{S}_0 .

On applique alors la seconde identité de Green dans le sous-volume $\mathcal{V}^>$, en prenant $w(\mathbf{r}'') = \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r})$ et $v(\mathbf{r}'') = \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$. En utilisant les premières lignes de (C.2, C.3), on obtient

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon_{\text{in}} \int_{\mathcal{S}^+} d\mathcal{S} [\varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \nabla\psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} - \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla\varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}]. \quad (\text{C.4})$$

On a utilisé de manière sous-entendue que la contribution de l'intégrale de surface sur la surface renvoyée à l'infinie fermant le volume $\mathcal{V}^>$ ne contribue pas. On doit noter que l'Eq. (C.4) n'est valable que si la source et le point d'évaluation sont compris dans le

volume $\mathcal{V}^>$, $z' \geq u$ et $z \geq u$. Dans ces mêmes conditions, si on applique (C.1) dans les deux autres parties de l'espace, on obtient

$$0 = \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}^-} d\mathcal{S} [\varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \nabla \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} - \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}] \quad (\text{C.5})$$

$$+ \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^+} d\mathcal{S} [\varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \nabla \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} - \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}],$$

pour l'espace intermédiaire et,

$$0 = \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^-} d\mathcal{S} [\varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \nabla \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} - \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}], \quad (\text{C.6})$$

pour le demi-espace inférieur. Les notations \mathcal{S}^+ et \mathcal{S}^- sont utilisées pour distinguer la surface limite des volumes $\mathcal{V}^>$ et $\mathcal{V}^=$, en raison des discontinuités aux interfaces de certaines contributions. En pratique, cela signifie que l'on doit faire l'évaluation en prenant respectivement $z - u \rightarrow 0^+$ et $z - u \rightarrow 0^-$. De même, en \mathcal{S}_0^\pm , on fait l'évaluation de l'intégrant en $z \rightarrow 0^\pm$.

En additionnant les trois égalités précédentes, (C.4, C.5 et, C.6), compte tenu des conditions aux interfaces satisfaites par ψ et φ , on obtient, toutes simplifications faites,

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\varepsilon_{\text{in}} \int_{\mathcal{S}^+} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}^-} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} \\ &\quad - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^+} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_{\text{out}} \int_{\mathcal{S}_0^-} d\mathcal{S} \psi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Dans la limite $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0$, le deuxième terme et le troisième terme de la partie droite de l'inégalité s'annulent par continuité et, le premier et le dernier s'annule en raison des conditions aux bords, on retrouve donc bien

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

si $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0$, *i.e.* si $u = 0$.

Annexe D

Calcul de l'énergie d'interaction entre déformations induites par des charges

Cette annexe est consacrée aux calculs des intégrales définissant l'énergie d'interaction entre deux déformations induites par des charge de surfaces. L'énergie d'interaction s'écrit (7.26)

$$F(\rho_0) = -\gamma \int d^2\rho \nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x) \cdot \nabla \hat{u}(\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x), \quad (\text{D.1})$$

où \hat{u} est le profil de la déformation, régularisé à l'échelle de la charge (7.25). L'intégrale (D.1) se réécrit alors sous la forme

$$F = -\gamma \int d^2\rho \left(\rho^2 - \frac{\rho_0^2}{4} \right) \frac{u'(\sqrt{|\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x|^2 + a^2}) u'(\sqrt{|\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x|^2 + a^2})}{\sqrt{|\boldsymbol{\rho} - \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x|^2 + a^2} \sqrt{|\boldsymbol{\rho} + \frac{\rho_0}{2} \mathbf{e}_x|^2 + a^2}},$$

où u' désigne la dérivé de la fonction u .

Cette intégrale doit être évaluée dans les deux situations qui nous intéressent : l'interaction induite par des charges non écrantées et, celle induite par des charges de tailles supérieures à la longueur de Debye. Le calcul de l'énergie va être fait en parallèle pour les deux cas; on notera avec l'indice "1" ce qui se rapporte au premier cas et "2" ce qui se rapporte au deuxième cas.

Lorsque les charges ne sont pas écrantées, la déformation est donnée de manière exacte par l'expression (7.21) que nous notons

$$u_1(\rho) = \frac{C_1}{\rho^2}.$$

Dans le cas où la charge est plus grosse que la longueur de Debye, la déformation au-delà de la coupure est donnée par (7.22), notée

$$u_2(\rho) = \frac{C_2}{\rho^4}.$$

L'énergie d'interaction dans les deux situations s'écrit alors

$$F_1 = -4\gamma C_1^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\rho^2 - \frac{\rho_0^2}{4}}{\left[\left(\rho^2 + \frac{\rho_0^2}{4} + a^2 \right)^2 - \rho^2 \rho_0^2 \cos^2 \theta \right]^2} \rho d\rho d\theta$$

et

$$F_2 = -16\gamma C_1^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\rho^2 - \frac{\rho_0^2}{4}}{\left[\left(\rho^2 + \frac{\rho_0^2}{4} + a^2 \right)^2 - \rho^2 \rho_0^2 \cos^2 \theta \right]^3} \rho d\rho d\theta$$

En introduisant les notations réduites

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{2a}{\rho_0} \\ z_0^2 &= 1 + x_0^2 \\ z &= \frac{2\rho}{\rho_0}, \end{aligned}$$

on peut réécrire les intégrales comme

$$F_1 = -4\gamma C_1^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^4 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{z^2 - 1}{\left[(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2 \cos^2 \theta \right]^2} z dz d\theta, \quad (\text{D.2})$$

et

$$F_2 = -16\gamma C_2^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^8 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{z^2 - 1}{\left[(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2 \cos^2 \theta \right]^3} z dz d\theta, \quad (\text{D.3})$$

Les intégrations sur les angles peuvent se faire en utilisant les relations suivantes [53]

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(a - b \cos^2 \theta)^2} &= -\frac{\pi(b - 2a)}{(a - b)^{3/2} a^{3/2}}, \\ \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(a - b \cos^2 \theta)^3} &= \frac{\pi(8a^2 - 8ab + 3b^2)}{4a^{5/2}(a - b)^{5/2}}, \end{aligned}$$

valables dans notre situation où $a > b$. On obtient alors

$$F_1 = 4\pi\gamma C_1^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^4 \int_0^\infty \frac{z(z^2 - 1) [4z^2 - 2(z^2 + z_0^2)^2]}{(z^2 + z_0^2)^3 [(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2]^{3/2}} dz, \quad (\text{D.4})$$

et

$$F_2 = -4\pi\gamma C_2^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^8 \int_0^\infty \frac{z(z^2 - 1) [8(z^2 + z_0^2)^4 - 32z^2(z^2 + z_0^2)^2 + 48z^4]}{(z^2 + z_0^2)^5 [(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2]^{5/2}} dz. \quad (\text{D.5})$$

L'intégration sur la variable z donne alors dans le premier cas

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{z(z^2 - 1) [4z^2 - 2(z^2 + z_0^2)^2]}{(z^2 + z_0^2)^3 [(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2]^{3/2}} \\ &= \ln \left(\frac{z_0 + 1}{z_0 - 1} \right) \frac{1}{64z_0^8} (3z_0^9 - 3z_0^7 + 12z_0^6 - 11z_0^5 + 2z_0^4 - 21z_0^3 - 32z_0^2); \end{aligned}$$

en développant pour les petites valeurs du paramètre x_0 , on obtient pour l'énergie d'interaction aux longues distances

$$F_1 = 4\pi\gamma C_1^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^4 \left[\frac{1}{4} (2 \ln(\rho_0/a) - 1) + \mathcal{O} \left(\left(\frac{2a}{\rho_0} \right)^2 \right) \right], \quad (\text{D.6})$$

qui correspond à l'expression (7.27).

L'intégration de (D.5) peut aussi se faire analytiquement,

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{z(z^2 - 1) [8(z^2 + z_0^2)^4 - 32z^2(z^2 + z_0^2)^2 + 48z^4]}{(z^2 + z_0^2)^5 [(z^2 + z_0^2)^2 - 4z^2]^{5/2}} \\ &= \frac{1}{512z_0^{10}(z_0^2 - 1)} [110z_0^4 + 18z_0^6 + 18z_0^8 \\ & \quad + z_0 \ln \left(\frac{z_0 - 1}{z_0 + 1} \right) (-105 + 90z_0^2 + 6z_0^6 + 9z_0^8)]; \end{aligned}$$

en développant pour les petites valeurs du paramètre x_0 , on obtient pour l'énergie d'interaction aux longues distances

$$F_2 = -4\pi\gamma C_2^2 \left(\frac{2}{\rho_0} \right)^8 \left(-\frac{\rho_0^2}{32a^2} + \mathcal{O}(1) \right), \quad (\text{D.7})$$

aboutissant finalement à l'expression (7.28).

Annexe E

Publications

Ce travail de thèse a conduit à l'écriture de quatres articles publiés ou soumis dans des revues scientifiques :

1. Disjoining Pressure of Discrete Surface Charges on Thin Aqueous Films,
Lionel Foret, Reimer Kühn et Aloïs Würger,
Physical Review Letters **89**, 156102 (2002).
2. Long-range interaction of surface charges on electrolyte films,
Lionel Foret et Aloïs Würger,
à paraître dans *Progress in Colloids and Interfacial Science*.
3. Electrostatics of Discrete Charges in a Confined Electrolyte,
Lionel Foret et Aloïs Würger, soumis à publication.
4. Electric-field induced capillary interaction of charged particles at a polar interface,
Lionel Foret et Aloïs Würger, soumis à publication.

Bibliographie

- [1] J. Israelachvili, *Intermolecular Forces and Surfaces Forces*, Academic Press (1992)
- [2] S.A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, Addison-Wesley (1994)
- [3] C. Holm, P. Kékicheff, R. Podgornik (eds.), *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, Kluwer (2001)
- [4] Makeo Takeo, *Disperse Systems*, Wiley-VCH(1999)
- [5] J.L. Barrat and J.F. Joanny, *adv. Chem. Phys.* **94**, 1 (1996)
- [6] J.O. Rädler *et al.*, *Science* **275**, 810 (1997)
- [7] I. Koltover *et al.*, *Science* **281**, 78 (1998)
- [8] B.Y. Ha and A.J. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1289 (1997)
- [9] N. Gronbech-Jensen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2477 (1997)
- [10] D. Harries *et al.*, *Biophys. J.* **75**, 159 (1998)
- [11] S. May *et al.*, *Biophys. J.* **78**, 1681 (2000)
- [12] S.Y. Park *et al.*, *Europhys. Lett.* **46**, 454 (1999)
- [13] M. Winterhalter and W. Helfrich, *J. Phys. Chem.* **92**, 6865 (1988)
- [14] C. Fleck *et al.*, *Biophys. J.* **82**, 76 (2002)
- [15] S. May *et al.*, *Biophys. J.* **79**, 1747 (2000)
- [16] A.W.C. Lau and P. Pincus, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1338 (1998)
- [17] P.A. Pincus and S.A. Safran, *Europhys. Lett.* **42**, 103 (1998)

- [18] I. Rouzina and V.A. Bloomfield, *J. Chem. Phys.* **100**, 9977 (1996)
- [19] F. Lhert *et al.*, *Langmuir* **18**, 512 (2002)
- [20] F. Capelle *et al.*, *Colloids and Surfaces A* **171**, 199 (2000)
- [21] V. Bergeron, *Langmuir* **13**, 3474 (1997)
- [22] C. Stubenrauch *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4504 (2002)
- [23] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 569 (1980)
- [24] A.J. Hurd, *J. Phys. A* **18**, L1055 (1985)
- [25] R. Aveyard, *Langmuir* **16**, 1969 (2000)
- [26] R. Aveyard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 246102 (2002)
- [27] A. Yethiraj and A. von Blaaderen, *Nature* **421**, 513 (2003)
- [28] M.G. Nikolaides *et al.*, *Nature* **420** 299 (2002)
- [29] A.G. Moreira and R.R. Netz, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 078301 (2001)
- [30] R. Messina *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 872 (2000)
- [31] M. Dubois *et al.*, *J. Chem. Phys.* **96**, 2278 (1992)
- [32] B. W. Ninham and V. A. Parsegian, *J. Theor. Biol.* **31**, 405 (1971)
- [33] D. Chan *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **71**, 1046 (1975)
- [34] A.L. Kholodenko and A.L. Beyerlein, *Phys. Rev. A* **34**, 3309 (1986)
- [35] T. Kennedy, *J. Stat. Phys.* **37**, 529 (1984)
- [36] R.R. Netz and H. Orland, *Europhys. Lett.* **45**, 726 (1999)
- [37] A.G. Moreira and R.R. Netz, *Europhys. Lett.* **57** 911 (2002)
- [38] J.P. Hansen and I.R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1976)
- [39] R. Kjellander and S. Marcelja, *J. Chem. Phys.* **88**, 7138 (1988)
- [40] F.H. Stillinger JR., *J. Chem. Phys.* **35**, 1584 (1961)
- [41] B. Jancovici, *J. Stat. Phys.* **29**, 263 (1982)

- [42] S.L. Carnie and D.Y.C Chan, *Molecular Physics* **51**, 1047 (1984)
- [43] D.J. Mitchell and P. Richmond, *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 118 (1974)
- [44] R.R. Netz, *Eur. Phys. J. E* **5**,189 (2001)
- [45] R.R. Netz, *Phys. Rev. E* **60**, 3174 (1999)
- [46] R.R. Netz, *Eur. Phys. J. E* **3**, 131 (2000)
- [47] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wisley (1975)
- [48] E.T. Copson, *Asymptotic Expansion*, Cambridge (1965)
- [49] E.S. Velasquez and L. Blum, *Physica A* **244**, 453 (1997)
- [50] P. Attard *et al.*, *J. Chem. Phys.* **89**, 1664 (1988)
- [51] M. Baus, *Molecular Physics* **48**, 347 (1983)
- [52] D.B. Lukatsky *et al.*, *Europhys. Lett.* **58**, 785 (2002)
- [53] I.S. Gradshteyn and I.N. Ryshik, *Table of integrals, Series, and Products*, Academic Press (1965)
- [54] D. Goulding and J.-P. Hansen, *Mol. Phys.* **95**, 649 (1998)
- [55] G.M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett* **73**, 356 (1994)
- [56] P.G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985)
- [57] V. Bergeron, *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, R215 (1999)
- [58] D. Sentenac and J.J Benattar, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 160 (1998)
- [59] M. Boström *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 168103 (2001)
- [60] L. Guldbrand *et al.*, *J. Chem. Phys.* **80**, 2221 (1984)
- [61] O. Gonzàles *et al.*, *Phys. Rev. E* **64**, 041603 (2001)
- [62] P. Attard *et al.*, *J. Chem. Phys.* **88**, 4987 (1988)
- [63] A. W. C Lau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4116 (2000)
- [64] D.B. Lukatsky and S.A. Safran, *Europhys. Lett.* **60**, 629 (2002)

- [65] P. Richmond, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **71**, 1054 (1975)
- [66] M. Kostoglou and A.J. Karabelas, J. Colloid Interface Sci., **151**, 534 (1992)
- [67] T.O. White and J.P. Hansen, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 7649 (2002)
- [68] S.A. Safran *et al.*, Phys. Rev. A **43**, 1071 (1991)
- [69] P.M. Morse and H. Feshbach, *Methods of theoretical Physics*, Mc Graw-Hill (1953)
- [70] C. Hiergeist and R. Lipowsky, J. Phys. II **6**, 1465 (1996)
- [71] M. Goulian *et al.*, Europhys. Lett. **22**, 145 (1993); *Erratum* Europhys. Lett. **23**, 155 (1993)
- [72] J.M. Park and T.C. Lubensky, J. Phys. I **6**, 1217 (1996)
- [73] P.A. Kralchevsky and K. Nagayama, Adv. Colloid Interface Sci. **85**, 145 (2000)
- [74] K.D. Danov *et al.*, Langmuir **17**, 6599 (2001)
- [75] N. Dan *et al.*, J. Phys. II **4**, 1713 (1994)
- [76] M.S. Turner and P. Sens, Phys. Rev. E **57**, 823 (1998)
- [77] M.S. Turner and P. Sens, Biophys. J. **76**, 564 (1999)
- [78] A.A. Boulbitch, Phys. Rev. E, **57**, 2123 (1998)
- [79] P. Schiller, Phys. Rev. E **62**, 918 (2000)
- [80] T. Bickel and C. Marques, Phys. Rev. E **62**, 1124 (2000)
- [81] V.I. Marchenko and C. Misbah, Eur. Phys. J. E **8**, 477 (2002)
- [82] J. Ruiz-Garcia *et al.*, Physica A **236**, 97 (1997)
- [83] F. Ghezzi and J.C. Earnshaw, J. Phys.: Condens. Matter **9**, L517 (1997)
- [84] D. Stamou and C. Duschl, Phys. Rev. E **62**, 5263 (2000)

Résumé :

Dans un film électrolyte plan, lorsque la distance entre les charges de surface excède la longueur d'écrantage, l'approximation de distribution continue de charge de surface ne s'applique plus. Il faut prendre en compte la nature discrète des charges.

Dans une géométrie interfaciale, l'écrantage de charges ponctuelles n'est pas exponentiel mais algébrique ; la densité de charges d'écrans et le potentiel d'interaction écranté variant en r^{-3} . En conséquence : (i) Il y a étalement du nuage d'écrantage qui dans un film électrolyte fin peut alors avoir une largeur typique bien supérieure à la longueur de Debye. (ii) L'interaction entre les charges est à longue portée malgré l'écrantage ; nous montrons que, malgré la dépendance en r^{-3} , il ne s'agit pas d'une interaction dipolaire.

Lorsque la nature discrète des charges est pertinente, la pression s'exerçant sur les interfaces du film diffère de celle de surface chargée de manière homogène. La pression provient, dans ce cas, de la force exercée par chaque charge discrète et varie, en conséquence, linéairement avec la densité de charge.

La pression des charges discrète est très inhomogène et peut induire des déformations lorsque les interfaces sont « molles ». Deux charges induisent deux déformations de l'interface qui vont interagir. Nous montrons que les déformations de deux charges sur une interface liquide se repoussent. Cet effet n'est donc pas à l'origine de l'attraction entre charges de surface observée expérimentalement récemment.

Mots-clés : Effet de charges, écrantage, Debye-Hückel, interfaces, colloïdes, interaction capillaire.

Summary:

In an electrolyte film, if the lateral surface charge distance exceeds the screening length, the standard continuous approximation for the charge distribution fails. The discrete nature of the charge has to be taken into account.

In interfacial geometries, screening of punctual charge is no longer exponential but algebraic; the screening cloud charge density and the screened potential decay as r^{-3} . As a consequence: (i) The screening cloud is spread along the interface and can reach a typical lateral length larger than the Debye length. (ii) There is a long-range interaction between the charges. We have shown that despite the r^{-3} law, this is not a dipolar interaction.

If the discreteness of the charge is relevant, the disjoining pressure of the film deviates from that of homogeneously charged surfaces. The pressure is now due to the force created by each discrete charge and is thus, linear in surface charge density.

The pressure of the discrete charges is strongly inhomogeneous and may deform « soft » interfaces. The deformations superposition induces an effective interaction of the surface charges. We have shown that the effective interaction of two charges on a liquid interface is repulsive. Thus, this force is not responsible for the charges attraction observed in recent experiments.

Keywords: Charges effect, screening, Debye-Hückel, interfaces, colloids, capillary interaction.