



HAL
open science

Hétérogénéités multi-échelles et déterminants des propriétés électrostatiques d'interfaces molles : évaluation expérimentale pour *Chlorella vulgaris* et formalisation théorique

Nicolas Lesniewska

► **To cite this version:**

Nicolas Lesniewska. Hétérogénéités multi-échelles et déterminants des propriétés électrostatiques d'interfaces molles : évaluation expérimentale pour *Chlorella vulgaris* et formalisation théorique. Microbiologie et Parasitologie. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0277 . tel-04688553

HAL Id: tel-04688553

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04688553v1>

Submitted on 29 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine

Thèse

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en

Écotoxicologie, biodiversité, écosystèmes

par

LESNIEWSKA Nicolas

Hétérogénéités multi-échelles et déterminants des propriétés électrostatiques d'interfaces molles : évaluation expérimentale pour *Chlorella vulgaris* et formalisation théorique.

Soutenue publiquement le 11 décembre 2023 devant la commission d'examen

COHEN-BOUHACINA Touria	Rapportrice	LOMA – CNRS, Université de Bordeaux
D'ESPINOSE de LACAILLERIE Jean-Baptiste	Rapporteur	ESPCI – Université Paris Sciences et Lettres
DUBOIS Emmanuelle	Examinatrice, Présidente du jury	PHENIX – CNRS, Sorbonne Université
LECLERE Philippe	Examineur	Université de Mons, Belgique
BIHANNIC Isabelle	Examinatrice	LIEC – CNRS, Université de Lorraine
DUVAL Jérôme F. L.	Directeur de thèse	LIEC – CNRS, Université de Lorraine
BEAUSSART Audrey	Co-Directrice de thèse	LIEC – CNRS, Université de Lorraine

Table des matières

Remerciements.....	5
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	13
1. Description de l'interface surface-électrolyte : la double couche électrique	14
1.1. Représentations classiques de la double couche électrique	14
1.2. Représentation de Poisson-Boltzmann (PB) de la DCE pour une surface rigide chargée.....	18
1.3. Description des propriétés électrostatiques des interfaces molles selon le modèle PB	22
2. Représentation des interactions colloïdales : théorie de DLVO	30
3. Analyses expérimentales des propriétés électrostatiques interfaciales	36
3.1. Méthodes électrocinétiques pour les systèmes colloïdaux.....	36
3.1.1. Notions générales.....	36
3.1.2. Représentation classique de l'électrophorèse de suspensions colloïdales.....	37
3.1.3. Electrophorèse de particules molles	39
3.2. Mesure des interactions à l'échelle colloïdale.....	43
3.2.1. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	43
3.2.2. Mesures des interactions moléculaires sur des biointerfaces	44
Chapitre 2 : Propriétés physicochimiques multi-échelles de la surface de microalgues <i>Chlorella vulgaris</i> : évaluation par méthodes électrocinétique, titrage de protons et spectroscopie de force intermoléculaire	48
1. Introduction.....	53
2. Results and discussion	55
2.1. Electrophoresis on <i>C. vulgaris</i>	56
2.2. Sequential proton titrations on <i>C. vulgaris</i>	60
2.3. Force Spectroscopy measurements on microalgae.....	62
3. Conclusions and perspectives	69
4. Material and Methods.....	70
4.1. Culture of the microalgae	70
4.2. Electrophoresis	70
4.3. Potentiometric proton titrations	70
4.4. Preparation of microalgae for AFM measurement.....	71

4.5. Preparation of thiol coated AFM tips	71
4.6. Atomic Force Microscopy measurements	71
SUPPLEMENTARY MATERIAL	73

Chapitre 3 : Électrostatique des (bio)interfaces molles : correction de la théorie champ moyen de Poisson-Boltzmann incluant les effets de taille des ions, de décrément diélectrique et des corrélations ion-ion..... 76

1. Introduction.....	81
2. Theory.....	83
2.1. Setting the stage	83
2.2. Soft Mean-Field Poisson-Boltzmann equation (SMFPB) corrected for molecular effects	87
2.3. Boundary conditions of the SMFPB equation corrected for molecular effects	89
2.4. Limiting cases covered by the SMFPB equation modified to include molecular effects	90
2.5. Numerical solution of the corrected SMFPB equation and validation	93
3. Results and discussion.....	94
3.1. Ion-size effects	94
3.2. Dielectric decrement	100
3.3. Ion-ion correlation effects	102
3.4. Combined effects of ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations	104
4. Conclusions and perspectives	106
SUPPLEMENTARY MATERIAL	111

Chapitre 4 : Conditions d'existence du potentiel de Donnan dans les particules et les surfaces molles : dépendances aux effets stériques médiés par les tailles des ions de l'électrolyte et des charges structurales.....119

1. Introduction.....	123
2. Theory.....	125
2.1. Electrostatics of soft interfaces	125
2.2. Donnan potential: the classical picture of point-like charges.....	128
2.3. Conditional existence of a Donnan potential with account of steric effects.....	128
2.3.1. Impact of steric effects on the neutralization of shell charges by electrolyte counterions in a Donnan phase	129
2.3.2. Condition for the establishment of a zero-electrostatic field region within the shell layer...	131
3. Results and discussion	134
4. Conclusions.....	143

SUPPLEMENTARY MATERIAL	146
------------------------------	-----

Chapitre 5 : Energie d'interaction électrostatique entre deux particules molles suivant le modèle champ moyen de Poisson-Boltzmann corrigé des effets stériques des ions et charges structurales, du décrément diélectrique et des corrélations ion-ion.....148

1. Introduction.....	149
1.1. Paramétrisation du système de deux interfaces molles en interaction électrostatique.....	152
1.2. Distribution de potentiel électrostatique entre deux interfaces molles	156
1.3. Conditions limites aux deux interfaces molles en interaction	158
1.4. Énergie d'interaction électrostatique entre deux particules molles	159
1.5. Modèle numérique pour le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique sphère-sphère	163
2. Résultats et discussion	165
2.1. Homo-interaction de particules molles	166
2.1.1. Effets des tailles finies des ions	167
2.1.2. Effet du décrément diélectrique	171
2.1.3. Effet des corrélations ion-ion	172
2.1.4. Effets moléculaires combinés.....	175
2.2. Hétéro-interaction de particules molles.....	176
3. Conclusions.....	180

Matériels et méthodes.....184

1. Microorganisme étudié pendant la thèse : <i>Chlorella vulgaris</i>.....	184
1.1. Présentation des microalgues <i>C. vulgaris</i>	184
1.2. Culture des microalgues <i>C. vulgaris</i>	184
2. Électrophorèse des <i>C. vulgaris</i>	186
3. Titrage potentiométrique par les protons des charges structurales des <i>C. vulgaris</i>	190
4. Mesures de Microscopie à Force Chimique (CFM) sur <i>C. vulgaris</i>	192
4.1. Principe	192
4.2. Préparation des échantillons de microalgues.....	195
4.3. Fonctionnalisation des pointes AFM par des thiols.....	196
Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement amine.....	196
Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement.....	197
Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement méthyle.....	197
4.4. Spectroscopie de force sur <i>C. vulgaris</i> via des pointes fonctionnalisées.....	197

5. Méthodes de résolution numérique du formalisme théorique	199
<i>Conclusions et perspectives</i>	204
<i>Références bibliographiques</i>	211

Remerciements

Je défendis mes travaux le 11 décembre 2023 devant mes pairs ainsi qu'une assemblée nombreuse de collègues et de proches qui contribuèrent tous directement ou indirectement au dénouement heureux de cette thèse.

Je tiens à remercier plus particulièrement Prof. Jean-Baptiste D'ESPINOSE de LACAILLE RIE et Prof. Touria COHEN-BOUHACINA pour leurs rapports très positifs sur ce manuscrit. Je remercie également les examinateurs, la présidente du jury Dr. Emmanuelle DUBOIS, Prof. Philippe LECLERE et Dr. Isabelle Bihannic, qui m'ont honoré de leur participation au sein du jury. Les discussions que nous avons eues avec tous les membres du jury lors de ma soutenance furent passionnantes et me permirent de prendre un peu plus de recul sur mes travaux et leur poursuite.

Mes travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux à Vandoeuvre-lès-Nancy (France), depuis le mois de novembre 2020 jusqu'au mois de décembre 2023. En premier lieu, je remercie la Prof. Laure GAMBERINI et les membres de la direction du LIEC pour leur accueil au sein du laboratoire. Je souhaite aussi remercier plus spécialement tous les collègues qui ont participé directement la réalisation de mes travaux. Je remercie Dr. Céline CAILLET pour sa formation et son accompagnement pour les mesures d'électrophorèses sur les microalgues. Je remercie Prof. Jose-Paulo PINHEIRO pour sa pédagogie et sa supervision des manipulations de titrimétrie qui furent laborieuses, mais dont je tire énormément d'enseignement. Je remercie Angéline RAZAFITIANAMAHARAVO pour son aide précieuse pour les mesures AFM. Je remercie énormément Renaud GLEY pour son soutien moral et technique indispensable durant ses trois années. Je remercie également Dr. Marc Offroy, Dr. Élise ROTUREAU, Dr. Manuel PELLETIER, Dr. Emmanuelle MONTARGÈS-PELLETIER, Dr. Merzouk HAOUCHINE, Dr. Éva DELATOUR, Sarah CHÉRON (et tant d'autres), pour leur soutien et leur bienveillance qui ont rendu mon passage au sein du LIEC si agréable.

Je suis sincèrement reconnaissant envers Prof. Jérôme F.L. DUVAL et Dr. Audrey BEAUSSART pour avoir encadré mon travail de thèse pendant ces trois années. Vous êtes pour moi deux chercheurs exceptionnels, aux qualités humaines extraordinaires, qui ont toujours donné le meilleur d'eux-mêmes pour me transmettre ces qualités. Ces trois années furent ainsi une expérience extrêmement enrichissante qui m'a permis de gagner en maturité tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Vos nombreux conseils avisés, votre patience et votre bienveillance à mon égard sont les éléments clés qui ont permis à ce travail d'aboutir le 11 décembre 2023. Je suis fier d'avoir été votre élève et je vous en remercie du fond du cœur.

Merci à mes parents, ma famille, mes amis sans qui je n'aurai pas pu accomplir ce travail.

Introduction générale

Les propriétés électrostatiques interfaciales des colloïdes sont un élément clé de leur stabilité en suspension et dans de nombreux autres processus physico-chimiques les impliquant. Plus généralement, la double couche électrique (DCE) formée à l'interface d'un objet (particule, macro-surface) avec un milieu électrolytique joue un rôle déterminant dans la réactivité de sa surface et ses interactions avec les éléments de son environnement proche (ex. ions, autres particules ou macro-surface). La représentation classique établie par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (théorie DLVO) décrit les interactions colloïdales comme étant dominées par des forces de type London-van der Waals (attractions entre les atomes constituant les objets en interaction) et des forces électrostatiques résultant de la superposition des DCE respectives des surfaces chargées (particulaires) en interaction. La composante électrostatique des interactions est alors considérée comme une contribution répulsive opposée aux interactions de London-van der Waals, et prévenant de l'agrégation des suspensions colloïdales. Le cadre formel de la DLVO a depuis été élargi pour inclure d'autres contributions (ex. celle liée à l'hydrophobie de surface) et affiner la description de mécanismes physico-chimiques impliquant les colloïdes ; la contribution électrostatique demeure une composante majeure des interactions particulières. Concernant les colloïdes d'origines biologiques (ex. microorganismes), les interactions électrostatiques interviennent dans des phénomènes d'adhérence (ex. formation de biofilms), d'agrégation ou encore d'ab/adsorption (ex. métaux, contaminants, nanocolloïdes), qui font l'objet d'intérêts soutenus dans différents domaines scientifiques et industriels.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement au cas des microalgues comme objet 'modèle' de notre étude expérimentale sur les propriétés électrostatiques des biointerfaces. Les microalgues vertes suscitent un grand intérêt dans les secteurs de l'environnement et de l'industrie en raison de plusieurs atouts. Leur capacité à absorber et à accumuler des composés toxiques est utile à des fins de biosurveillance et de bioremédiation d'environnements aquatiques pollués. Leur rendement élevé en macronutriments peut aussi bénéficier à l'alimentation (humaine) et au domaine médical. Enfin, leur capacité d'accumulation de lipides apparaît comme une ressource durable prometteuse pour la production de biocarburants. Pour le secteur industriel, la majeure partie de la consommation d'énergie et des coûts associés à l'exploitation des microalgues est due à la concentration et à la récolte des cellules. Ainsi, l'étude ou l'exploitation des microalgues nécessite de comprendre finement les mécanismes qui contrôlent la stabilité colloïdale de ces bioparticules (ex. conditions pour déclencher la floculation), et leurs interactions avec leur milieu environnant (ex.

problématiques de biosorption) : cela implique de décrire les propriétés électrostatiques de l'interface des microalgues. Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans cette démarche en proposant une étude expérimentale adressant les propriétés électrostatiques interfaciales d'une souche de microalgues modèles – les *Chlorella vulgaris* –, ainsi qu'une description théorique des propriétés électrostatiques (DCE) des biointerfaces dans un contexte plus large et plus générique que celui des microalgues.

La théorie de Poisson-Boltzmann de champ moyen (Mean-Field Poisson Boltzmann, MFPB) établie par Gouy et Chapman, permet de décrire la DCE d'une surface chargée au contact d'un électrolyte : les (contre-)ions forment une couche diffuse aux abords de la surface pour écranter (neutraliser) les charges structurales. La représentation classique de Gouy-Chapman souffre de plusieurs limitations bien connues dans les cas de surfaces fortement chargées, pour des électrolytes denses et/ou multivalents. Dans ces conditions, par exemple, la non-prise en compte dans la représentation MFPB classique de la limite stérique d'accumulation des (contre-)ions à une surface chargée (effet de tailles des ions) peut aboutir à des prédictions non physiques du comportement d'une DCE, ex. accumulation *infinie* de contre-ions. Depuis, le modèle MFPB bénéficie de corrections des effets des tailles des ions, du décrément diélectrique et des corrélations ion-ion. Notamment, les représentations MFPB corrigées des corrélations ion-ion permettent d'expliquer des phénomènes de surcharge de la DCE qui peuvent générer une attraction électrostatique entre particules possédant une charge de surface similaire (de même signe). Cependant, ces corrections traitent principalement le cas historique des surfaces ou particules dites dures, i.e. non perméables aux ions et définies par une densité surfacique de charges. Or, en particulier les travaux de Ohshima et ses collaborateurs montrent que ce modèle particulière ne peut s'appliquer aux systèmes biologiques ou polyélectrolytes (ex. bactéries, virus, microalgues).

Les objets possédant une couche type-polyélectrolyte (ex. cellules biologiques) sont mieux représentés par des structures de type interfaces molles ou cœur (dur) /couronne (molle), i.e. leur interface montre une perméabilité finie aux ions de l'électrolyte (*mollesse électrostatique*) et possède une distribution tridimensionnelle de charges structurales. Ohshima et ses collaborateurs proposent alors une correction du modèle de Gouy-Chapman pour inclure l'effet de cette distribution volumique de charges structurales sur la DCE à une interface molle (Soft Mean-Field Poisson Boltzmann, SMFPB). Dans le cas d'une couche polyélectrolyte homogène, la distribution spatiale des ions de l'électrolyte à l'intérieur de cette couche molle peut générer un domaine spatial dans lequel le champ électrostatique est annulé et la distribution de potentiel électrostatique atteint la valeur seuil du potentiel de Donnan : c'est l'établissement d'une phase de Donnan dans la couche molle. Cette représentation classique de la DCE des interfaces molles est largement répandue et trouve des implications dans l'analyse de nombreux phénomènes concernant des interfaces biologiques, ex. ad/bsorption de molécules (ex.

nutriments, complexes métalliques) par un microorganisme. Cependant, malgré l'importance des effets moléculaires liés aux ions relevés dans le cas des particules dures (ex. dans des phénomènes d'agrégation), les représentations SMFPB négligent le plus souvent ces aspects influant la DCE d'interfaces chargées. La démarche théorique entreprise dans ce travail de thèse vise en premier lieu à combler cet écart théorique entre la représentation de la DCE pour des interfaces dures et celle pour les interfaces molles, vis-à-vis de la considération des effets moléculaires liés aux ions. En particulier, la considération des effets stériques liés aux tailles des ions *et* des charges structurales d'une couche polyélectrolyte nous amène à réviser les conditions d'applicabilité de la représentation classique de Donnan de l'interface des particules molles.

Les mesures par électrophorèse servent de base pour l'analyse des interactions colloïdales dans un électrolyte suivant la théorie DLVO. En s'appuyant sur le modèle de Smoluchowski, l'électrophorèse de particules dures permet de mesurer le potentiel électrocinétique – ou potentiel zêta – qui caractérise la distribution de potentiel résultant de la distribution des ions à l'interface des particules avec le milieu, i.e. la DCE (à l'équilibre). Pour les particules perméables aux ions *et* au flux électroosmotique, les mesures par électrophorèse mettent en évidence que la mobilité électrophorétique de ces particules molles atteint une valeur non nulle pour des électrolytes denses (malgré un écrantage total des charges structurales), ce qui va à l'encontre des prédictions du modèle classique (Smoluchowski). Cette spécificité des particules molles provient de la présence d'une distribution tridimensionnelle de charges structurales et de la *mollesse hydrodynamique* (perméabilité aux flux électroosmotique) de leur interface. S'appuyant sur ces observations, Duval et ses collaborateurs formalisent l'expression de la mobilité électrophorétique d'une particule molle en prenant en compte l'hétérogénéité radiale de leurs propriétés (électrostatiques) interfaciales, en s'appuyant sur le cadre théorique du modèle SMFPB. La représentation SMFPB développée par Duval et al. considère notamment que la distribution spatiale des charges structurales d'une couche polyélectrolyte varie selon la direction radiale d'une particule (sphérique) en fonction des propriétés du milieu électrolytique : cette distribution correspond à la *diffusivité* d'une interface molle. Ainsi, en faisant varier le pH et la densité d'un électrolyte, il est possible d'adresser par électrophorèse les propriétés de la distribution spatiale de charges structurales à l'interface d'une particule molle, i.e. la densité de charges structurales en fonction de la position radiale et de paramètres effectifs représentant l'hétérogénéité spatiale d'une interface molle. L'électrophorèse est donc une méthode expérimentale toute désignée pour mesurer les propriétés de la DCE des *C. vulgaris* car elle nous permet de démontrer non seulement la mollesse électrostatique et hydrodynamique de leur interface, mais aussi de nous renseigner – au moins qualitativement – sur son hétérogénéité (radiale) qui n'a pas

encore été évaluée. En outre, la diffusivité d'une couche polyélectrolyte est un aspect supplémentaire que nous considérons dans notre représentation SMFPB corrigée des effets moléculaires liés aux ions.

Les mesures électrophorétiques ne fournissent que des informations sur le comportement 'moyen' de la DCE d'une population de particules molles (de même nature), et d'autres mesures complémentaires sont nécessaires pour affiner l'analyse de leurs propriétés électrostatiques interfaciales. La Microscopie à Force Atomique (AFM) –et plus spécifiquement la Microscopie à Force Chimique (CFM) – offre la possibilité d'évaluer l'hétérogénéité des propriétés physico-chimiques de surface particulaire à l'échelle d'un individu et à l'échelle moléculaire, à la surface d'une particule unique. Cette technique de mesure électromécanique permet d'accéder aux propriétés de la DCE d'une particule (molle) en évaluant directement les interactions électrostatiques entre la surface d'une pointe nanoscopique recouverte d'un revêtement chimique chargé et la surface particulaire. Dans ce travail, nous employons cette méthode pour évaluer les propriétés électrostatiques des *C. vulgaris* en complément de l'analyse des résultats par électrophorèse, i.e. en essayant d'établir des connexions entre des mesures à différentes échelles (populationnelle et moléculaire). Nous utilisons également la méthode CFM pour comparer la contribution électrostatique des interactions de surface des microalgues à d'autres contributions non comprises dans la théorie DLVO, ex. la contribution de l'hydrophobie de surface.

L'analyse théorique et la prédiction des interactions colloïdales s'effectuent communément à l'aide de la méthode de Derjaguin dans le cadre de la théorie DLVO. Pour déterminer la composante électrostatique des interactions entre deux particules, il faut au préalable établir l'expression de la pression disjointe – et l'énergie associée – qui résulte de la superposition des DCE de deux plans définis par leurs propriétés électrostatiques respectives, en s'appuyant pour cela sur le formalisme de Poisson-Boltzmann (MFPB ou SMFPB, en fonction de la nature des interfaces en interaction). Ensuite, l'approximation de Derjaguin consiste à assimiler l'énergie d'interaction entre deux particules (sphériques) à la somme des énergies d'interactions entre plans discrets décrivant la courbure des deux surfaces. Cette approximation n'est valable, vis-à-vis de la composante électrostatique, que dans le cas de particules dont le rayon excède largement l'épaisseur de leur DCE respective, i.e. lorsque l'effet de la courbure des surfaces est négligeable sur les DCE et le champ des interactions électrostatiques (approximation à un système d'interaction planaire). De fait, l'approximation de Derjaguin conduit souvent à une surestimation de la magnitude de l'interaction électrostatique entre particules et cela est d'autant plus marqué que le rayon de courbure des surfaces en interaction est petit. La méthode d'intégration des éléments de surface (SEI) corrige cette limitation en prenant en compte la courbure du champ d'interaction et en considérant la composante normale des forces exercées sur les surfaces (courbées) en interaction. Ainsi, à partir des mêmes considérations

énergétiques que celles de la méthode de Derjaguin (ex. pression disjointe entre plans), la méthode SEI offre une évaluation plus fiable de l'énergie d'interaction (électrostatique) et s'adapte *a priori* à tout type de géométrie de système, y compris pour des interactions impliquant des nanocolloïdes. Pour ces raisons, nous utilisons la méthode SEI pour évaluer l'énergie d'interaction entre particules molles à partir de la représentation SMFPB corrigée que nous avons développée dans les premiers temps de la thèse.

En résumé, ce travail de thèse adresse les propriétés électrostatiques d'interfaces molles (biologique ou non) à travers un volet théorique décrivant de manière générale le comportement de la DCE de (bio)interfaces molles isolées ou en interaction, et un volet expérimental portant sur un cas concret de bioparticule molle modèle : les *Chlorella vulgaris*. Tout d'abord, le **Chapitre 1** de la thèse présente une synthèse bibliographique des représentations théoriques (modèles de Poisson-Boltzmann des DCE isolées et en interactions) et pratiques expérimentales (mesures électrocinétiques, Microscopie à Force Atomique) sur lesquelles s'appuie ce travail de thèse. Ensuite, le **Chapitre 2**, propose une étude expérimentale multi-échelles des propriétés électrostatiques des *C. vulgaris*, où l'on compare des mesures par électrophorèse et de titrages par les protons avec des mesures d'interactions moléculaires via la technique CFM. En outre, cette étude montre les difficultés pour évaluer les propriétés interfaciales de ces bioparticules molles compte tenu des processus biologiques pouvant influencer les résultats de ces méthodes de mesures éprouvées sur d'autres microorganismes ou systèmes non-vivants. Nous prenons ensuite de la distance avec le cas particulier des microalgues pour nous intéresser aux représentations théoriques des propriétés électrostatiques d'interfaces molles au sens générique du terme. Dans le **Chapitre 3** nous proposons une représentation SMFPB corrigée des effets de tailles des ions, du décrément diélectrique et des corrélations ion-ion, pour le cas de l'interface d'une particule molle isolée. Nous incluons également, de manière effective, les effets de la diffusivité d'une couche polyélectrolyte, ainsi que l'effet de la taille des charges structurales sur la DCE d'une interface molle (isolée). Les implications de ce nouveau formalisme sont évaluées à l'aide d'un algorithme que nous avons développé. Cet outil robuste et adaptatif nous permet de présenter un ensemble exhaustif de scénarios (simulations numériques) où nous mettons en avant les contributions individuelles et/ou concomitantes des descripteurs moléculaires (ex. portée des corrélations ion-ion) influant la DCE des interfaces molles. Les développements de ce premier chapitre théorique nous amènent à reconsidérer en **Chapitre 4** la validité de la représentation classique de Donnan d'une couche polyélectrolyte (homogène) en fonction des effets au premier ordre de tailles des ions et des charges structurales. En nous basant sur notre représentation SMFPB corrigée de ces effets moléculaires, nous déterminons de nouvelles conditions garantissant l'existence d'une phase de Donnan dans une couche molle en fonction de la dilution du milieu liée à l'occupation volumique

effective des ions de l'électrolyte et des charges structurales. Dans la continuité des deux chapitres théoriques précédents, nous formalisons et évaluons dans le **Chapitre 5** les interactions électrostatiques entre particules molles. Pour cela, nous nous basons sur la représentation SMFPB corrigée de l'ensemble des effets moléculaires précités ainsi que sur le formalisme de la méthode SEI que l'on a adapté pour le calcul de l'énergie d'interaction entre particules molles sphériques. Nous proposons dès lors une évaluation préliminaire des interactions électrostatiques dans plusieurs scénarios d'intérêts en faisant varier les différents paramètres qui décrivent les propriétés des ions et de l'interface des particules molles. En particulier, la méthode SEI nous permet d'entrevoir l'effet de la courbure des particules sur les interactions. Enfin, nous reviendrons dans un dernier chapitre de conclusions sur l'ensemble du travail accompli durant cette thèse, et nous présentons quelques perspectives de ce travail de thèse qui s'inscrit dans une longue lignée de travaux portant sur les propriétés électrostatiques des interfaces (bio)colloïdales (p. 204-210). Dernières précisions, les protocoles expérimentaux mis en œuvre durant ce travail de thèse sont détaillés dans la partie **Matériels et méthodes** (p. 184-203). Dans cette partie, nous décrivons également la méthode numérique développée durant ce projet pour évaluer l'ensemble de notre formalisme théorique (SMFPB). Les ouvrages et articles scientifiques auxquels nous nous référons dans ce manuscrit sont listés dans la partie **Références Bibliographiques** (p. 211-237).

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre bibliographique, nous présentons les principaux travaux et notions sur lesquels nous nous sommes basés pour modéliser les déterminants moléculaires des propriétés électrostatiques et mesurer les hétérogénéités multi-échelles de (bio)interfaces molles.

Dans une première partie, nous nous intéressons à la description générale de l'électrostatique à l'interface d'une surface (chargée) en contact avec un électrolyte : la double couche électrique (DCE). Nous retraçons brièvement l'évolution historique de la représentation de la DCE et la genèse du modèle de champ moyen de Poisson-Boltzmann (PB). Ensuite, nous évoquons les limitations du modèle PB classique et nous expliquons les modifications qui lui ont été apportées pour inclure des effets moléculaires liés aux propriétés des ions de l'électrolyte (ex. tailles et valences des anions et cations). La représentation historique de la DCE ne peut cependant pas s'appliquer au cas des (bio)interfaces dites 'molles'. Nous discutons de leurs spécificités (distribution de charges, hétérogénéité) et la façon dont le modèle de champ moyen PB est adapté pour représenter la DCE des interfaces molles. Nous présentons d'abord le modèle PB classique pour des interfaces molles (i.e. sans prise en compte d'effets moléculaires liés aux ions), puis nous nous intéressons aux développements récents dans lesquels notre formalisme s'inscrit (cf. Chapitres 3, 4 et 5).

Dans une deuxième partie, nous décrivons le modèle classique des interactions colloïdales selon la théorie DLVO. Nous nous concentrons plus particulièrement sur la composante électrostatique des interactions et les méthodes analytiques ou numériques utilisées pour l'évaluer. Dans la continuité de la première partie, nous montrons comment la théorie de PB permet de déterminer les interactions électrostatiques entre surfaces chargées. Cela nous amène à discuter de l'approximation de Derjaguin et de son applicabilité dans les cas des interactions particulières. Subséquemment, nous introduisons la méthode d'Intégration des Éléments de Surface (SEI) qui vient corriger les limitations du modèle de Derjaguin dans le cas des interactions entre surfaces (chargées) incurvées.

En dernière partie, nous présentons les principales méthodes expérimentales utilisées durant cette thèse pour déterminer les propriétés électrostatiques des (bio)interfaces molles : les mesures par électrophorèse et les mesures des interactions moléculaires via la Microscopie à Force Atomique (AFM). La première partie aura permis de décrire les propriétés électrostatiques des (bio)interfaces molles. Nous montrons alors comment leurs spécificités influent sur les phénomènes électrohydrodynamiques en fonction des propriétés du milieu électrolytique (pH et force ionique), dans le cas des mesures par électrophorèses de particules molles. Puis, nous présentons les méthodes

permettant d'extraire des données pertinentes (ex. distribution des charges en 'surface') à partir de ces mesures, en faisant le lien avec le modèle PB évoqué précédemment. Ensuite, nous évoquons quelles informations sur les propriétés de l'interface des particules molles peuvent être mesurées à l'échelle moléculaire via les techniques AFM. Enfin, nous montrons la complémentarité entre les mesures à l'échelle d'une population (l'électrophorèse) et les mesures aux échelles particulières et moléculaires (mesures AFM), pour évaluer l'hétérogénéité des propriétés électrostatiques de l'interface de (bio)particules molles.

1. Description de l'interface surface-électrolyte : la double couche électrique

1.1. Représentations classiques de la double couche électrique

La surface d'un matériau rigide imperméable (pour les éléments – ions et molécules du solvant– en solution) acquiert une charge au contact d'une solution électrolytique [1]. Cette charge structurale peut être due à l'adsorption de molécules polaires ou ioniques de l'électrolyte, la protonation ou la déprotonation de groupements fonctionnels à la surface du matériau (présence de groupements acides ou basiques), en fonction de la composition du matériau et de l'électrolyte ainsi que des propriétés du milieu (ex. la température) [1]. En conséquence, à l'équilibre thermodynamique, la charge de surface génère une différence de potentiel avec le milieu électrolytique *bulk* (souvent) considéré comme électriquement neutre. Selon la représentation d'Helmholtz [1], une couche homogène de contre-ions de polarité opposée se constitue alors à une certaine distance de la surface chargée – une distance de l'ordre de quelques nanomètres et qui varie selon la composition de l'électrolyte et du matériau – pour rééquilibrer la charge dans le milieu, formant ainsi (avec les charges de surfaces) une *double couche électrique (ou DCE)*. Sur la même base, Gouy [2] décrit la densité de la 'couche' de contre-ions comme suivant plutôt un gradient spatial dû à la diffusion des ions dans l'électrolyte, allant de sa valeur maximale près de la surface chargée jusqu'à sa valeur dans la solution *bulk* (électriquement neutre). À l'inverse, la densité de co-ions (de la surface chargée) suit un gradient dont le minimum est situé proche de la surface chargée [2]. Dans ce modèle de champ moyen, la diffusivité spatiale des distributions des ions résulte d'un équilibre entre la force électrique générée par la surface chargée (attirant/repoussant les contre-/co-ions) et des interactions dans l'électrolyte de types électrostatiques, hydrophobes ou encore Van der Waals [2]. Par la suite, dans la continuité des travaux de Gouy [2] et Chapman [3], Debye et Hückel [4] établissent par une approche statistique que la distribution de co-ions et de contre-ions à proximité d'une surface chargée suit une loi de *Poisson* dans un modèle de *Boltzmann* de la répartition des ions dans le milieu. Cependant, cette représentation de champ moyen de *Poisson-Boltzmann* (PB) de la double couche électrique se restreint essentiellement aux cas des électrolytes monovalents, peu denses, et pour des ions

considérés comme des charges ponctuelles [2–4]. Le modèle PB classique ne considère alors aucune limitation à l’accumulation des ions à proximité de la surface chargée, ce qui engendre des situations physiquement impossibles dans les cas de potentiels électriques de surface élevés et/ou des électrolytes denses et/ou multivalents (ex. densité de contre-ions *infinie*). Les limitations de la théorie de PB [2–4] sont principalement attribuées à la non-prise en compte de la taille des ions et des interactions des ions entre eux et avec le solvant (hydratation des ions dans les électrolytes aqueux) [5–7]. Par comparaison avec des résultats issus d’analyses théoriques et expérimentales, le modèle de PB conduit souvent à une surestimation de la quantité de (contre-)ions accumulés à l’interface d’une surface chargée avec l’électrolyte et à une sous-estimation de la magnitude de la distribution de potentiel électrostatique qui en résulte (cf. détails ci-dessous) [8]. Le modèle de Stern [9] vient alors corriger (en partie) la limitation physique de la représentation de Debye-Hückel de la DCE [4] en conciliant les deux modèles précédents (**Figure 1**). La représentation de Stern [9] considère une couche homogène ‘compacte’ d’ions très fortement absorbés sur la surface chargée : la *couche de Stern*, inspirée de la représentation d’Helmholtz [1]. Celle-ci est adjointe d’une couche diffuse d’ions moins absorbés à la surface [9]: la *couche diffuse* ou *couche de Gouy-Chapman* [2,3]. En fonction de son épaisseur et de sa capacitance (quantité de charges accumulées), la couche de Stern représente la limite stérique d’accumulation des ions (distance d’approche minimale des ions de la surface) ainsi que les changements de permittivité diélectrique du milieu à proximité d’une surface chargée, non prise en compte dans le modèle de Gouy-Chapman [10] (cf. détails ci-dessous).

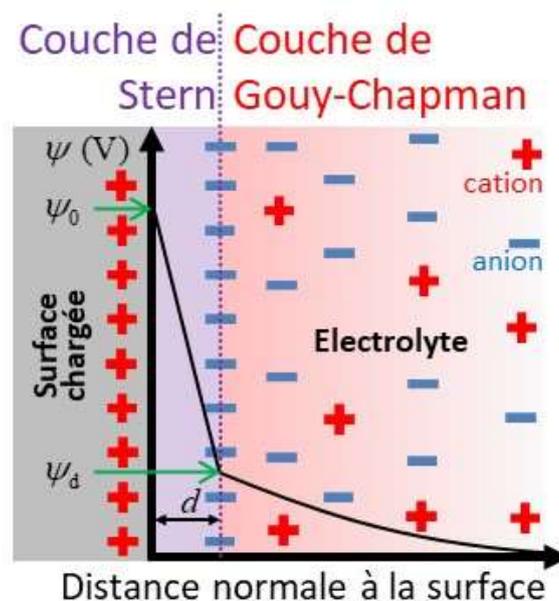


Figure 1. Modèle de Stern [9] de la double couche électrique pour une surface chargée (positivement) en contact avec un électrolyte. A proximité de la surface se forme une couche compacte de contre-ions et d’épaisseur d : la couche de Stern. Pour un potentiel de surface donné ψ_0 (V), la distribution spatiale de potentiel électrostatique ψ (V) selon la direction normale décroît

linéairement dans l'épaisseur de la couche de Stern jusqu'à une valeur notée ψ_d (Eq. (1)) : potentiel de Stern [9]. Suivant la direction normale à la surface chargée (à partir de la couche de Stern), les ions se distribuent selon un gradient de diffusion : couche de Gouy-Chapman [2,3]. ψ décroît exponentiellement jusqu'à sa valeur dans la solution bulk, suivant le modèle de champ moyen de Poisson-Boltzmann linéarisé (Eqs. (3) et (5)).

Dans le formalisme de Stern pour l'électrostatique d'une interface surface/électrolyte à l'équilibre [9], la couche de Stern formée à proximité de la surface chargée est assimilée à un *condensateur moléculaire* (**Figure 1**). Ce condensateur se compose d'une première armature formée par la surface avec une densité de charges (structurales) σ_0 (C m⁻²) et un potentiel électrostatique ψ_0 (V), et d'une seconde armature formée par une couche compacte de contre-ions avec une densité surfacique de charges σ_d (C m⁻²) et un potentiel ψ_d (V). L'épaisseur d (m) de ce condensateur (**Figure 1**) est déterminée par la distance moyenne entre les centres des contre-ions (considérés comme des sphères dures chargées), qui est approximativement égale au rayon ionique [9]. La relation entre les deux armatures séparées par une couche de molécules du solvant implique que $\sigma_0 = -\sigma_d$. Ensuite, selon la loi de Gauss, on considère que la distribution de potentiel varie linéairement dans l'électrolyte entre les armatures ce qui implique la relation entre ψ_0 et ψ_d ,

$$\psi_d = \frac{\sigma_d}{\varepsilon} d + \psi_0 \quad (1)$$

où ε (C V m⁻¹) est la permittivité diélectrique dans la couche de Stern – paramètre déterminant sa capacitance. ε peut différer de la permittivité diélectrique de la solution bulk, en fonction de la taille (rayon atomique) des ions ainsi que leur capacité à polariser les molécules du solvant [9]. La représentation d'une couche de Stern permet ainsi de considérer les effets de la variation (liée aux ions) de la permittivité diélectrique du milieu et de taille des ions sur la distribution de potentiel à proximité d'une surface chargée (cf. revue [11] et références citées). Dans la relation (1) et selon le modèle de condensateur (**Figure 1**), $\sigma_d d / \varepsilon$ et ψ_0 sont de signes opposés. Subséquemment, pour une surface avec un potentiel $\psi_0 \geq 0$ imposé (ex. système électrodique), l'augmentation de la densité ionique de l'électrolyte – et donc de $|\sigma_d|$ – entraîne nécessairement une diminution de ψ_d (et vice versa). Par ailleurs, le potentiel- ξ , ou potentiel électrocinétique, est défini comme étant la différence entre le potentiel de la couche de Stern ψ_d et le potentiel dans la solution environnante (bulk) [9]. Selon la représentation de Stern [9], la mesure du potentiel- ξ permet donc de déterminer les propriétés électrostatiques d'une surface chargée, i.e. σ_0 et ψ_0 (cf. §3).

Dans la couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman [9] (**Figure 1**), la distribution spatiale des concentrations c_i (m^{-3}) des ions i (anions ou cations), de valence (non signée) z_i et de concentration bulk c_i^∞ (m^{-3}), s'exprime selon [3,4]

$$c_i = c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i)e\psi}{k_B T}} \quad (2)$$

où e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue du système. Le signe devant z_i dans l'équation (2) est '+' si l'ion i est un cation et '-' si c'est un anion. D'après le formalisme de Debye et Hückel [4], le Laplacien de la distribution de potentiel $\nabla^2\psi$ (V m^{-2}) est lié aux distributions des ions dans la couche diffuse selon la relation

$$\nabla^2\psi = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i)e\psi}{k_B T}} \quad (3)$$

D'un point de vue général, l'équation (3) est une formulation classique (cf. livre [12]) du modèle de champ moyen de Poisson-Boltzmann gouvernant la distribution de potentiel ψ dans le milieu électrolytique aux abords d'une surface chargée. Dans le modèle de Stern [9], la surface en question correspond à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse, où la distribution de potentiel atteint la valeur ψ_d (**Figure 1**). En outre, pour de faibles valeurs de potentiel dans la couche diffuse et en accord avec l'approximation de Debye-Hückel [4], i.e. pour $e|\psi|/(k_B T) \ll 1$, il est possible de linéariser l'équation (3) afin qu'elle puisse être résolue analytiquement, ce qui donne la relation

$$\nabla^2\psi = \kappa^2\psi \quad (4)$$

où κ^{-1} (m) est la longueur de Debye définie par $\kappa^{-1} = \sqrt{\varepsilon k_B T / \left(e^2 \sum_i z_i^2 c_i^\infty \right)}$ [4]. Dans une représentation unidimensionnelle d'une surface chargée plane semi-infinie, l'expression du potentiel ψ à une position x suivant la direction normale s'exprime alors [4]

$$\psi(x) = \psi_d e^{-\kappa x} \quad (5)$$

où ψ_d est le potentiel à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse (**Figure 1**). L'équation (5) explicite le fait que κ^{-1} caractérise la distance de décroissance spatiale de $|\psi|$ depuis $|\psi_d|$ jusqu'à sa valeur dans la solution bulk, électriquement neutre : κ^{-1} est la longueur d'écrantage du potentiel [4]. κ^{-1} diminue avec l'augmentation de la concentration ionique de l'électrolyte, ce qui traduit l'augmentation de l'effet de neutralisation des charges structurales par les (contre-)ions de l'électrolyte plus fortement accumulés à la surface chargée [4,9].

En résumé de cette sous-section, le modèle Stern [9] – synthèse des modèles d’Helmholtz [1] et de Gouy-Chapman [2,3] – fournit une représentation de la double électrique pour une surface chargée en contact avec un électrolyte, représentation qui prend en compte les effets de la taille des (contre-)ions (épaisseur d du condensateur) et les changements de la permittivité diélectrique du milieu dans les phases denses de l’électrolyte (ε), i.e. à proximité de la surface chargée [13]. La représentation d’une couche de Stern reste usuelle (cf. ex. [14]) et permet, par exemple, de considérer des réactions électrochimiques liées aux ions (processus de dissociation ioniques et/ou redox) [15] ou encore des phénomènes de ‘surcharges’ de la DCE [16] (cf. détails en partie suivante), qui influent sur la charge apparente de la surface (Eq. (1)). En complément, la couche de Gouy-Chapman (modèle PB) joue un rôle crucial dans la réactivité électrochimique des surfaces chargées (ex. absorption d’ions ou de molécules) et les interactions électrostatiques entre objets (ex. particules) dans un électrolyte [9,10,12,13] (cf. §2).

1.2. Représentation de Poisson-Boltzmann (PB) de la DCE pour une surface rigide chargée

Le formalisme de champ moyen de Poisson-Boltzmann (PB) [4] a été évalué pour un large spectre de paramètres électrostatiques de surface en contact avec un électrolyte, dans les conditions ou non de l’approximation de Debye-Hückel (cf. revues [8,17,18]). Les résultats du modèle PB ont été validés qualitativement et quantitativement par simulations numériques [19–22] et par confrontation avec des résultats expérimentaux obtenus, par exemple, via des techniques électrocinétiques (électroosmose [23], électrophorèse [24]) et par AFM [25] (cf. §3), dans le cas d’électrolytes dilués et de systèmes plus ou moins chargés validant ou non l’approximation de Debye-Hückel [4]. Hors de ces situations, la représentation classique PB de la DCE souffre de plusieurs limitations largement documentées (cf. revues [17,26] et références citées). La plupart des lacunes du modèle PB peuvent être compensées par l’introduction d’une couche de Stern (effective) [9] qui permet de retrouver une cohérence de certaines prédictions du modèle Gouy-Chapman-Stern avec les données expérimentales [27–29]. Comme évoqué précédemment, les principales limitations physiques des modèles de Gouy-Chapman [2,3] et Debye-Hückel [4] – qui se ramènent chacun à la formulation de Poisson-Boltzmann (Eq. (4)) – proviennent de la non-prise en compte des tailles finies des ions, des effets des ions sur la permittivité diélectrique du milieu et des corrélations ion-ion [17,26]. En conséquence, plusieurs approches sont proposées pour corriger le modèle PB, offrant des représentations complètes de la DCE qui peuvent s’affranchir de la considération d’une couche Stern (cf. travail de synthèse de Gupta et Stone [30]).

Une première approche consiste d’abord à inclure dans le formalisme PB les effets de la taille des ions de l’électrolyte [31]. Subséquemment, on considère un volume *effectif* des ions qui comprend non

seulement leur volume physique (lié à leur rayon atomique) mais également une *atmosphère* (autour de l'ion) composée d'autres ions (non dissociés) et des molécules du solvant en interaction [6,9,31]. En outre, les répulsions stériques entre contre-ions accumulés à proximité d'une surface chargée sont considérées comme prédominantes parmi les interactions ioniques, et on parle alors d'effet de *volume exclu* des ions [32,33]. Pour un électrolyte symétrique ($z : z$) composé d'un type d'anion et de cation avec un volume effectif a^3 (m^3) et une densité bulk c^∞ (m^{-3}), la formule classique de Poisson-Boltzmann (Eq. (4)) devient alors

$$\nabla^2 y = \kappa^2 \frac{\sinh(zy)}{z(1 - 2a^3 c^\infty + 2a^3 c^\infty \cosh(zy))} \quad (6)$$

où y est le potentiel électrostatique adimensionné défini par $y = e\psi / (k_B T)$. Dans le cas 'simple' d'un électrolyte symétrique, l'équation (6) est qualifiée de formule de Poisson-Fermi car elle se base une représentation statistique de Fermi-Dirac de la distribution des ions dans la solution en fonction de leur taille finie (effective) [6,32,33]. L'équation (6) permet de rendre compte de la réduction et de la saturation de la concentration en (contre-)ions à proximité d'une surface chargée en prédisant une distribution de potentiel avec une amplitude supérieure à celle de PB classique (Eq. (4)), en fonction de la densité de l'électrolyte et de la taille finie des ions [6,32,33]. En outre, des formulations plus complexes de l'équation (6) sont proposées dans la littérature pour prendre en compte l'asymétrie (naturelle) des tailles des ions [31,34]. La différenciation des tailles effectives des ions a pour effet de modifier la partition des co-ions et contre-ions aux abords d'une surface chargée par rapport aux prévisions du modèle classique, par exemple, en considérant une accumulation plus 'facile' des ions de plus petites tailles (et vice versa) [31,34] (cf. Chapitre 3, 4 et 5). Cependant, la formule de Poisson-Fermi (Eq. (6)) néglige l'effet des ions sur la permittivité diélectrique considérée comme constante partout dans le milieu électrolytique.

Des analyses expérimentales ont montré qu'un potentiel ou un champ électrique de surface important génèrent une diminution de la permittivité de l'électrolyte aux abords de la surface chargée, et cette variation est d'autant plus marquée que la charge individuelle des ions est importante (i.e. pour des ions divalents) [9,35]. Cette *saturation diélectrique* de la DCE est attribuée à la polarisation des molécules du solvant par les ions (hydratation des ions dans le cas d'électrolytes aqueux) dans les phases les plus denses de l'électrolyte [9,35]. Bikerman [36] montre notamment que l'interaction entre les ions et les molécules du solvant influe alors sur la propagation du champ électrostatique généré par la surface chargée et limite l'accumulation des (contre-)ions jusqu'à créer une couche saturée en ions à proximité de l'interface surface/électrolyte, pour un électrolyte concentré et/ou un potentiel de surface important. Dans le cadre du formalisme PB, plusieurs relations entre la permittivité

diélectrique et les distributions des ions ont été établies empiriquement, notamment à partir de mesures sur la conductivité d'un électrolyte en fonction de sa force ionique [37,38]. Il en ressort qu'au premier ordre et pour des électrolytes dilués (avec une force ionique inférieure à 2 M) [37,38], la permittivité relative du milieu ε_r varie de manière affine avec les distributions des ions i (cf. ex. [39])

$$\varepsilon_r = \varepsilon_s - \sum_i \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial c_i} c_i = \varepsilon_s - \sum_i \gamma_i c_i \quad (7)$$

où ε_s est la permittivité diélectrique relative du solvant. Pour un électrolyte aqueux, (Eq. (7)) le coefficient γ_i (m^3) est assimilé au volume (moyen) de la sphère d'hydratation composée de molécules d'eau polarisées autour de chaque ion i . Par ailleurs, d'autres formulations plus complexes peuvent être employées pour affiner la compréhension du comportement de la DCE selon la composition du milieu et pour des électrolytes plus denses (cf. ex. [39]). Ensuite, les variations de la susceptibilité du milieu électrolytique à transmettre le champ électrique généré par la surface chargée se traduisent dans la formulation PB [12,37],

$$\nabla(\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla \psi) = - \sum_i (\pm z_i) e c_i(\psi) \quad (8)$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et ε_r la permittivité relative du milieu (ex. définie par l'Eq. (7)). $-\nabla \psi$ (opposé de la dérivée spatiale du potentiel) correspond au module du champ électrostatique dans l'électrolyte (V m^{-1}). $c_i(\psi)$ est la concentration de l'ion i à une position donnée, en fonction du potentiel électrostatique pris à cette position, potentiel qui prend en compte la variation de permittivité diélectrique et (le plus souvent) l'effet de la taille des ions [30,39]. En effet, comme évoqué précédemment, les effets de la taille finie (volume effectif) des ions (Eq. (6)) et l'effet des ions sur la permittivité du milieu (polarisation des molécules du solvant) sont intrinsèquement liés (Eq. (8)) [6,9,15]. Ainsi, en considérant simultanément ces deux effets moléculaires liés aux ions, le modèle PB corrigé parvient à prédire des comportements de la DCE qui ne pouvaient alors être pris en compte que par la considération d'une couche de Stern [9], ex. la formation d'une couche saturée d'ions à proximité de la surface chargée avec une permittivité diélectrique plus faible que dans le milieu bulk [39]. Par la suite, la diminution de la permittivité diélectrique du milieu selon un gradient lié à la distribution des ions (accumulation des ions) aux abords d'une surface chargée est désignée comme l'*effet de décrémentation diélectrique* [30,39,40].

Une autre limite majeure de la théorie PB classique provient du fait que les ions y soient considérés comme des charges ponctuelles non-interagissant, négligeant des effets tels que la répulsion stérique ou l'appariement des ions de l'électrolyte [10]. En outre, de nombreux modèles PB corrigés [32,33,39,40] considèrent les effets stériques seulement au niveau de l'organisation des distributions

des ions aux abords d'une surface chargée (Eq. (6)) : effet sur l'entropie de configuration [41]. Or, les interactions entre ions précitées peuvent induire des 'surcharges' de la DCE, ex. une *condensation de (contre-)ions* [42] à proximité d'une surface chargée [5,14]. Ces phénomènes se produisent plus remarquablement pour des électrolytes denses (>100 mM) et/ou multivalents, et peuvent générer des déviations significatives par rapport aux prévisions des modèles PB classique et corrigés précités, e.g. une mauvaise évaluation de la densité de charges de surface voire même des inversions du signe de la distribution de potentiel électrostatique [43–45]. Plusieurs rapports [16,30,46] proposent alors une correction du modèle de champ moyen de Poisson-Boltzmann en prenant en compte la contribution locale [47] (moyenne) des interactions Coulombiennes entre ions : les corrélations ion-ion. Suivant cette approche, le comportement électrostatique de chaque ion peut être décrit à l'aide d'un modèle similaire à celui de Poisson-Boltzmann en assimilant l'ion à une particule ponctuelle chargée avec autour sa propre distribution de potentiel [48]. Bazant et Kornyshev [16] considère alors une longueur de corrélation, noté ℓ_c (m) qui caractérise la portée des corrélations ion-ion à la manière de la longueur de Debye κ^{-1} pour les interactions électrostatiques particulières (cf. §2) [16]. La formule de Poisson-Boltzmann pour une surface chargée devient alors, sans considérer l'effet de décrément diélectrique [30],

$$\ell_c^2 \nabla^4 \psi - \nabla^2 \psi = \frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i(\psi) \quad (9)$$

où le terme $\ell_c^2 \nabla^4 \psi$ représente la contribution électrostatique (locale) des corrélations ion-ion ($\nabla^4 \psi$ est la dérivée spatiale à l'ordre 4 du potentiel électrostatique). La valeur de ℓ_c dans l'équation (9) est typiquement de l'ordre de la longueur de Bjerrum (0.7 nm), i.e. la distance de séparation entre charges élémentaires [16]. D'un point de vue général, la longueur de corrélation entre ions est intrinsèquement liée aux propriétés physiques des ions (y compris leur taille) et varie de façon non-monotone avec la concentration [49,50]. En accord avec les résultats de simulations moléculaires [51] et expérimentaux [52], les corrélations ion-ion accroissent la longueur d'écrantage (distance de variation du potentiel depuis la surface chargée jusque dans le milieu bulk) avec l'augmentation de la concentration ionique et génèrent des pseudo-oscillations dans les distributions des ions et du potentiel depuis la surface chargée [49,50]. Ces pseudo-oscillations correspondent à une 'surcharge' de la DCE [5] et à une partition de la distribution des ions selon des couches successives de contre-ions, co-ions, contre-ions (etc.) [51,52]. Dans le modèle PB corrigé de Bazant-Kornyshev (Eq. (9)), ℓ_c (et les termes associés) caractérise les corrélations ion-ion à 'courte portée' et permet ainsi de rendre compte de ces phénomènes se produisant à proximité de la surface chargée, par exemple, les inversions (pseudopériodiques) du signe du potentiel [14,16] (cf. Chapitres 3 et 5).

En conclusion intermédiaire, de nombreux efforts ont été faits pour corriger la théorie PB en prenant en compte les effets liés à la taille finie des ions, au décrétement diélectrique et/ou aux corrélations ion-ion [16,33,39,46]. Leurs implications (ex. réactivité de surface, interactions particulières) ont pu être évaluées expérimentalement dans plusieurs situations pratiques [53,54], ce qui permet d'affirmer la nécessité de considérer les effets moléculaires précités pour affiner la description de la double couche électrique d'une surface chargée en contact avec un électrolyte [26].

1.3. Description des propriétés électrostatiques des interfaces molles selon le modèle PB

Les informations ci-dessus relatives à la représentation de la DCE adressent le cas de surfaces de matériaux dites *dures*, i.e. imperméables aux éléments dans l'électrolyte (ex. les ions) et caractérisées par une distribution 'surfactive' (2D) de charges structurales. Or, en prenant l'exemple d'objets (ex. membranes, particules) poreux composés d'un entrelacs de chaînes polymériques, les éléments de l'électrolyte peuvent diffuser à travers l'interface de ces objets avec la solution [55,56]. La matière composant la structure perméable (ex. polymères), au contact de l'électrolyte, peut alors acquérir une charge par absorption (d'ions), dissociation ou dé/protonation des groupements chimiques [57]. Le matériau perméable aux ions de l'électrolyte présente ainsi une distribution tridimensionnelle de charges structurales (**Figure 2**). Ensuite, de la même manière que pour une surface chargée, ce volume chargé entraîne l'accumulation de (contre-)ions pour équilibrer la charge dans le milieu par rapport à la solution bulk (électriquement neutre) [58]. Par ailleurs, les rapports historiques précités [55–58] considèrent que la diffusion des ions de l'électrolyte dans une membrane (volume fini) perméable (ex. matériaux polymères, gel, cellule) peut aussi induire des changements de sa structure (ex. un gonflement) du fait de l'augmentation des interactions entre ses composants chargés, ex. augmentation des répulsions entre groupements chargés des polymères. Avant que l'appellation de particules *molles* (i.e. perméables aux ions) ne se généralise, des études théoriques et expérimentales mettaient déjà en évidence les spécificités de particules dont l'interface est perméable aux ions de l'électrolyte en s'intéressant aux cas de cellules biologiques (animales) avec une surface arborant une couche polyélectrolyte [59–62]. Ces travaux se basent notamment sur le comportement électrocinétique des cellules en fonction des propriétés du milieu électrolytique (salinité et pH), pour décrire leur double couche électrique à l'aide de la formulation de champ moyen Poisson-Boltzmann [60–63]. Dans cette section nous nous intéressons à la représentation PB de la DCE pour des interfaces perméables aux ions, et nous reviendrons sur les relations entre le comportement électrocinétique des particules molles et leurs propriétés électrostatiques dans la section §3.

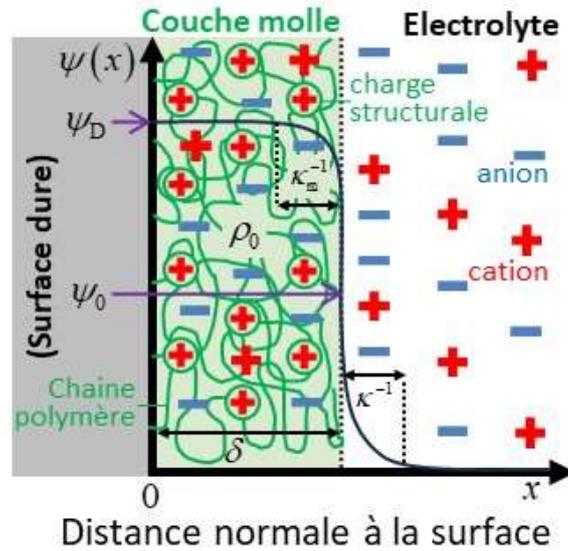


Figure 2. Représentation unidimensionnelle de la double couche électrique d'une interface molle plane [64]. On considère une couche polyélectrolyte cationique d'épaisseur δ (m), recouvrant une surface dure (impermeable aux ions) non chargée, en contact avec un électrolyte. On considère que les groupements supportant les charges structurales à l'interface molle sont distribués de façon homogène avec une concentration ρ_0 (C m⁻³). Le schéma représente la distribution de potentiel électrostatique ψ selon la direction normale à la surface (repérée à $x=0$) (Eq. (10)). κ_m^{-1} (m) (Eq. (13)) et κ^{-1} (m) caractérisent la distance de variation du potentiel aux abords de l'interface couche/solution, du côté couche molle et électrolyte, respectivement [65]. Pour $\kappa_m \delta \gg 1$ [65], ψ atteint dans la couche molle (perméable aux ions) la valeur seuil ψ_D (V) : le potentiel de Donnan de la couche polyélectrolyte. ψ décroît de la valeur seuil $\psi_D > 0$ jusqu'à la valeur ψ_0 en $x = \delta$, puis la valeur du potentiel dans le milieu bulk (nulle).

Dans la continuité des travaux précités, Ohshima et ses collaborateurs ont significativement contribué à la description de la double couche électrique à l'interface des particules *molles* dont le volume est en partie ou entièrement perméable aux ions de l'électrolyte, et ce en se basant sur le formalisme de Gouy-Chapman (modèle PB) [64–69]. En première approche, ils considèrent une surface plane non chargée et recouverte par une membrane perméable (molle) plane d'épaisseur δ (m) avec une distribution homogène de charges structurales de densité ρ_0 (C m⁻³) (**Figure 2**). Suivant la formulation classique de Poisson-Boltzmann (sans considération des effets moléculaires), la distribution de potentiel électrostatique ψ (V) à une interface molle est alors gouvernée par

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i) e \psi}{k_B T}} - \frac{\rho_0}{\varepsilon} & \text{si } x < \delta \quad \text{(a)} \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i) e \psi}{k_B T}} & \text{si } x > \delta \quad \text{(b)} \end{cases} \quad (10)$$

où x est la position selon l'axe normal dont l'origine ($x = 0$) est positionnée sur la surface intérieure (**Figure 2**). L'équation (10) fait la distinction entre le comportement de la distribution de potentiel électrostatique avec et sans la présence de charges structurales, à l'intérieur de la membrane perméable aux ions (couche molle) (Eq. (10a)) et dans la solution (Eq. (10b)), respectivement. A l'équilibre, les ions diffusés dans la couche polyélectrolyte (homogène) neutralisent le champ électrique à l'intérieur (dû à la présence de charges structurales) et génèrent ainsi un potentiel électrostatique constant : le potentiel de Donnan [58,70]. Dans la formulation PB de l'équation (10) le potentiel de Donnan, noté ψ_D (V), correspond analytiquement à la valeur du potentiel dans la couche molle pour laquelle $d^2\psi/dx^2 = 0$ (pour $0 < x \ll \delta$, **Figure 2**). Dans le cas d'un électrolyte symétrique ($z : z$), l'équation (10a) devient $\varepsilon d^2\psi/dx^2 = 2z e c^\infty \sinh(z e \psi / (k_B T)) - \rho_0$ et on obtient alors l'expression du potentiel de Donnan pour $d^2\psi/dx^2 = 0$ et $\psi = \psi_D$ (Eq. (10)) [64,66,67]

$$\psi_D = \frac{k_B T}{ze} \operatorname{asinh}\left(\frac{\rho_0}{2z e c^\infty}\right) \quad (11)$$

où c^∞ (m^{-3}) est la densité des ions de charge ($\pm ze$) dans la solution bulk (asinh est la fonction sinus hyperbolique inverse). L'équation (11) explicite la relation entre la valeur du potentiel dans la couche polyélectrolyte (ψ_D), la densité de charge structurale (ρ_0) et la densité ionique de l'électrolyte (avec $z^2 e c^\infty$ la force ionique d'un électrolyte ($z : z$)). La relation (11) montre explicitement qu'une augmentation de c^∞ induit une augmentation de l'écrantage des charges structurales par les ions de l'électrolyte (plus fortement accumulés dans la couche molle) et résulte en une diminution de $|\psi_D|$. La continuité du potentiel et du champ électrostatique entre l'électrolyte dans la membrane perméable (Eq. (10a)) et le milieu bulk (Eq. (10b)) implique qu'à l'interface entre la couche molle et la solution ($x = \delta$) (**Figure 2**),

$$\begin{cases} \psi(\delta^-) = \psi(\delta^+) & \text{(a)} \\ \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=\delta^-} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=\delta^+} & \text{(b)} \end{cases} \quad (12)$$

Aux abords de l'interface couche/solution et pour $x \rightarrow \delta^-$, l'amplitude du potentiel $|\psi|$ décroît de sa valeur $|\psi_D|$ jusqu'à une valeur $|\psi_0|$ (V) à la position $x = \delta$. Puis pour $x > \delta$, $|\psi|$ varie en accord avec la représentation de couche diffuse expliquée précédemment [2–4] (**Figure 1**). La représentation d'Ohshima et al. considère ainsi l'existence d'un champ électrostatique non nul – i.e. une distribution hétérogène du potentiel – dans la couche molle aux abords de son interface avec la solution bulk [64,66,67]. Dans la formulation PB pour une interface molle (Eq. (10)), l'existence d'une *phase de*

Donnan – i.e. domaine spatial dans la couche molle où le champ électrostatique est nul – nécessite que l'épaisseur de la couche molle homogène soit suffisante pour que la distribution de potentiel puisse varier spatialement de ψ_0 à la valeur seuil ψ_D [64,66,67]. En développant ce modèle (Eq. (10)), Ohshima montre qu'aux abords de l'interface couche/solution la distance de variation du potentiel dans la membrane molle, notée κ_m^{-1} (m), diffère de celle dans le milieu électrolytique, i.e. la longueur de Debye κ^{-1} [65] (**Figure 2**). Ainsi, pour que le potentiel atteigne spatialement la valeur seuil du potentiel Donnan dans la couche molle considérée, il est nécessaire que la condition $\kappa_m \delta \gg 1$ soit satisfaite. Ohshima établit alors l'expression de κ_m^{-1} qui caractérise la distance de variation du potentiel de la valeur ψ_D à la valeur du potentiel à la 'surface' de la membrane ψ_0 , pour un électrolyte ($z : z$),

$$\kappa_m^{-1} = \kappa^{-1} / \sqrt{\cosh[ze\psi_D / (k_B T)]} \quad (13)$$

La relation (13) explicite le fait que l'asymétrie de la variation de potentiel autour de l'interface couche/solution (**Figure 2**) augmente avec l'amplitude du potentiel de Donnan (Eq. (11)), i.e. avec la densité de charge structurale [65]. En outre, l'équation (13) implique que $\kappa_m^{-1} \leq \kappa^{-1}$ et donc, si l'épaisseur δ d'une membrane perméable homogènement chargée vérifie $\kappa \delta \gg 1$, la condition suffisante (dans le modèle PB classique) pour permettre l'établissement d'une phase de Donnan est validée indépendamment de la valeur de κ_m^{-1} et ψ_D (cf. Chapitre 4). Le paramètre κ_m^{-1} joue un rôle déterminant dans l'interprétation du comportement électrocinétique des particules molles [65,71] (cf. §3).

De même que pour les surfaces *dures* (impermeables aux ions) chargées, des analyses théoriques et expérimentales montrent l'importance d'inclure dans le modèle PB les effets moléculaires liés aux ions dans le cas des interfaces molles [72,73]. De façon surprenante, bien que les particularités de la double couche électrique des interfaces molles soient connues depuis longtemps (membranes poreuses avec une distribution 3D de charges structurales et dans lesquels les ions diffusent, cf. ex. [55,56]), la littérature ne fait état de corrections du modèle PB pour les particules et interfaces molles que récemment [74,75]. Les corrections de la formulation PB se basent le plus souvent sur la représentation d'Ohshima d'une membrane perméable aux ions de l'électrolyte et avec une distribution homogène de charges structurales (Eq. (10)), pour ensuite considérer des effets moléculaires liés aux ions [72–75]. La correction du modèle PB proposée par Chanda et Das [74], prend en compte l'effet du volume effectif des ions (seul) pour un électrolyte symétrique et fournit une expression similaire à l'équation de Poisson-Fermi (équation (6) pour une surface *dure* chargée),

$$\begin{cases} \nabla^2 \bar{\psi} = \frac{\sinh(\bar{\psi})}{(1-2\nu+2\nu \cosh(\bar{\psi}))} - \frac{1}{K_\lambda^2} & \text{si } x < \delta \quad \text{(a)} \\ \nabla^2 \bar{\psi} = \frac{\sinh(\bar{\psi})}{(1-2\nu+2\nu \cosh(\bar{\psi}))} & \text{si } x > \delta \quad \text{(b)} \end{cases} \quad (14)$$

où $\bar{\psi} = ze\psi / (k_B T)$, $\nabla^2 \bar{\psi} = ze(\nabla^2 \psi) / (k_B T \kappa^2)$ et $K_\lambda = \kappa \sqrt{\varepsilon k_B T / (|\rho_0| ez)}$. ν est le facteur stérique, défini par $\nu = a^3 c^\infty$, qui représente la proportion du volume de la solution bulk occupé par les anions et les cations de volume effectif a^3 (cf. §1.2) [74]. La formulation PB de Chanda et Das prédit notamment que l'augmentation de ν conduit à une réduction de la concentration en co-ions et contre-ions accumulés dans la couche molle (homogène) [74] (cf. Chapitre 3). L'effet de la taille des ions produit ainsi une diminution de l'écrantage (la neutralisation) des charges structurales par les ions de l'électrolyte et résulte en une augmentation de l'amplitude de la distribution de potentiel électrostatique à l'interface molle [74]. Dans la même étude, Chanda et Das établissent alors l'expression du potentiel de Donnan dans une couche polyélectrolyte homogènement chargée (Eq. (10a) pour $\Delta\bar{\psi} = 0$),

$$\begin{cases} \bar{\psi}_D = \ln \left[\frac{(1-2\nu) + \sqrt{(1-2\nu)^2 + (K_\lambda^2 - 4\nu^2)}}{(K_\lambda^2 - 2\nu)} \right] & \text{si } \rho_0 \geq 0 \quad \text{(a)} \\ \bar{\psi}_D = \ln \left[\frac{-(1-2\nu) + \sqrt{(1-2\nu)^2 + (K_\lambda^2 - 4\nu^2)}}{(K_\lambda^2 - 2\nu)} \right] & \text{si } \rho_0 \leq 0 \quad \text{(b)} \end{cases} \quad (15)$$

où $\bar{\psi}_D$ est le potentiel de Donnan adimensionné de la couche polyélectrolyte, défini par $\bar{\psi}_D = ze\psi_D / (k_B T)$. L'expression (15) explicite le fait que l'amplitude du potentiel de Donnan ne peut qu'augmenter avec l'augmentation de ν , indépendamment du signe des charges structurales [74] (les implications additionnelles de ce résultat (Eq. (15)) sont discutées dans les Chapitres 3 et 4). Dans la continuité, d'autres travaux proposent des modèles PB corrigés avec la prise en compte des effets des tailles différenciés des ions *et* du décrément diélectrique, selon une formulation proche de celle présentée pour les surfaces *dures* chargées (Eq. (8)) [72,73]. En accord avec l'expérimentation (mesures électrocinétiques de particules molles, cf. §3), ces nouveaux formalismes PB montrent que la taille des ions et la polarisation des molécules du solvant par les ions provoquent une diminution de la permittivité diélectrique et de la densité d'ions accumulés à l'interface molle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte et pour des densités de charges structurales plus importantes [72,73].

L'ensemble des représentations PB décrites précédemment, considèrent des membranes molles avec des propriétés (ex. distribution de charges structurales) homogènes. Or, plusieurs travaux historiques s'intéressant aux propriétés électrostatiques de couches polyélectrolytes suggèrent une répartition hétérogène de leur groupements chargés [59–62]. Suivant ces observations, Ohshima et Kondo [76] proposent une représentation de l'hétérogénéité de la distribution des charges structurales provenant de la dissociation de groupements fonctionnels d'une couche polyélectrolyte. Ils considèrent une membrane molle possédant une distribution *homogène* de groupements fonctionnels AH qui acquièrent une charge au contact d'un électrolyte (avec la présence de groupements acido/basiques) selon la réaction de dissociation $AH = A^- + H^+$. Ensuite, ils décrivent la distribution des protons à cette interface molle de la même manière que les (cat)ions selon la représentation de Poisson-Boltzmann [76]. En conséquence, Ohshima et Kondo mettent en évidence que cette distribution des protons génère une dissociation spatialement hétérogène des groupements fonctionnels qui composent la couche polyélectrolyte. La distribution spatiale des charges 'fixes' (par opposition aux ions considérés comme des charges mobiles) $\rho_{\text{fix}}(x)$ qui en résulte, dépend alors de la position x à l'interface molle [76],

$$\rho_{\text{fix}}(x) = \frac{eN}{1 + \frac{n_H}{K_{\text{eq}}} e^{\left(\frac{-e\psi(x)}{k_B T}\right)}} \quad (16)$$

où N (m^{-3}) est la densité de groupements fonctionnels (composant la couche polyélectrolyte) pouvant être dissociés. n_H (m^{-3}) est la densité bulk de proton H^+ . K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction acido/basique précitée, i.e. la constante d'acidité de AH/A^- [76]. Ainsi, la relation (16) décrit la concentration en charge structurale à la position x en fonction de la réactivité des groupements fonctionnels de la couche polyélectrolyte et de la distribution des protons à l'interface molle (terme $n_H \exp(-e\psi(x)/k_B T)$). Dans la formulation PB pour une couche molle homogène (Eq. (10)), $\rho_{\text{fix}}(x)$ (Eq. (16)) remplace alors simplement le terme ρ_0 (caractérisant une distribution homogène de charges structurales)[76].

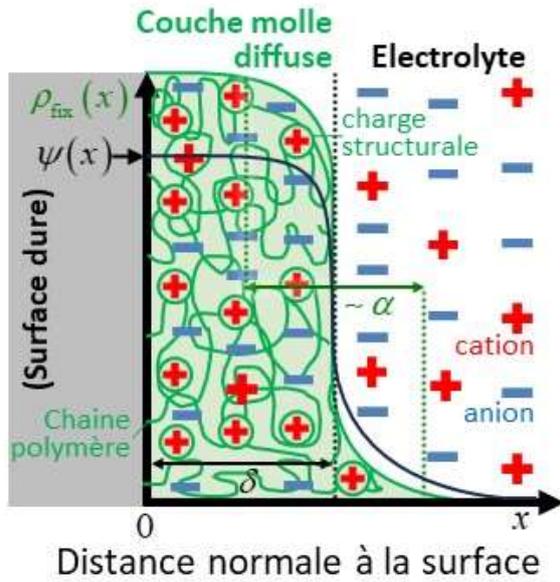


Figure 3. Représentation unidimensionnelle de la double couche électrique d'une interface molle plane diffuse [64]. On considère une couche polyélectrolyte cationique d'épaisseur δ (m), recouvrant une surface *dure* (impermeable aux ions) non chargée, en contact avec un électrolyte. Les charges structurales à l'interface molle ont une distribution $\rho_{\text{fix}}(x)$ (C m^{-3}), définie par l'équation (18). Le paramètre α caractérise la longueur de diffusion spatiale de la couche polyélectrolyte (Eq. (18)). Le schéma représente également la distribution de potentiel électrostatique $\psi(x)$ à l'interface molle diffuse.

A partir des bases du formalisme PB d'Ohshima (Eq. (10)), Duval et ses collaborateurs [77–80] introduisent l'effet de la *diffusivité* d'une couche polyélectrolyte sur sa double couche électrique. La *diffusivité* d'une couche molle désigne la variation (hétérogénéité) spatiale de la densité de matériaux d'une couche polyélectrolyte dont on estime qu'elle devient progressivement moins dense aux abords de l'interface avec la solution (**Figure 3**). Duval et al. considèrent alors une relation linéaire entre l'hétérogénéité de la distribution de charges structurales et la diffusivité des composants de la couche polyélectrolyte [77–80]. Ainsi, en se basant sur une représentation d'une couche molle (diffuse) polymérique, l'hétérogénéité de la distribution de charges structurales à une interface molle est alors représentée par (en relation avec la diffusivité de l'interface molle)[79]

$$f(x) = \frac{\omega}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{x - \delta}{\alpha}\right) \right] \quad (17)$$

où δ est l'épaisseur de la couche polyélectrolyte dans la représentation 1D d'une interface molle adoptée dans cette section (**Figures 2 et 3**). α (m) caractérise la distance de décroissance de la distribution de charges structurales suivant des positions x croissantes (**Figure 3**). Le ratio α / δ caractérise la diffusivité d'une couche polyélectrolyte par rapport à son épaisseur [79,80]. Ainsi, pour $\alpha / \delta \rightarrow 0$, on considère que la couche polyélectrolyte est homogène. Le paramètre ω représente la fraction volumique de polymères dans le milieu, et est déterminé tel que la quantité totale de charges structurales ne varie pas avec la diffusivité de la couche molle (α / δ). Dans la formulation PB (Eq. (10)), l'expression de la distribution de charges fixes devient alors $\rho_{\text{fix}}(x) = \rho_0 f(x)$ où ρ_0 (C m^{-3}) correspond à la concentration de charges structurales dans la couche polyélectrolyte pour $\alpha / \delta \rightarrow 0$.

Ainsi, en remplaçant ρ_0 par $\rho_{\text{fix}}(x)$ dans l'équation (10), on obtient l'équation qui gouverne la distribution de potentiel dans et à l'extérieur de la couche molle,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i) e \psi}{k_B T}} - \frac{\rho_{\text{fix}}(x)}{\varepsilon} \quad (18)$$

avec $\rho_{\text{fix}}(x) \rightarrow 0$ pour $x \gg \delta$ et $\rho_{\text{fix}}(x) \rightarrow \rho_0$ pour $x \ll \delta$ (si l'épaisseur de la couche molle le permet, Eq. (17)). Pour $\alpha / \delta \rightarrow 0$ (Eq. (17)), la formulation PB (18) devient équivalente à l'équation (10), pour des interfaces molles homogènes. L'augmentation de la diffusivité d'une interface molle (α / δ) augmente la distance de variation de la distribution du potentiel autour de l'interface couche/solution (cf. Chapitre 3). Ainsi, le paramètre α / δ permet de rendre compte de l'effet de la diffusivité (Eq. (17)) dans le comportement de la DCE d'interface molle diffuse analysée expérimentalement (ex. par des méthodes électrocinétiques, cf. §3), et en particulier pour des électrolytes peu denses [79–81].

Par la suite, pour affiner la représentation de la DCE d'une couche polyélectrolyte diffuse Duval et ses collaborateurs proposent une formulation PB reprenant les deux considérations précédentes, i.e. la dissociation hétérogène des groupements fonctionnels supportant les charges structurales et la diffusivité de la membrane [81],

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i (\pm z_i) e c_i^\infty e^{-\frac{(\pm z_i) e \psi}{k_B T}} - \frac{\rho_0}{\varepsilon} f(x) g(\text{pH}, \psi(x)) \quad (19)$$

$f(x)$ est défini par l'équation (17) et le facteur $g(\text{pH}, \psi(x))$ est défini par une expression similaire à la relation (16) : $g(\text{pH}, \psi(x)) = 1 / [1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}} \exp(-e\psi(x)/(k_B T))]$. Le potentiel électrostatique gouverné par l'équation (19) dépend donc de l'hétérogénéité de la distribution des charges structurales liée à la diffusivité de l'organisation des composants de la couche polyélectrolyte et de la dissociation des groupements fonctionnels supportant les charges 'fixes'. Par ailleurs, la formulation PB (19) peut être encore étoffée en considérant des couches molles multiples (de composition différente) à l'interface d'une particule (i.e. par l'ajout de termes de charges fixes), ex. pour représenter des particules de type dendrimère [82,83]. Les implications de la relation (19) dans l'interprétation des mesures expérimentales des propriétés électrostatiques des particules sont discutées dans la section §3. En revanche, ces formulations PB de l'hétérogénéité d'une interface molle (Eqs. (16-19)) négligent d'autres effets moléculaires liés aux ions, notamment les effets de tailles des ions (cf. Eq. (14)).

L'ensemble des formulations PB des travaux précités (pour les interfaces molles, Eqs. (10-19)) ont toutes en commun de négliger les interactions des charges structurales entre elles, avec les ions de l'électrolyte et les molécules du solvant. La prise en compte d'effets de corrélations entre une couche

polyélectrolyte et les éléments de l'électrolyte peut s'avérer très complexe, car elle suppose de considérer des interactions spécifiques selon la nature des composants du matériau mou [53], ex. pour des phénomènes de condensation ionique [42] ou d'absorption d'ions [84]. Comme évoqué précédemment, les corrélations entre les polyions (charges structurales d'une couche polyélectrolyte) et les ions peuvent notamment générer des variations de la structure d'une couche polyélectrolyte (ex. gonflement ou contraction) en fonction des propriétés du milieu (pH, salinité) et du matériau mou [55–58]. Néanmoins, la formulation de l'hétérogénéité des interfaces molles proposée par Duval et al. (Eqs. (18) et (19)) peut être corrélée avec les effets des interactions entre groupements chargés des couches polyélectrolytes [81]. Par exemple, l'augmentation du facteur α / δ (i.e. augmentation de la diffusivité de l'interface molle) peut permettre de prendre en compte l'effet du gonflement de la couche polyélectrolyte dû aux répulsions entre groupements chargés, sur la distribution du potentiel (cf. Chapitre 3).

Au vu des informations précédentes, la formulation champ moyen de Poisson-Boltzmann de la double couche électrique pour les interfaces molles souffre de limitations déjà corrigées pour le cas des interfaces dures. Cependant, la description de la DCE des interfaces molles implique des considérations supplémentaires à propos de la distribution 3D de charges structurales et ses corrélations avec les éléments de l'électrolyte (ex. dissociation hétérogène des groupements liée à la distribution des protons, cf. Eq. (16)). Par conséquent, la prise en compte des effets moléculaires liés aux ions et de l'hétérogénéité des interfaces molles s'avère être déterminante pour comprendre l'électrostatique des particules molles (cf. Chapitre 2, 3, 4 et 5).

2. Représentation des interactions colloïdales : théorie de DLVO

La théorie établie par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) décrit les interactions entre colloïdes lyophobes (particules en suspension ayant peu d'affinités avec le milieu dispersif) dominées par des forces de type London-van der Waals et des forces d'origines électrostatiques [85]. La théorie DLVO se base sur les travaux de Hamaker [86] qui évalue la force d'adhésion entre deux particules (sphériques) en considérant l'intégrale des interactions de type London-van der Waals entre atomes constituant les deux corps (solide) en suspension dans un liquide. Cette attraction se *superpose* avec les forces électrostatiques entre particules résultant de l'interaction entre leurs doubles couches électriques [28]. Les interactions électrostatiques sont alors considérées comme étant de nature répulsive [87] et jouent donc un rôle déterminant dans la stabilité d'une suspension colloïdale, en s'opposant aux interactions attractives de type London-van der Waals [85].

Dans la théorie DLVO [85], les deux composantes de l'énergie d'interaction sont évaluées pour des objets (ex. plaques, particules sphériques) dans des situations d'équilibre, i.e. en négligeant les aspects

dynamiques (ex. réorganisation des DCE [13]). Dans le cas de suspensions colloïdales, on considère des particules sphériques avec des propriétés de surface homogènes soumises au mouvement brownien (agitation thermique) [85]. Pour déterminer l'énergie électrostatique d'interaction entre deux particules en suspension, on s'intéresse alors à la couche diffuse de leur DCE telle que représentée par le modèle de Gouy-Chapman [2,3] (**Figure 1**). La superposition des couches diffuses de contre-ions (couche de Gouy-Chapman, cf. **§1.1**) des deux particules (i.e. interaction entre les DCE respectives des deux particules) génère une pression disjointe à l'origine des interactions électrostatiques entre les deux surfaces chargées [87]. Ainsi, l'épaisseur de la couche diffuse d'ions de chaque particules (à ne pas confondre avec la notion de *diffusivité* introduite précédemment pour les couches molles) caractérisée par la longueur de Debye [4] – noté κ^{-1} (m) – conditionne la distance de séparation entre surface chargées (i.e. entre particules) pour laquelle les interactions électrostatiques se produisent : κ^{-1} caractérise la portée des interactions électrostatiques [87]. En première approche, les particules colloïdales sont le plus souvent assimilées à des sphères dont l'épaisseur de leur DCE est largement inférieure à leur rayon [28,85,87]. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction (électrostatique) entre deux particules sphériques peut alors être approximée à celle entre deux surfaces planes [85].

Entre deux surfaces planes de charge similaire et dans un électrolyte symétrique, l'énergie d'interaction électrostatique par unité de surface s'exprime de façon usuelle [13]

$$V_R(h) = \varepsilon \zeta^2 \kappa \left(1 - \tanh\left(\frac{\kappa h}{2}\right) \right) \quad (20)$$

où ε ($\text{CV}^{-1} \text{m}^{-1}$) est la permittivité diélectrique du milieu et h (m) est la distance entre les deux surfaces planes chargées (\tanh est la fonction tangente hyperbolique). Suivant une représentation commune (cf. ex. [88]), la relation (20) se base sur la représentation de Stern [9] de la DCE des surfaces chargées : une couche de Stern à proximité de la surface chargée, adjointe d'une couche de Gouy-Chapman (cf. **§1.1**). Subséquemment, ζ (V) correspond au potentiel 'apparent' de la surface chargée (cf. **§1.1**). La fonction hyperbolique d'argument κh (Eq. (20)), est liée à la distribution de potentiel résultant de la superposition des couches diffuses (des DCE) des deux surfaces chargées séparées de h [87]. Cette représentation simplifiée (Eq. (20)) montre que pour une distance h donnée, l'augmentation de l'écrantage des charges structurales des deux surfaces – i.e. l'augmentation de κ et la diminution de ζ (cf. **§1.1**) – génère une diminution de l'amplitude de l'énergie d'interaction électrostatique. En suivant la théorie DLVO, la contribution énergétique électrostatique (Eq. (20)) se superpose alors avec celle des interactions de London-van der Waals (entre plans),

$$V_A(h) = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (21)$$

où A (J) est la constante de Hamaker caractérisant la matière en interaction [86]. Pour tout h donné, (Eq. (21)) $V_A(h) \leq 0$ signifiant la nature attractive des interactions de London-van der Waals. L'énergie surfacique totale d'interaction $V_T(h)$ (J m⁻²) entre éléments deux surfaces planes s'exprime alors simplement $V_T(h) = V_A(h) + V_R(h)$.

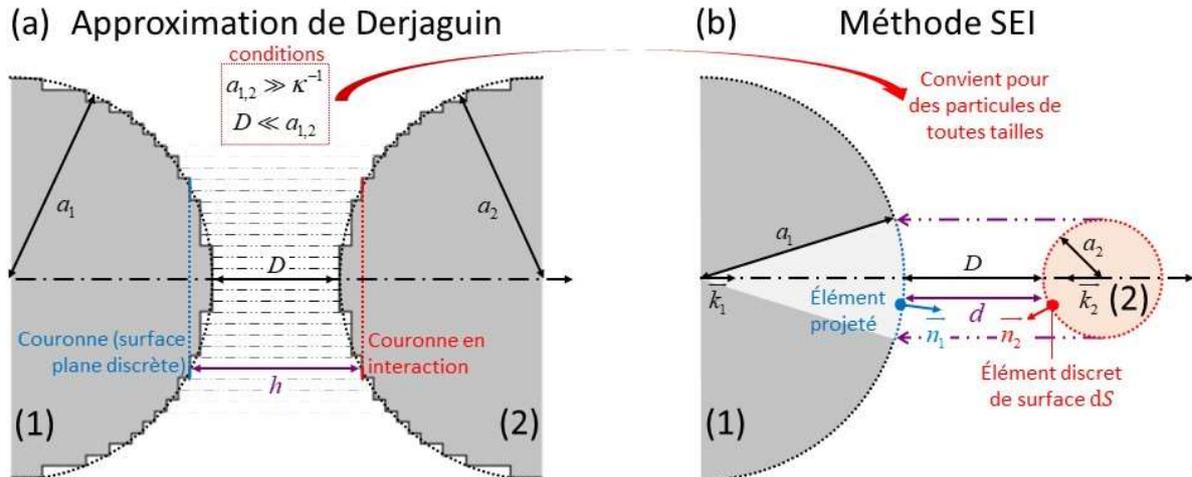


Figure 4. Evaluation de l'énergie d'interaction (électrostatique) entre particules sphériques (1) et (2) de rayons respectifs a_1 et a_2 et espacées d'une distance D (sur l'axe de centre à centre indiqué), selon (a) l'approximation de Derjaguin et selon (b) la méthode SEI. (a) La méthode de Derjaguin consiste à calculer l'intégrale de l'énergie d'interaction entre surfaces planes discrètes (couronnes) décrivant la surface des deux particules et séparées d'une distance h (m) [89]. (b) La méthode SEI consiste à calculer l'intégrale de l'énergie d'interaction entre éléments discrets des surfaces des deux particules, en prenant en compte la courbure du champ entre chaque élément correspondant [90]. Chaque élément de la surface (dS) de la particule (2) (rouge) est associé à un élément projeté selon la direction de centre à centre, sur la surface de la particule (1) (bleu). La méthode SEI considère la composante normale des interactions en chaque élément de surface distant de d (m). \vec{n}_2 et \vec{n}_1 correspondent aux vecteurs normaux d'un élément de surface de la particule (2) et son projeté sur la particule (1) selon la direction de centre à centre indiquée par les vecteurs opposés \vec{k}_1 (de (1) à (2)) et \vec{k}_2 (de (2) à (1)). Cf. détails dans le texte.

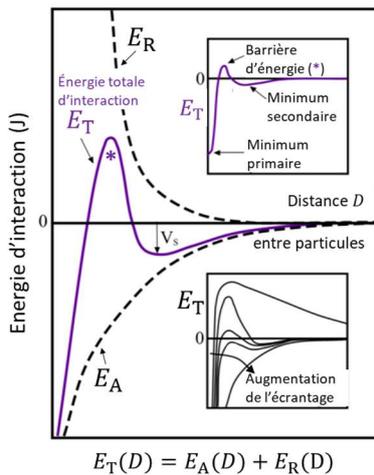
Sur les bases de la théorie DLVO [85], la méthode développée par Derjaguin permet d'évaluer l'énergie d'interaction entre deux particules sphériques 'larges' à partir de l'expression de l'énergie d'interactions entre plans $V_T(r)$ [89]. On considère deux particules (1) e (2) avec des rayons respectifs rayon a_1 (m) et a_2 (m) et dont les surfaces sont séparées d'une distance D (m) selon l'axe de centre à centre (Figure 4a). Dans le cas où $a_{1,2} \gg \kappa^{-1}$, le gradient (variation) de l'énergie d'interaction (électrostatique) suivant la courbure de la surface des deux particules est considéré comme 'faible'. En conséquence, selon la représentation de Derjaguin [89], la surface incurvée des deux particules en interaction peut être discrétisée (découpée) en couronnes concentriques planes, parallèles les unes

aux autres, et de largeur infinitésimale (**Figure 4a**). Ainsi, l'énergie d'interaction totale $E_T(D)$ (J) correspond à l'intégrale de l'énergie interaction entre couronnes (surfaces planes) décrivant la courbure des deux particules,

$$E_T(D) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_D^\infty V_T(h) dh \quad (22)$$

Cette approximation (Eq. (22)) est valable pour des particules dont les dimensions vérifient $a_{1,2} \gg \kappa^{-1}$ et pour $D \ll a_{1,2}$ [12]. Dans ces conditions, en considérant séparément les contributions des interactions électrostatiques $E_R(D)$ et de London-van der Waals $E_A(D)$ (i.e. dans l'équation (21) pour $V_T = V_R$ et pour $V_T = V_A$, respectivement), celles-ci génèrent respectivement une énergie répulsive (positive) et attractive (négative), respectivement, dont l'amplitude augmente avec la diminution de D (**Figure 5**). En superposant ces deux contributions ($E_T = E_A + E_R$) et pour une faible amplitude de la distribution de potentiel (caractérisée par le potentiel- ζ , Eq. (19)), E_A prédomine et le système colloïdal correspondant va s'agréger du fait du mouvement brownien caractérisé par la quantité d'énergie $k_B T$ [85]. A l'inverse pour un potentiel de la double couche électrique plus important, E_R domine pour des distances intermédiaires D de l'ordre de κ^{-1} . La *barrière d'énergie* qui en résulte (maxima de $E_T(D)$) peut alors empêcher l'agrégation des particules : typiquement si $E_T(D) > k_B T$, pour une distance $D > \kappa^{-1}$ [85]. Cependant, il est intéressant de noter que pour $D < \kappa^{-1}$, la formulation de l'énergie d'interaction électrostatique suivant l'approximation de Derjaguin présentée ici (les équations (20) et (22) combinées, avec $V_T = V_R$) peut conduire à une inversion du signe de $E_R(D)$ qui devient attractive (négative) et diverge vers *l'infini* pour $D \rightarrow 0$, indépendamment des valeurs de $a_{1,2}$ [91]. Ces prédictions sans raison physique apparente résultent formellement du recouvrement (à partir de valeurs de D suffisamment faibles) des couches de Stern des surfaces chargées en interaction (modèle commun adopté pour représenter la DCE, Eq. (20)), i.e. la réorganisation des ions en surface n'est pas prise en compte [12,13].

Pour des valeurs de rayons particuliers s'approchant de κ^{-1} , des comparaisons avec des méthodes plus directes de calcul de l'énergie d'interaction totale entre deux particules sphériques montrent que l'approximation de Derjaguin (Eq. (22)) conduit à une surestimation de $|E_T(D)|$ par rapport aux résultats de ces modèles plus 'exactes' [90,91]. Cette limitation majeure de l'approximation de Derjaguin provient du fait que la courbure des deux surfaces en interaction ne soit pas prise en compte [90,91].



Interactions entre particules sphériques selon la théorie DLVO		Énergie des particules en solution
Interaction attractive	Interaction répulsive	Agitation thermique
London-van der Waals	Interaction électrostatique entre DCE	Enthalpie libre
$E_A(D) \propto \frac{A}{D}$ A constante de Hamaker → Composition des particules	$E_R(D) \propto e^{-\kappa D}$ κ^{-1} longueur de Debye → Epaisseur de la DCE	$G \propto k_B T$ k constante de Boltzmann T température

→ Agrégation si l'énergie d'agitation thermique des particules en solution excède la barrière d'énergie (*)

Figure 5. Selon la théorie DLVO [85], les interactions entre deux colloïdes en suspension dans un électrolyte sont dominées par les forces de types London-van der Waals (attractives) et électrostatiques. L'énergie des interactions de London-van der Waals entre deux particules sphériques $E_A(D)$ (J) dépend de la composition atomique de chacun des deux objets (caractérisée par la constante de Hamaker) et varie selon l'inverse de la distance D entre les centres des deux particules [86]. L'énergie d'interaction électrostatique $E_R(D)$ (J) est générée par l'interaction entre les doubles couches électriques (DCE) des deux particules, i.e. elle dépend de la distribution de potentiel entre les deux surfaces chargées [87]. Selon la représentation de Debye-Hückel [4] et pour des électrolytes peu denses, la distribution de potentiel électrostatique varie de façon exponentielle avec la distance par rapport à la surface chargée et de κ caractérisant l'écrantage des charges structurales (cf. §1.1, Eq.(5)) [87]. A longue distance, l'énergie d'interaction totale entre les particules $E_T(D)$ (courbe violette) est dominée par l'attraction générée par les interactions de London-van der Waals. Puis, en s'approchant, en fonction de l'amplitude du potentiel aux deux surfaces chargées, la tendance s'inverse et l'énergie électrostatique répulsive devient alors prédominante. L'intervalle de valeur de distances de séparation entre les particules pour lequel l'énergie répulsive électrostatique prédomine forme une 'barrière d'énergie' que les deux particules doivent franchir (sous l'effet de l'agitation thermique) pour que le contact puisse se faire : agrégation [85].

Pour corriger les limitations de l'approximation de Derjaguin, Bhattacharjee et Elimelech proposent une méthode de calcul de l'énergie totale d'interaction qui prend en compte la courbure des surfaces [90]. Sur les bases de la théorie DLVO, on considère deux particules sphériques (1) et (2) aux propriétés de surface homogènes, avec des rayons respectifs a_1 (m) et a_2 (m) vérifiant $a_1 \geq a_2$, et dont la DCE est représentée selon un modèle de Poisson-Boltzmann (Gouy-Chapman). La méthode pour évaluer $E_T(D)$ proposée par Bhattacharjee et Elimelech, consiste à calculer l'intégrale de l'énergie d'interaction entre l'ensemble des *éléments de surface* – surface orientée avec une aire infinitésimale – de la particule (1) et une surface projetée sur la particule (2) (la surface la moins incurvée, pour $a_2 \leq a_1$) : la méthode d'Intégration des Eléments de Surface (SEI) [90] (**Figure 4b**). Formellement, la méthode SEI détermine l'énergie d'interaction entre éléments de surface des deux particules en utilisant (de même que pour la méthode de Derjaguin) les expressions des énergies surfaciques des

composantes des interactions (Eqs. (20) et (21)). La méthode SEI considère la composante normale des interactions en chaque élément de surface des particules [90]. Cependant, à la différence de l'approximation de Derjaguin, le formalisme de méthode SEI prend en compte l'orientation relative de chacun des éléments de surface en interaction dans le calcul de l'énergie d'interaction totale,

$$E_T(D) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{n}_2 \cdot \vec{k}_2) (\vec{n}_1 \cdot \vec{k}_1) V_T(d) dS \quad (23)$$

où \vec{n}_2 et \vec{n}_1 sont les vecteurs normaux d'un élément de surface de la particule (2) et sa projection sur la particule (1) selon la direction de centre à centre indiquée par les vecteurs unitaires opposés \vec{k}_1 (de (1) à (2)) et \vec{k}_2 (de (2) à (1)) (**Figure 4b**). dS est l'aire infinitésimale de l'élément de la particule (2) défini par $dS = a_2^2 \sin(\theta_2) d\theta_2 d\varphi_2$, dans un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) . Chaque élément de surface de (2) est distant de d (m) et de son projeté sur (1); d dépend également des coordonnées radiales de chaque élément de surface de (2) et son projeté sur (1). Nous invitons le lecteur à se référer au Chapitre 5 pour plus de détails sur les développements analytiques de la méthode SEI appliquée dans le cas d'interaction entre deux particules sphériques.

Dans les cas d'interactions entre surfaces incurvées, la méthode SEI fournit une estimation plus rigoureuse de $E_T(D)$ (Eq. (23)) que l'approximation de Derjaguin (Eq. (22)), et permet d'obtenir des résultats plus proches de ceux obtenus par des méthodes d'évaluations plus directes (et plus lourdes au sens calculatoire) de l'énergie totale d'interaction [90]. La représentation des interactions selon de la méthode SEI (interaction entre une surface et sa projection sur l'objet en interaction) offre également une grande flexibilité au niveau de son formalisme qui peut être adapté aux cas d'interactions entre surfaces irrégulières (présentant des rugosités) [92,93]. En outre, pour le cas d'interaction impliquant des nano-colloïdes (a_1 ou a_2 de l'ordre de quelques κ^{-1}), la méthode SEI peut aussi être appliquée pour évaluer l'énergie des interactions en utilisant le formalisme adapté des composantes des énergies surfaciques d'interaction (ex. en adoptant une représentation PB sphérique de la DCE) [90].

En dehors des problématiques liées à son formalisme (approximation de Derjaguin, méthode SEI), la théorie DLVO offre une représentation basique des interactions colloïdales qui permet de comprendre (au premier ordre) le comportement de suspensions réelles (cf. ex. revue [94]). Cependant, de nombreux aspects physiques de systèmes réels ne sont pas pris en compte dans la DLVO, alors qu'ils peuvent jouer un rôle déterminant (voire prédominant) vis-à-vis des interactions de type London-van der Waals et électrostatiques [12,95]. Par exemple, l'affinité de particules avec le milieu moléculaire peut notamment générer des interactions particulières importantes, e.g. l'hydrophobie de surface de colloïdes dans un milieu aqueux peut générer une attraction entre ces

particules, causant l'agrégation de la suspension colloïdale (cf. ex. [96]). Enfin, pour des particules recouvertes d'une couche polyélectrolyte type polymère (cf. §1.3), lorsque leurs surfaces se rapprochent, des effets stériques entre les chaînes polymériques peuvent générer une répulsion entre particules [82]. Dans les cas où ces interactions non-DLVO se superposent physiquement avec les interactions de type London-van der Waals et électrostatiques entre particules, ces contributions additionnelles peuvent être prises en compte dans le formalisme de la méthode SEI (somme des contributions).

3. Analyses expérimentales des propriétés électrostatiques interfaciales

3.1. Méthodes électrocinétiques pour les systèmes colloïdaux

3.1.1. Notions générales

Les phénomènes électrocinétiques sont caractérisés par le mouvement tangentiel d'un fluide (ionique) par rapport à une surface chargée adjacente [13]. Ces phénomènes sont donc influencés par les propriétés électriques de l'interface d'un objet (ex. plaque, particule) avec la solution, i.e. la double couche électrique (DCE) [97]. Il existe de nombreuses approches expérimentales se basant sur ce principe pour pouvoir accéder aux propriétés de l'interface de ces objets avec le milieu (ex. viscosité, permittivité) et en particulier leur charge (en surface) [13]. Ces propriétés influent sur l'écoulement tangentiel du fluide et le comportement des éléments le constituant (ex. des ions) aux abords de surfaces chargées.

De façon simplifiée, on peut distinguer deux types d'approches expérimentales s'appuyant sur les phénomènes électrocinétiques pour mesurer les propriétés interfaciales d'objets. Un premier type d'approches s'intéresse au mouvement d'un fluide ionique au contact de l'objet étudié qui lui, est immobilisé. Par exemple, les techniques d'*électro-osmose* consistent à mettre en mouvement un électrolyte par l'application d'un champ électrostatique – générant une force électromotrice sur le 'nuage' de (contre-)ions (phase du fluide électriquement chargée) des DCE (**Figure 6**) –, à travers une cellule de mesure comportant la surface chargée à analyser, ex. un ensemble de particules immobilisées, un bouchon poreux, un capillaire ou encore une membrane [98]. On s'intéresse alors au champ des vitesses du fluide ionique dans la cellule de mesure, qui est caractérisé par la vitesse électroosmotique (notée v_{eo} ($m s^{-1}$), **Figure 6**) mesurée dans la phase du fluide où l'écoulement est uniforme ('hors' des DCE des surfaces chargées). On peut également citer les techniques de *Potentiel* ou de *Courant d'écoulement* qui consistent à mettre le fluide en mouvement par une contrainte mécanique (différence de pression), pour ensuite mesurer la différence de potentiel (notée U_{str} (V), **Figure 6**) ou le courant électrique (noté I_{str} (A), **Figure 6**) résultant du déplacement des ions dans la cellule de mesure comportant les objets immobilisés à analyser [98]. Un second type d'approches

expérimentales s'intéresse au mouvement des objets (particules) dans un électrolyte sous l'effet d'un champ électrique, centrifuge ou gravitationnel (sédimentation) [13]. Pour étudier les propriétés de l'interface de colloïdes, on utilise communément les techniques d'électrophorèse qui consistent à mettre en mouvement les particules par l'application d'un champ électrique externe pour ensuite mesurer leur vitesse (électrophorétique) dans un électrolyte (notée v_e ($m s^{-1}$), **Figure 6**) [98]. Au final, l'interprétation des résultats des approches expérimentales précitées s'appuie souvent sur une représentation commune des propriétés électrostatiques interfaciales des objets étudiés : la théorie de Poisson-Boltzmann [13].

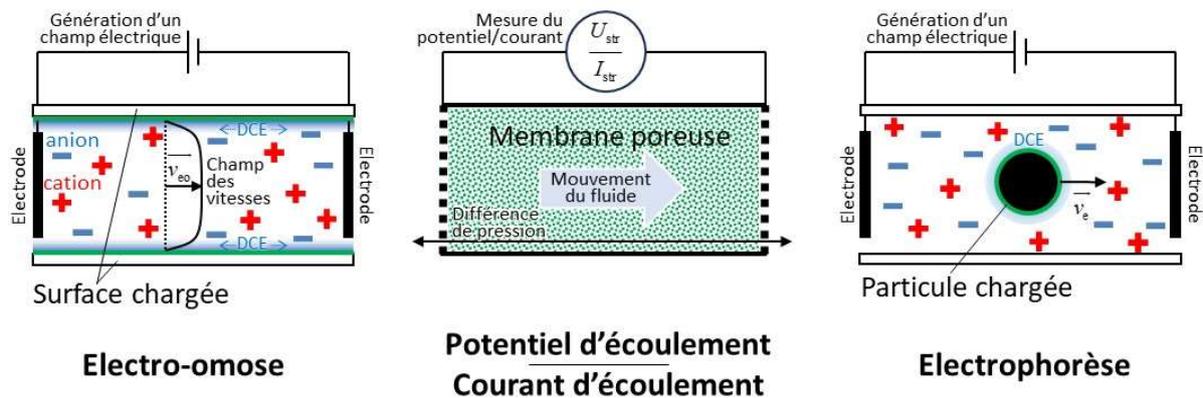


Figure 6. Schémas de principes d'exemple de techniques électrocinétiques (de gauche à droite) : mesure de la vitesse d'électroosmose v_{eo} entre surfaces chargées, mesure de la différence de potentiel U_{str} ou du courant d'écoulement I_{str} d'un électrolyte dans une membrane poreuse (chargée), mesure de la vitesse électrophorétique v_e d'une particule en suspension dans un électrolyte.

3.1.2. Représentation classique de l'électrophorèse de suspensions colloïdales

Historiquement, lors de l'électrophorèse d'une suspension colloïdale par l'application d'un champ électrostatique (**Figure 6**), on considère que chaque particule est entourée d'une (fine) couche de fluide stationnaire (par rapport à la particule) et d'une couche diffuse de (contre-)ions mobiles, le tout formant une couche de Stern adjointe d'une couche de Gouy-Chapman (représentation de Stern, cf. §1.1), respectivement : une DCE à l'équilibre autour des particules en mouvement (stationnaire) [99]. Le potentiel à la 'frontière' de la couche de fluide stationnaire avec la couche mobile – *plan de cisaillement* – correspond au potentiel- ζ de la couche de Stern : potentiel électrocinétique [99]. Par ailleurs, chaque particule est considérée comme une sphère rigide (non-conductrice) avec une distribution homogène de charges structurales surfaciques, isolée des autres particules en solution [99]. Dans ces conditions d'équilibre, la répartition des ions autour d'une particule en mouvement par électrophorèse est donc considérée comme étant symétrique par rapport au centre de la particule

[100]. Ainsi, le champ électrostatique externe appliqué à la DCE (chargée) d'une particule génère une force électromotrice entraînant le mouvement de l'ensemble (particule entourée de sa DCE) (**Figure 6**). Le mouvement de la particule est alors freiné par les frottements visqueux avec l'électrolyte. Selon la représentation classique [13,98], la vitesse électrophorétique d'une particule v_e (m s^{-1}), sous l'effet d'un champ électrostatique d'amplitude E (V m^{-1}) dans un électrolyte de viscosité homogène η (Pa s) et de permittivité diélectrique ε ($\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$), est donnée par la relation classique de Smoluchowski [101],

$$v_e = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} E \quad (24)$$

où ζ (V) représente le potentiel électrocinétique de la particule (cf. **§1.1**). Par la suite, on définit μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) la mobilité électrophorétique d'une particule par $\mu = v_e / E = \varepsilon \zeta / \eta$. Le signe de la mobilité indique alors le signe de la charge (apparente) de surface des particules. La valeur de la mobilité électrophorétique est liée à l'écrantage de la charge de surface des particules (cf. **§1.1**). L'augmentation de la concentration de l'électrolyte (i.e. augmentation de l'écrantage) entraîne une diminution de $|\zeta|$ et donc de $|\mu|$ (Eq. (24)) : à haute salinité $|\mu| \rightarrow 0$ (pour des particules dures) [10]. La relation (24) n'est (entre autres limitations) valable que pour des particules sphériques dont le rayon excède largement l'épaisseur de la DCE caractérisée par la longueur de Debye κ^{-1} (m) [100].

En outre, la représentation classique ne prend pas en compte le *déséquilibre* de la double couche électrique (ex. effet de polarisation) accompagnant la particule en mouvement par électrophorèse [102,103]. Par exemple, l'atmosphère de contre-ions (formant la DCE) peut être en 'retard' par rapport à la particule en mouvement (stationnaire), ce qui génère une force électrique (sur la particule) opposée à la force électromotrice (force de retardation, **Figure 7**). Plusieurs travaux proposent alors une formulation plus générale de la mobilité électrophorétique de particules dures, pouvant s'adapter à toutes les formes (tailles) de particules et en prenant en compte notamment les phénomènes précitées (cf. travaux de O'Brien and White [104]).

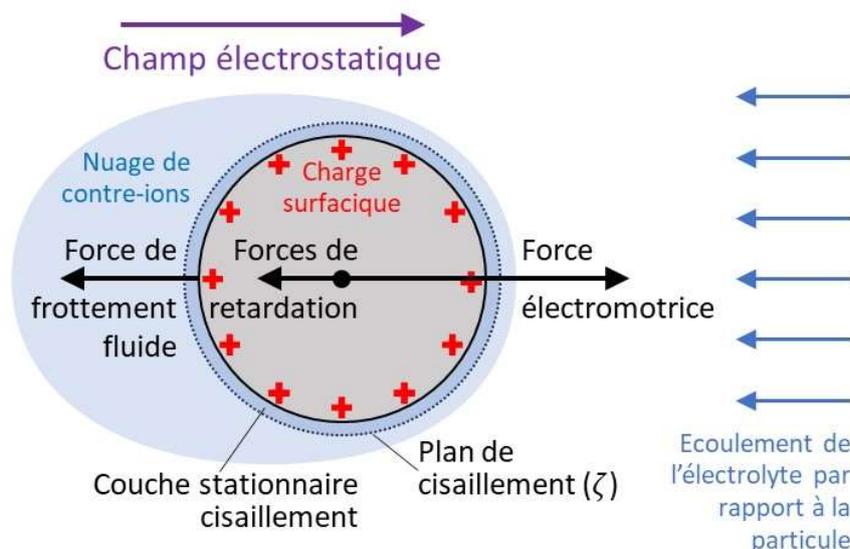


Figure 7. Forces appliquées durant l'électrophorèse d'une particule dure avec une charge de surface cationique [100]. La particule est mise en mouvement sous l'action d'une force électromotrice générée par un champ électrostatique externe appliqué dans le milieu électrolytique. Cette force est liée à la charge apparente en surface caractérisée par le potentiel ζ qui est localisé sur le plan de cisaillement (séparation entre la phase stationnaire et mobile du fluide). Le mouvement de la particule est freiné par les frictions du fluide avec la surface particulaire (force frottement du fluide). En outre, d'autres forces *retardations* peuvent s'opposer au mouvement de la particule. Par exemple, l'asymétrie du 'nuage' de contre-ions (couche diffuse de la DCE) autour de la particule en mouvement entraîne l'apparition d'un champ électrostatique local qui à son tour peut générer une force électrostatique (de relaxation) pouvant s'opposer au mouvement de la particule (une force de retardation) [104].

3.1.3. Electrophorèse de particules molles

La représentation classique de la mobilité électrophorétique de particules dures (imperméables aux ions) ne s'applique pas au cas des particules molles (perméables aux ions) [98]. En première approche, certains travaux (cf. ex. [105]) suggèrent que l'écart entre les prédictions du modèle classique (§3.1.2) et les résultats expérimentaux de mesures électrophorétiques sur des particules molles provient de la difficulté à localiser le plan de cisaillement en fonction de la charge de la particule (Figure 8). Cependant, des mesures électrocinétiques sur des particules recouvertes d'une couche polyélectrolyte montrent des écarts bien trop significatifs pour que la représentation basée sur la formule de Smoluchowski (utilisant de potentiel- ζ , Eq. (24)) reste valable : les valeurs de mobilités électrophorétiques des particules molles tendent vers un seuil non nul pour une concentration ionique importante, malgré l'effet supposé de l'écrantage des charges de surfaces (d'après l'équation (24) $\zeta \rightarrow 0$ donne $\mu \rightarrow 0$) [60–63]. S'appuyant sur ces observations [60–63], Ohshima et ses collaborateurs [67,68,76] attribuent cette spécificité des interfaces molles à la pénétration du flux

électroosmotique dans une portion périphérique de la couche polyélectrolyte (**Figure 7**). Subséquemment, ils considèrent la *mollesse hydrodynamique* – perméabilité au flux – d’une couche polyélectrolyte (en plus de la mollesse électrostatique, i.e. la perméabilité aux ions) caractérisée par le paramètre λ_0^{-1} (m) qui correspond à la profondeur de pénétration du flux électroosmotique dans la couche molle (homogène) [68]. A partir du formalisme PB décrit précédemment (cf. **§1.3**, Eq. (10)) et de considérations électrohydrodynamiques, Ohshima [67] développe alors une expression de la mobilité électrophorétique pour une particule molle (cf. **§1.3**, **Figure 2**) (et un électrolyte (1:1))

$$\mu = \frac{\rho_0}{\eta\lambda_0^2} + \frac{\varepsilon \psi_o \kappa_m^{-1} + \psi_D \lambda_0^{-1}}{\eta \kappa_m^{-1} + \lambda_0^{-1}} \quad (25)$$

ρ_0 (C m⁻³) est la concentration de charges structurales distribuées dans une couche polyélectrolyte homogène. ψ_D (V) est le potentiel de Donnan dans la couche polyélectrolyte, définie par l’équation (11). κ_m^{-1} (m), qui est défini par l’équation (13), caractérise la longueur de variation du potentiel électrostatique dans la couche molle aux abords de l’interface avec la couche/solution où le potentiel atteint la valeur ψ_o , définie par $\psi_o = \psi_D - (k_B T / e) \tanh(e\psi_D / (k_B T))$ (**Figure 2**) [65]. La pénétration du flux électroosmotique dans la couche polyélectrolyte sur une profondeur λ_0^{-1} , module les forces de friction entre les composants de la couche molle (ex. chaînes polymériques) et l’électrolyte s’écoulant à travers elle, par rapport à la situation de particules dures (**Figure 8**) : génération d’une force de trainée opposée à la force électromotrice (toutes deux appliquées à la particule) [65]. A haute salinité, l’écrantage des charges structurales implique que $\psi_D \rightarrow 0$ et $\psi_o \rightarrow 0$, et pour une particule avec une mollesse hydrodynamique non nulle ($\lambda_0^{-1} \neq 0$), μ tend alors vers la valeur (non nulle) $\rho_0 / \eta\lambda_0^2$ (Eq. (25)) [69]. Ce résultat traduit une situation d’équilibre (pour des électrolyte denses) entre la force de trainée (frictions dans la couche polyélectrolyte) et la force électromotrice générée par la présence de la distribution tridimensionnelle de charges structurales à l’interface de la particule perméable aux ions *et* au flux [69]. Dans le cas où une particule molle (perméable aux ions) est imperméable au flux ($\lambda_0^{-1} = 0$), le comportement électrophorétique de cette particule pour des électrolytes denses rejoint celui des particules dures, i.e. $\mu \rightarrow 0$ [69]. Ainsi, la mesure de la mobilité électrophorétique de particule molle à haute salinité permet d’accéder expérimentalement à une estimation à la densité de charges structurales à son interface et de sa perméabilité au flux (cf. Chapitre 2). En outre, la relation (25) est valable pour des particules molles avec un rayon très supérieur à κ_m^{-1} , dans des conditions où une phase de Donnan est installée dans la couche polyélectrolyte – i.e. $\delta\kappa_m \gg 1$ (cf. **§1.3**) – qui possède une perméabilité au flux hydrodynamique relativement faible – i.e. $\delta\lambda_0 \gg 1$ –, et dans le cas d’électrolytes denses (écrantage important) [68]. Dans les conditions où cette relation (Eq. (25)) n’est

pas valable, l'évaluation théorique μ requiert de résoudre un ensemble d'équations électrohydrodynamiques, ex. sans approximation sur la taille des particules (cf. ex. [106]).

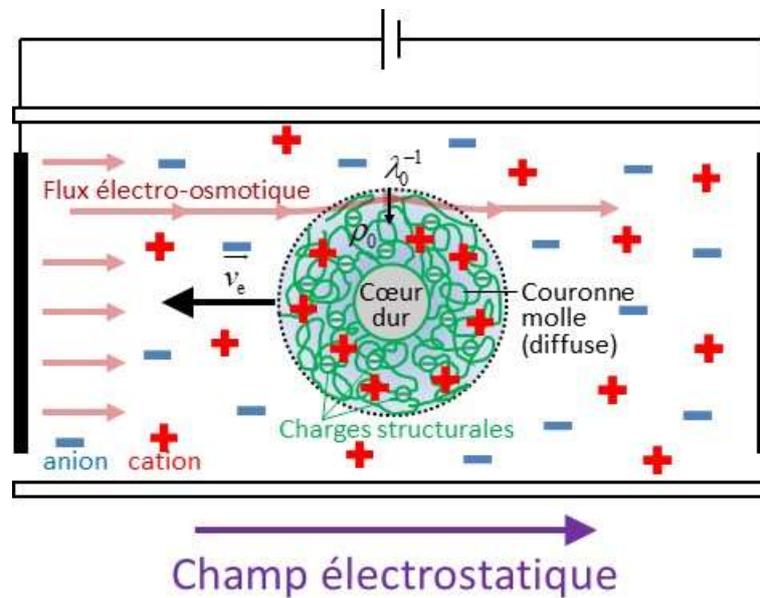


Figure 8. Schéma de l'électrophorèse d'une particule perméable aux ions *et* aux flux, avec une distribution tridimensionnelle de charges structurales anioniques dans une couronne enrobant un cœur dur (imperméable). ρ_0 ($C\ m^{-3}$) caractérise la concentration des charges structurales pour une couche molle (couronne) considérée homogène. λ_0^{-1} (m) caractérise la profondeur de pénétration du flux électro-osmotique dans la couronne (homogène) de la particule molle se déplaçant à une vitesse électrophorétique v_e ($m\ s^{-1}$).

Comme nous l'avons évoqué précédemment (§1.3), la représentation d'une interface molle (homogène) sur laquelle s'appuie Ohshima pour établir la formulation (25) ne prend pas en compte l'hétérogénéité de la distribution de charges structurales. A basse salinité et en fonction du pH, l'hétérogénéité de la distribution de charges structurales génère des écarts – (souvent) une surestimation de $|\mu|$ – entre les prédictions du modèle d'Ohshima (Eq. (25)) et les résultats expérimentaux [81]. Les limitations du modèle d'Ohshima sont notamment marquées dans l'analyse du comportement électrophorétique de particules molles présentant des structures complexes telles que les acides humiques (structure diffuse 'entièrement' perméable aux ions) [107] ou des bactéries arborant des fibrilles (couche molle diffuse composée de chaînes polymériques) [108]. Le formalisme développé par Duval et ses collaborateurs [78,80,81,109] permet de considérer l'effet de l'hétérogénéité des couches polyélectrolytes dans l'interprétation des résultats de mesures de la mobilité électrophorétique de particules molles. Cette détermination de μ se base sur une représentation PB de la DCE d'une interface molle à l'équilibre (cf. Eq. (19)), avec notamment, la prise en compte de la diffusivité des couches polyélectrolytes (cf. Eq. (17)), de l'hétérogénéité de la

dissociation des groupements porteurs des charges structurales (cf. Eq. (16)) et (si nécessaire) de la présence de couches molles multiples [82], sur les phénomènes électrocinétiques concernant les interfaces molles [110]. En prenant l'exemple de la diffusivité spatiale d'une couche polyélectrolyte, celle-ci augmente la friction à l'interface d'une particule molle avec le fluide, ce qui tend à diminuer $|\mu|$ [79]. La diffusivité spatiale d'une couche polyélectrolyte s'accroît avec la diminution de la concentration ionique, et cette tendance est attribuée à l'augmentation des interactions (répulsions) entre groupements supportant les charges structurales (moins écrantées pour des électrolytes peu denses) en fonction du pH i.e. de la dissociation de ces groupements (cf. ex. [83,111]). Au final, le formalisme de Duval et al. affine la représentation de la DCE (ex. de la distribution de charges structurales) à l'interface d'une particule molle à partir (notamment) de l'analyse de résultats mesurés par électrophorèse en fonction du pH et de la concentration ionique (cf. Chapitre 2).

Récemment, de nouvelles formulations de la mobilité électrophorétique émergent pour des particules molles avec la prise en compte d'effets moléculaires liés aux ions : les effets stériques des ions et le décrément diélectrique dans la couche polyélectrolyte [72,73,112,113]. Les effets des tailles des ions (effets stériques) atténuent l'accumulation des contre-ions dans la couche polyélectrolyte (cf. §1.3) ce qui tend à amplifier le rôle de la concentration de charges structurales dans la mobilité électrophorétique (i.e. $|\rho_0|$ serait surévalué selon la formulation (23)) et cet effet est plus marqué pour des électrolytes concentrés et/ou multivalents [72,73]. Le volume des ions amène également des considérations supplémentaires à propos de la variation spatiale de la viscosité de l'électrolyte à une interface molle en fonction de la densité de l'électrolyte [73]. Les interactions du solvant avec les ions accumulés à une interface molle entraînent une diminution de la permittivité diélectrique et du potentiel de Donnan dans la couche polyélectrolyte ce qui tend à diminuer $|\mu|$ [112,113]. Ces effets moléculaires liés aux ions sur la mobilité électrophorétique d'une particule molle (et en particulier les effets stériques des ions [72,73]), sont souvent considérés sans prise en compte de l'hétérogénéité des couches polyélectrolytes.

En résumé de cette section, les mesures d'électrophorèse sur des particules en suspension permettent d'accéder effectivement aux propriétés de leur double couche électrique. Pour les particules molles, l'intérêt est encore plus important, car l'analyse de ces résultats peut fournir des informations (au moins qualitatives) sur la distribution spatiale des charges structurales (ex. densité, diffusivité) [109]. En outre, la théorie de Poisson-Boltzmann constitue une base théorique commune pour la représentation des phénomènes électrocinétiques. Par conséquent, les corrections de la formulation PB des effets moléculaires liés aux ions (cf. Chapitres 3 et 4) bénéficient à l'analyse des résultats de mesures électrocinétiques et à la compréhension (expérimentale) des propriétés électrostatiques interfaciales de particules molles [110].

3.2. Mesure des interactions à l'échelle colloïdale

3.2.1. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le Microscope à Force Atomique (AFM) est un appareil électromécanique développé par Binnig et Quate [114], qui permet de mesurer les interactions entre une pointe (nanoscopique) et la surface d'un échantillon avec une sensibilité de l'ordre du piconewton (en pratique) et une résolution latérale de l'ordre du nanomètre (**Figure 9a**). Le mode fonctionnement classique de l'AFM consiste à réaliser une carte topographique de la surface d'un échantillon en effectuant un balayage (mécanique) à l'aide d'une pointe maintenue à une distance verticale constante de la surface cartographiée [115]. En prenant l'exemple historique de mesures sur des membranes lipidiques (**Figures 9b,c**), les *cartographies* AFM peuvent fournir des détails à l'échelle particulière – ex. différences de forme et de taille entre membranes de même nature (**Figure 9b**) – et à l'échelle moléculaire – ex. rugosité de la surface d'une membrane (**Figure 9c**).

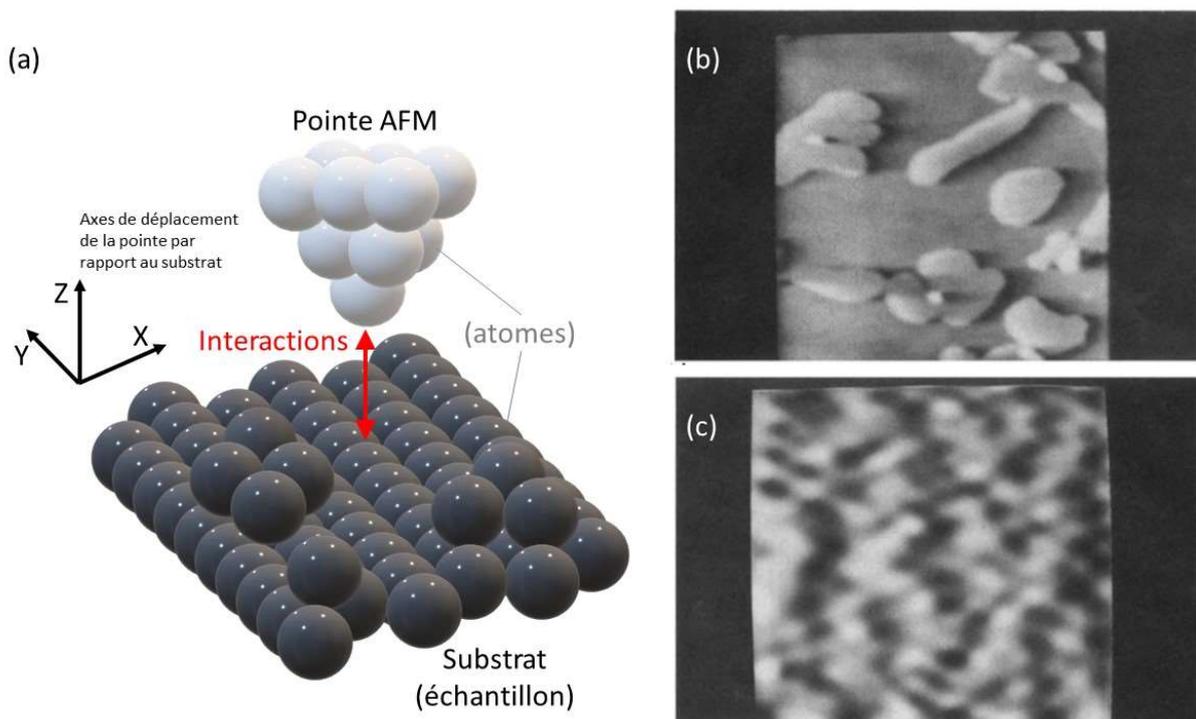


Figure 9. (a) Schéma de principe de la mesure par Microscopie à Force Atomique. Exemple de cartographies AFM sur des *membranes pourpres* (membranes cellulaires) adhérees sur une lame de verre couverte de poly-L-lysine, (b) 6200nm x 6200nm et (c) 43 nm x 43 nm – extrait de Gould et al. [115].

L'AFM peut également être utilisé pour mesurer l'intensité des interactions entre un substrat et une pointe lors d'une phase d'approche ou de retrait, en fonction de la distance verticale entre le support de la pointe (une pointe AFM est généralement greffée sur un *levier* métallique

microscopique) et la surface du substrat à une localisation donnée. Ce mode de fonctionnement fournit alors un *spectre de force* pouvant être associé à l'énergie des interactions entre la surface de la pointe et la surface de l'échantillon. Nous invitons le lecteur à se référer à la partie Matériels et méthodes §4, pour plus de détails sur le fonctionnement de l'AFM et celui du mode de *Spectroscopie de Force*.

3.2.2. Mesures des interactions moléculaires sur des biointerfaces

Les techniques de Microscopie à Force Atomique (ex. AC/DC AFM [116]) offrent la possibilité d'évaluer directement les interactions (colloïdales) telles que décrites dans la théorie DLVO classique (cf. §2) et au-delà, avec la considération de contributions supplémentaires (ex. hydrophobie de surface) [117,118]. Historiquement, on utilise dès lors une particule en tant que sonde AFM – *pointe colloïdale* (**Figure 10a**) – pour mesurer les interactions avec un échantillon (ex. un support recouvert de particules de même nature), avec le mode de spectroscopie de force (cf. partie Matériels et méthodes §4) [117,118] (**Figure 10**). Intrinsèquement, les mesures AFM avec des pointes colloïdales évaluent l'ensemble des contributions des interactions (superposées). Il est tout de même possible de mettre en avant une des composantes de interactions en jouant sur la nature de la sonde vis-à-vis de celle de l'échantillon et la composition du milieu (ex. mesure de l'hydrophobie d'une surface à l'aide d'une goutte d'eau [119]). Notamment, l'utilisation d'une pointe colloïdale (métallique) sur une surface dure chargée (ex. substrat métallique) dans un milieu électrolytique permet de confronter le modèle d'interaction décrit selon la théorie DLVO (interactions des DCE, cf. §2) et une mesure 'directe' de l'interaction électrostatique entre ces deux surfaces (chargées), en faisant varier la densité de l'électrolyte (i.e. l'écrantage des DCE) [25,120] (**Figure 10**). Cette méthode d'évaluation *in situ* de l'interaction électrostatique entre surfaces dures chargées, peut même mettre en évidence les effets moléculaires liés aux ions (cf. §1.2), ex. les effets des corrélations ion-ion (surcharge) sur la DCE d'une surface chargée au contact d'un électrolyte dense et multivalent [121]. Ainsi, les mesures AFM utilisant des pointes colloïdales permettent d'évaluer les propriétés électrostatiques (DCE) – ou autres, ex. l'hydrophobicité – d'une surface à l'échelle d'une particule (i.e. avec une résolution latérale de l'ordre du diamètre de la particule). Pour obtenir une résolution nanométrique (échelle moléculaire) de la distribution de ces propriétés de surface (particulaire), on utilise (entre autres) des pointes nanoscopiques recouvertes d'un revêtement chimique avec une fonction spécifique, ex. une pointe avec un revêtement anionique/cationique pour sonder l'interaction électrostatique locale sur la surface chargée d'un échantillon (ex. par mesure d'adhérence) [122]. Nous invitons le lecteur à se référer à la section §4 de la partie Matériels et méthodes, pour plus de détails sur la technique AFM de *Microscopie à Force Chimique* (CFM).

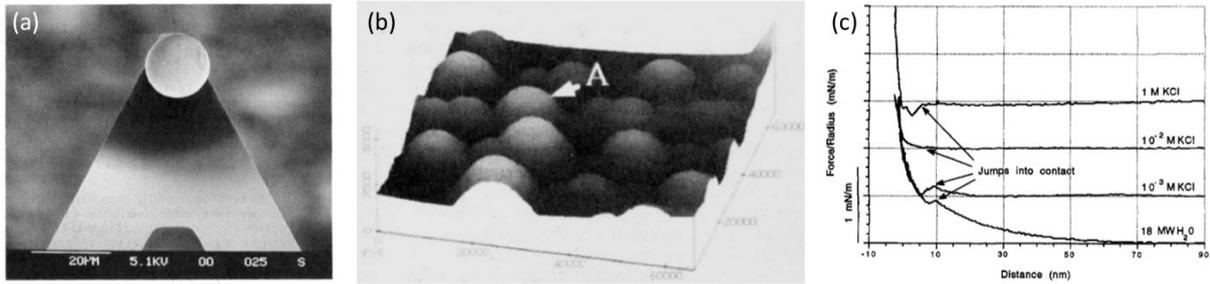


Figure 10. (a) Pointe colloïdale (AFM) constituée d'une bille de polystyrène de diamètre 16 μm , collée sur un levier métallique triangulaire micro-usiné. La pointe colloïdale est utilisée pour mesurer ses interactions avec (b) un substrat composé des mêmes billes de polystyrène disposées sur lame de mica immergée dans un électrolyte de KCl (cartographie AFM 65 μm x 65 μm). (c) Courbes d'interaction (Force vs Distance) entre la pointe et la surface de l'échantillon, en fonction de la distance d'approche et pour différentes concentrations ioniques (cf. section §4 de la partie Matériels et méthodes). Les courbes montrent que la répulsion (électrostatique) entre la pointe et le substrat augmente (en termes de portée et d'intensité) avec la diminution de la concentration ionique. Les images présentées (a,b,c) sont tirées des travaux de Li et al. ref. [118].

Pour les objets possédant une interface molle (perméable aux ions), dans certains cas – ex. pour des surface abiotiques (cf. ex. [123,124]) –, les mesures de spectroscopie de force fournissent des résultats (courbes Forces vs Distance) similaires à ceux de mesures sur des surfaces dures rigides (cf. **Figure 10c**), i.e. la surface de l'objet est peu déformée par les contraintes mécaniques et/ou chimiques exercées par la pointe. Dans d'autres cas, par exemple pour une couche composée d'un entrelacs (hétérogène) de chaînes polymères, les cartographies AFM utilisant des pointes nanoscopiques métalliques nues montrent des rugosités de surfaces importantes [125,126]. Ces 'irrégularités' topographiques sont attribuées à des déformations mécaniques (liées à l'élasticité du matériau) mais aussi à des phénomènes d'adhérence ou de répulsion entre la pointe AFM 'nue' et des chaînes polymères [125,126]. Lorsque la pointe AFM nue se rétracte d'une telle surface (après contact), elle peut alors provoquer l'élongation de chaînes polymères 'lâches' adhérentes à la pointe lors du contact avec sa surface (cf. ex. [127], **Figure 11**). La technique CFM permet notamment d'exploiter ce phénomène, pour évaluer les propriétés des composants de couches polyélectrolytes souples (mécaniquement) [128]. Dans le cas de couches polymères simples (ex. composée d'une chaîne unique, cf. ex. [129]), l'analyse des courbes de force au retrait de la pointe (mesure d'adhérence) permet d'évaluer l'élasticité de macromolécules (uniques) et de comprendre leur conformation (propriétés des différents segments, ex. longueur) ainsi que les processus qui y sont associés, i.e. la façon dont la chaîne polymérique adhère au contact de la surface de la pointe (ex. adhérence par segments [129]). Pour cela, on utilise communément des représentations telles que la « Worm Like Chain » (WLC) [130] ou la « Free Joint Chain » (FJC) [131] qui présument chacune d'un réarrangement

différent de chaînes polymères sous la contrainte de la déformation élastique qui a été induite par la pointe AFM (adhérée aux constituants des chaînes à polymères) au retrait.

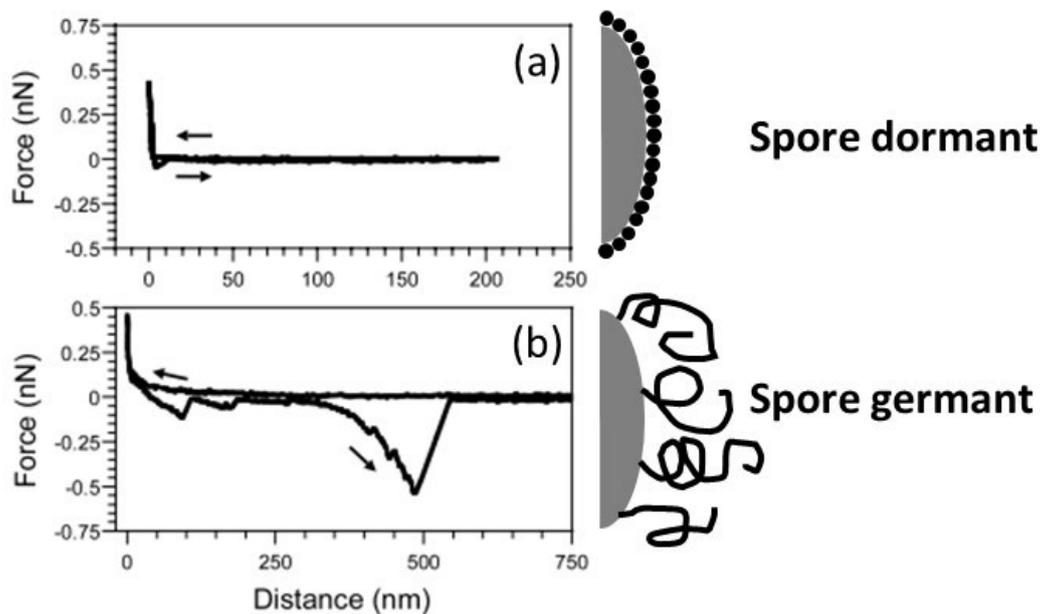


Figure 11. Exemple de mesures de spectroscopie de force avec une pointe ‘nue’ métallique (en nitrure de silicium) sur des spores *Aspergillus oryzae* dormant **(a)** ou germant **(b)**. **(a)** Les spores dormants présentent une surface mécaniquement très rigide et hydrophobe : les courbes de Force vs Distance montrent alors un mono-pic d’adhérence (cf. §4 Matériels et méthodes). **(b)** Lors de la germination, la surface des spores perd sa rigidité et leur couche polymérique (composée de polysaccharides et protéines) ‘gonfle’. Ainsi, lorsque la pointe AFM se rétracte de la surface du spore germant, elle ‘étire’ les chaînes polymères, ce qui génère des pics d’adhérences multiples (ex. provenant de plusieurs chaînes adhérant à la pointe). Ces données sont tirées de Van der Aa et al. [127].

Cependant, pour des interfaces molles biologiques (ex. bactéries [132], microalgues [133]), l’interprétation des mesures d’interactions moléculaires via AFM peut s’avérer bien plus complexe (cf. Chapitre 2). Par exemple, une mesure CFM sur une membrane biologique – avec une pointe fonctionnalisée choisie *a priori* pour cibler une composante des interactions –, en fonction des propriétés du milieu (ex. pH), peut produire des spectres de forces montrant une superposition de contributions (pics) provenant des divers composants de la paroi cellulaire : l’adhérence mesurée est difficile à corrélérer à un type d’interaction spécifique (cf. ex. [134]). On peut alors s’appuyer sur d’autres types de mesures (à d’autres échelles) pour discerner (qualitativement) les contributions aux interactions mesurées en utilisant une pointe fonctionnalisée sur une cellule biologique, par exemple, via des méthodes électrocinétiques [109,135]. Le comportement ‘moyen’ (sur une population) de la DCE de particules molles déduit de l’analyse de résultats d’électrophorèse en fonction des propriétés du milieu (pH et salinité), renseigne sur la contribution des interactions électrostatiques en termes de

magnitude (en fonction de l'écrantage des charges structurales) et de nature de la contribution (attractive ou répulsive en fonction du signe de la charge particulaire) [135]. Dans des cas particuliers (en fonction de l'échantillon), il est même possible de corrélérer l'hétérogénéité radiale de l'interface d'une (bio-)particule molle (ex. bactérie) constatée par électrophorèse, aux interactions mesurées via AFM à la surface de ces particules, ex. relier la variation de la diffusivité de la couche polyélectrolyte (cf. §3.1.3) à la portée des interactions (électrostatiques) mesurées par AFM (en fonction de la salinité) [136].

Chapitre 2 :

Propriétés physicochimiques multi-échelles de la surface de microalgues *Chlorella vulgaris* : évaluation par méthodes électrocinétique, titrage de protons et spectroscopie de force intermoléculaire

Au cours des dernières décennies, les microalgues ont fait l'objet d'un intérêt croissant tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. La teneur de ces cellules en huile, protéines, glucides, vitamines et pigments, intéresse de nombreux secteurs tels que la production énergétique, l'agroalimentaire ou encore les cosmétiques. Néanmoins, l'exploitation commerciale des microalgues rencontre un obstacle majeur lié aux coûts énergétiques et opérationnels élevés actuellement associés à leur récolte et à l'extraction de leurs sous-produits de grande valeur. Le contrôle des propriétés de la paroi cellulaire des microalgues constitue un défi, car cette structure chargée et rigide empêche la floculation naturelle des cellules et limite la possibilité d'extraire le contenu intracellulaire.

D'un point de vue environnemental, les microalgues sont à la base de la chaîne alimentaire dans les milieux aquatiques. En raison de leur cycle de vie court et de leur facilité à être cultivées, elles sont couramment utilisées comme bio-indicateur pour l'évaluation de l'impact des substances toxiques et de la qualité des environnements aquatiques. Elles sont également apparues comme un substrat potentiel dans les processus de bioremédiation des eaux usées et des écosystèmes pollués grâce à leur capacité à absorber et à accumuler les composés toxiques (ex. métaux lourds). Afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination des contaminants, diverses stratégies ont été proposées et toutes intègrent d'une façon ou d'une autre les propriétés physico-chimiques de surface des microalgues. Ces propriétés déterminent en effet la magnitude des interactions entre microalgues (homo-interactions) et celles qu'elles ont avec d'autres organismes biologiques, supports abiotiques ou polluants macromoléculaires (hétéro-interactions).

Compte tenu de ces éléments, une évaluation mécanistique des propriétés de la paroi cellulaire des microalgues est une condition préalable à une exploitation biotechnologique contrôlée des ressources algales. Cependant, à ce jour, les études traitant de la caractérisation physico-chimique des surfaces

des microalgues restent relativement éparses et, le plus souvent, les descripteurs des propriétés de la surface cellulaire ne peuvent pas être considérés comme des attributs intrinsèques, mais plutôt comme des variables ajustables qui dépendent fortement des conditions de croissance des cellules et des facteurs environnementaux. Parmi eux, le pH est l'un des paramètres clés qui influencent la réactivité des microalgues puisqu'il module, par exemple, leur capacité de bioremédiation ou de floculation. Ces modulations sont attribuées à un changement des propriétés électrostatiques des microalgues et donc de leurs interactions avec leur environnement ionique ou particulaire (ex. contaminants, autres microalgues). Motivées par la nécessité de contrôler la stabilité colloïdale des suspensions de microalgues et/ou les interactions des microalgues avec divers ions ou (macro)molécules d'intérêt, plusieurs équipes de recherche ont évalué les propriétés de charge de surface des microalgues en fonction du pH et/ou de la force ionique de la solution environnante. À cette fin, leurs études s'appuient le plus souvent sur des mesures d'électrophorèse interprétées selon la représentation classique de Smoluchowski des surfaces chargées avec une électrostatique exprimée en termes de valeur du potentiel zêta. Cependant, de nombreuses études ont souligné la stricte applicabilité du concept de potentiel zêta aux particules dites dures, c'est-à-dire les particules qui sont imperméables aux ions électrolytes et au flux électroosmotique développé dans les conditions de mesure de l'électrophorèse. Ce concept de potentiel zêta n'a donc plus de sens pour les (bio)surfaces molles (perméables aux ions et au flux) qui sont généralement constituées d'un matériau de type polyélectrolyte portant des charges réparties en trois dimensions, ce qui est *a priori* le cas pour les microalgues. Ainsi, ignorer la nature molle de l'interface des microalgues dans l'analyse des données d'électrophorèse peut générer une évaluation erronée de la composante électrostatique de la réactivité des interfaces des microalgues.

Dans ce chapitre présenté sous forme d'article (soumis au journal *Nanoscale*), nous étudions les propriétés interfaciales des *Chlorella vulgaris* qui figurent parmi les microalgues communément utilisées dans les applications industrielles mentionnées au début de ce résumé. Cette étude est réalisée sur différentes échelles d'organisation biologique, allant de la population par électrophorèse et expériences de titrage de protons, jusqu'à l'échelle cellulaire et moléculaire par les techniques de spectroscopie de force en mode CFM, et ce en fonction des conditions environnementales, en particulier le pH. Nous avons mesuré la mobilité électrophorétique des *C. vulgaris* en fonction de la concentration de l'électrolyte (1-250 mM) et pour 3 conditions de pH différentes : 4, 6.2 et 9. L'analyse des caractéristiques électrophorétiques des cellules de *C. vulgaris* met en évidence une hétérogénéité marquée de l'interface molle des microalgues à mesure que la concentration en électrolyte et/ou le pH diminuent, en raison d'un gonflement diffus possible de la région périphérique des cellules et/ou d'une augmentation de la rugosité de la surface des cellules dans des conditions acides. Nous avons

également cherché à évaluer (plus directement) la densité des groupements protonables à l'interface des microalgues en utilisant une méthode de titrages par les protons et en faisant varier les conditions du milieu : salinité, température et luminosité. Nous avons alors montré que les titrages de protons ne peuvent pas fournir d'informations quantitatives sur les groupements fonctionnels supportant les charges à la surface des cellules à cause de processus biologiques qui contribuent largement à la partition des protons à l'interface cellule/solution. En complément de ces mesures réalisées à l'échelle d'une population, nous avons employé la technique CFM pour évaluer l'hétérogénéité des propriétés électrostatiques interfaciales à l'échelle d'une cellule unique et au niveau moléculaire. Ainsi, nous avons utilisées des pointes AFM fonctionnalisées avec un revêtement cationique pour mesurer la contribution électrostatique aux propriétés d'adhérence de la surface des *C. vulgaris*. Pour comparaison, nous avons également utilisées d'autres types de pointes fonctionnalisées pour mesurer les contributions de l'hydrophobie de surface des *C. vulgaris* et des liaisons hydrogène. Des connexions entre les descripteurs électrostatiques de l'interface des microalgues dérivés de l'électrocinétique et de la CFM ont pu être établies. Les résultats obtenus par CFM suggèrent en outre que l'électrostatique domine les contributions hydrophobes et les liaisons hydrogène dans les interactions pointes AFM-cellules. Il est enfin intéressant de noter que les mesures CFM réalisées avec des pointes recouvertes des groupements $-CH_3$ et $-COOH$ révèlent l'existence de motifs (hydrophobes) spatialisés au niveau de la paroi cellulaire.

Physicochemical surface properties of *Chlorella vulgaris*: a multiscale assessment, from electrokinetic and proton uptake descriptors to intermolecular adhesion forces

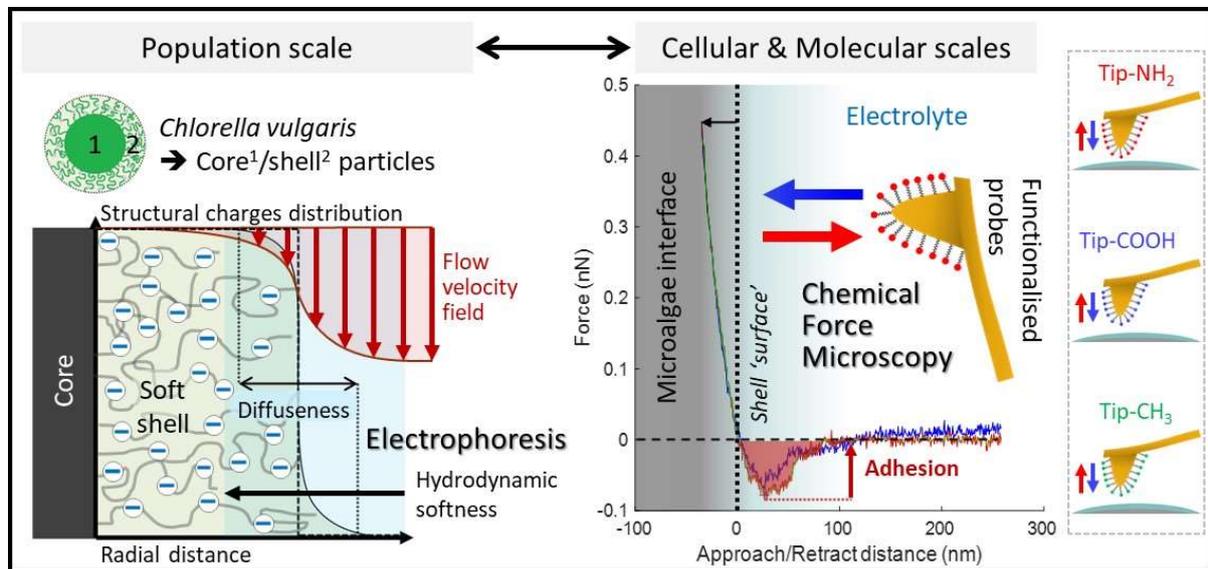
Nicolas Lesniewska*¹, Jérôme F.L. Duval*¹, Céline Caillet¹, Angelina Razafitianamharavo¹, José P. Pinheiro¹, Isabelle Bihannic¹, Renaud Gley¹, Hélène Le Cordier¹, Christophe Pagnout², Bénédicte Sohm², Audrey Beaussart*¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-54000 Nancy, France

²Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-57000, Metz, France

*E-mails: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, jerome.duval@univ-lorraine.fr, audrey.beaussart@cncs.fr

Graphical Abstract



Abstract

Given the growing scientific and industrial interests in green microalgae, a comprehensive understanding of the forces controlling the colloidal stability of these bioparticles and their interactions with surrounding aqueous microenvironment is required. Accordingly, we addressed here the electrostatic and hydrophobic surface properties of *Chlorella vulgaris* from the population down to the individual cell levels. We first investigated the organisation of the electrical double layer at microalgae surfaces on the basis of electrophoresis measurements. Interpretation of the results beyond zeta-potential framework underlined the need to account for both the hydrodynamic softness of the algae cells and the heterogeneity of their interface formed with the outer electrolyte solution. We further explored the nature of the structural charge carriers at microalgae interfaces through potentiometric proton titrations. Extraction of the electrostatic descriptors of interest from such data was obscured by cell physiology processes and dependence thereof on prevailing measurement conditions, which includes light, temperature and medium salinity. As an alternative, cell electrostatics was successfully evaluated at the cellular level upon mapping the molecular interactions at stake between (positively and negatively) charged atomic force microscopy tips and algal surface *via* chemical force microscopy. A thorough comparison between charge-dependent tip-to-algae surface adhesion and hydrophobicity level of microalgae surface evidenced that the contribution of electrostatics to the overall interaction pattern is largest, and that the electrostatic/hydrophobic balance can be largely modulated by pH. Overall, the combination of multiscale physicochemical approaches allowed a drawing of some of the key biosurface properties that govern microalgae cell-cell and cell-surface interactions.

Keywords: Microalgae, Soft particles, Electrophoresis, Potentiometric proton titration, Chemical Force Microscopy.

1. Introduction

Over the past decades, microalgae have been the subject of growing interest both from fundamental and industrial points of view [137]. As a representative of oil-accumulating cells, microalgae are considered as a promising sustainable resource for a biofuel production capable of replacing fossil fuel [138,139]. Given their high yield in proteins, carbohydrates, vitamins and pigments, microalgae could also serve as a basis for e.g. food supplements and feeds, nutraceuticals, cosmetics or fertilizers [140,141]. Nevertheless, the bottleneck in commercial exploitation of microalgae is related to the high energy and operational costs currently associated with their harvesting and the extraction of their high-value by-products [142–145]. A challenge relates to the control of the algal cell-wall properties because this charged and rigid structure prevents natural flocculation of the cells and limits the possibility of intracellular content extraction.

From an environmental perspective, microalgae are basic elements of the food chain in aquatic media. Due to their short life cycle and ease to be cultivated, they are commonly employed as a bioindicator for the evaluation of toxicants impacts (e.g. nanoparticles [146] or metals [147]) and quality of aqueous environments. They have also emerged as a potential substrate in bioremediation processes of wastewater and polluted ecosystems through their capacity to adsorb and accumulate toxic compounds [148–150]. In order to enhance their contaminant removal efficiency, various strategies have been proposed, such as cells immobilization or development of algal consortia in biofilm-based cultures (cf. e.g. review [151] and references therein). Here again, the physicochemical surface properties of microalgae come into the picture as they drive the magnitude of algae homo-interactions and that of their hetero-interactions with other cells, abiotic supports or macromolecular pollutants.

In view of the above elements, a mechanistic assessment of the properties and functioning of the microalgae cell-wall is a prerequisite for proper biotechnological exploitation of algal resources. However, to date, studies dealing with the physicochemical characterization of microalgae surfaces remain relatively scarce [152,153] and, most often, retrieved descriptors of cell surface properties cannot be considered as intrinsic attributes but, instead, adjustable variables that strongly depend on cell growth conditions and environmental factors [133,154,155]. Among them, pH is one of the key parameters that influences microalgae reactivity. As an illustration, strong variations of pH, as met in acid mine drainage, can dramatically affect the bioremediation capacity of microalgae due to unfavourable change in their electrostatic interactions with heavy metals [148]. Besides, proper modification of pH condition in cell culture media is one of the possible microalgae harvesting method employed to generate auto-flocculation [156–158] or enhance the effects of flocculants [159,160].

Motivated by the need to control colloidal stability of microalgae suspensions or microalgae interactions with various ions or (macro)molecules of interest in aqueous media, several research teams have attempted to evaluate microalgae surface charge properties as a function of pH and/or ionic strength of the surrounding solution [142,152,161]. To that end, and along the lines detailed in most of the literature work quoted above, authors relied notably on electrophoresis measurements interpreted according to classical Smoluchowski representation of charged surfaces with electrostatics expressed in terms of zeta-potential value. Moreover, these electrokinetic results are further considered to establish predictions on microalgae interactions based on standard DLVO theory [143,162,163].

However, many studies have underlined the strict applicability of zeta potential concept to so-called hard particles (cf. e.g. reviews [109,110] and references therein), i.e. particles that are impermeable to electrolyte ions and to the electroosmotic flow developed under electrophoresis measuring conditions. This concept becomes meaningless for soft (i.e. ions- and flow-permeable) (bio)surfaces that are generally covered by polyelectrolyte-like material carrying 3D-distributed charges [109,110]. For such interfacial systems, the *a priori* location of a well-defined slip plane is impossible, and the conversion of measured electrophoretic mobility values into zeta-potential irrelevant [68,71]. As an alternative, theory for electrokinetics of soft surfaces and particles have been reported [68,71,109,110] and its merits largely documented with e.g. the successful interpretation of the peculiar electrokinetic and electric double layer properties of bacteria [164], yeasts [165] and, very recently, microalgae [166]. In turn, ignoring the soft nature of algae interface in the analysis of electrophoresis data may generate incorrect biosurface electrostatic descriptors and, therewith, lead to misevaluation of the electrostatic component of e.g. cell-cell or cell-surface interactions [82].

In addition, to get a comprehensive picture of the physicochemical interactions involving microalgae, electrostatics of the algal cell surface should be considered along with other contributions that can balance cell-cell or cell-surface electrostatic repulsion/attraction, in particular hydrophobic effects and/or specific key-lock biomolecular interactions. Interestingly, variation of algae growth conditions [167] or environmental factors like pH [168] can change the nature of the dominant interactions in cell adhesion process. In that sense, recent studies have highlighted the crucial role played by algal surface hydrophobicity in cell/cell or cell/substrate interactions [169], and in the adhesion of microalgae to air bubbles during harvesting flotation process [163,170]. Although both electrostatic and hydrophobic cell-wall properties can impact on the stability of microalgae against aggregation in aqueous media, very few techniques allow a proper quantitative assessment of their respective contributions depending on environmental conditions.

Among the eukaryotic green microalgae with high potential for biotechnological applications, *Chlorella vulgaris* is one of the most studied species. Due to its fast replication in freshwaters, *C. vulgaris*, an easy-to-grow cell model, is an excellent candidate for industrial lipid extraction. On an academic level, *C. vulgaris* has also been largely used as a convenient microorganism model to address fundamental issues on aquatic contaminants toxicity. This species is further commonly employed in standardized ecotoxicological bioassays and considered as a suitable system for water bioremediation [161,171].

In the current study, we addressed the physicochemical surface properties, including electrostatics, of *C. vulgaris* at various scales and for different environmental conditions. Electrophoresis measurements on suspensions of microalgae cells, interpreted by electrokinetic theory for diffuse soft particles [81], provided some surface- and cell-averaged indications on the overall density and spatial organisation of the structural charges carried by the algae as a function of electrolyte concentration and solution pH. To further assess the quantity of structural charges carried by functional groups operative at the microalgae interface, we performed potentiometric proton titration experiments. We evidenced that interpretation of these results is obscured by ongoing physiological processes and associated transmembrane proton-exchange equilibria other than those governing the surface concentration and dissociation characteristics of charge-determining functional groups. Finally, at the molecular scale, AFM-based force spectroscopy measurements were monitored in liquid according to so-called chemical force microscopy (CFM) mode, between the surface of individual algal cells and nanometric tips featuring controlled electrostatic or hydrophobic coatings [128]. The obtained tip-to-cell adhesion maps revealed the spatial distribution of the electrostatic and hydrophobic reactive sites of the cell wall, they qualified the heterogeneity of sites distribution at the single cell *and* molecular scales, and force measurements further shed light on the typical range of hydrophobic interactions depending on pH.

2. Results and discussion

In the following developments, the electrostatic properties of microalgae were evaluated in aqueous medium versus electrolyte concentration and solution pH. We adopted *C. vulgaris* (C211-11B), a microalgae strain from the branch of the *Chlorophyta*. *C. vulgaris* are unicellular eukaryotic and photosynthetic microorganisms possessing a cell membrane formed by a double lipidic layer surrounded by a cell wall (without appendages) whose dimension and density increase during growth [172,173]. The cell wall of *C. vulgaris* is mostly composed of (poly)saccharides, with the additional presence of proteins and lipids [174], and there are few indications in literature about the nature of the charge-carrying components, about their surface concentration and distribution at the algal

interface formed with the outer aqueous medium [152,174]. In addition, as evidenced by recent work [166] microalgae can be viewed as soft particles, i.e. particles permeable to electrolyte ions and/or electroosmotic flow [71] (**Figure 1a**). The electrohydrodynamic properties of these particles can be retrieved upon exploitation of electrophoresis data measured as a function of salt concentration in solution and force spectroscopy measurements (cf. e.g. [135,175]).

2.1. Electrophoresis on *C. vulgaris*

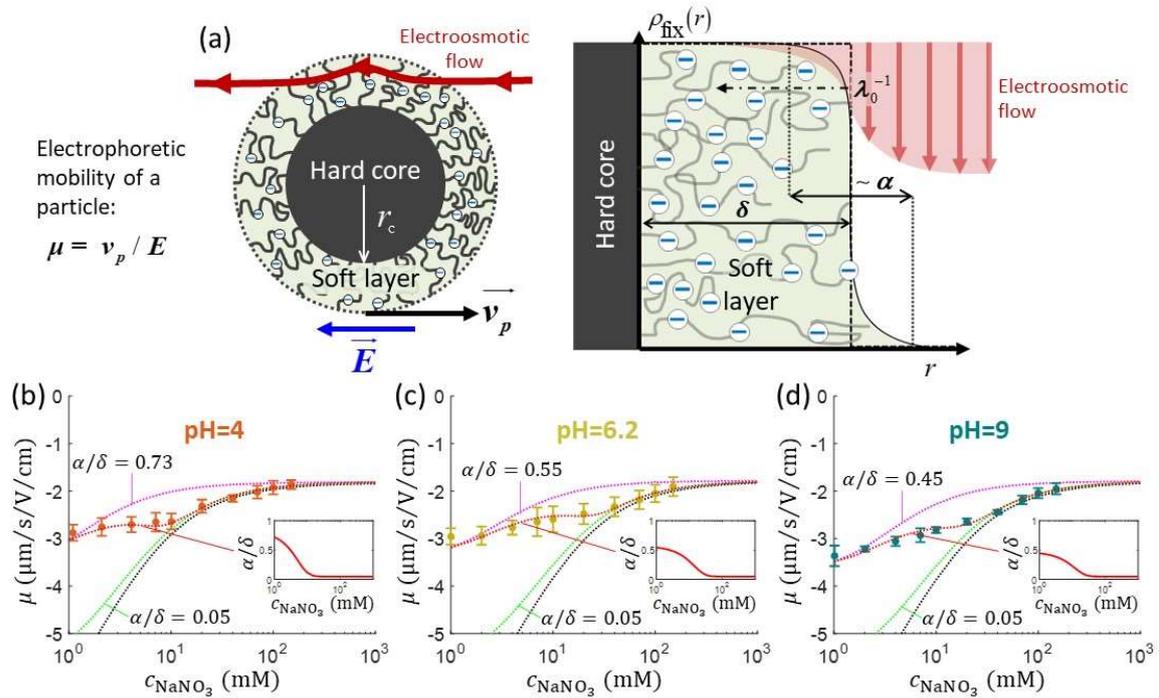


Figure 1. (a) Schematics of electrophoresis of a core/soft shell particle [68], composed of a hard core of radius r_c (m), and a surrounding soft layer with thickness δ (m) permeable to ions and to electroosmotic flow generated by the interaction between applied electric field \vec{E} (in V m^{-1}) and interfacial electric double layer. The soft layer features a 3D distribution of fixed (immobile) structural charges (charge-carrying groups represented by the symbol \ominus) with a resulting position-dependent charge density, $\rho_{\text{fix}}(r)$ (C m^{-3}), and a spatial diffuseness (or heterogeneity) subsumed in the dimensionless ratio α/δ , where r (m) is the radial coordinate (origin set at the particle centre) and α (m) is the interfacial heterogeneity length scale. The radial dependence of ρ_{fix} typically corresponds to a sigmoid-like function decreasing with distance, and the case of homogeneous charge distribution within the shell is captured by the limit $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (black dotted curve). λ_0^{-1} (m) is the reciprocal of the hydrodynamic softness of the cell interface, and it defines the extent of flow penetration within the particle shell. The electrophoretic velocity of the soft particle, denoted as \vec{v}_p (m s^{-1}), is indicated as well as the applied electric field \vec{E} . The electrophoretic mobility of the particles is defined by $\mu = \|\vec{v}_p\| / \|\vec{E}\|$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$). Measured electrophoretic mobility μ (symbols) of *C. vulgaris* as a function of NaNO_3 concentration denoted as c_{NaNO_3} at (b) pH=4, (c) pH=6.2 and (d) pH=9 (indicated). In panels (b), (c) and (d): black dotted curves are fits of electrophoretic mobility data using well-known analytical Ohshima expression [68,81], valid here at sufficiently high NaNO_3

concentrations (above ca. 30 mM). This expression assumes homogeneous charge distribution throughout the shell ($\alpha/\delta = 0$). Green and pink dotted curves correspond to predictions from Duval-Ohshima model [81] with $\alpha/\delta = 5 \times 10^{-2}$ (green) and with fixing the value α/δ to that at 1 mM NaNO₃ (pink) where interfacial heterogeneity is most pronounced. The red dashed lines in **(b)**, **(c)** and **(d)** are fits of data according to Duval-Ohshima theory [81] by adjustment of the dependence of α/δ on electrolyte concentration (specified in the insets), with adopting here a cell radius of 2 μm and a shell thickness δ of 20 nm which is of the order of the cell wall thickness (estimation from TEM imaging on *C. vulgaris* [172]). Each reported electrophoretic mobility data point for a given NaNO₃ concentration is the average of 6 electrophoretic mobility acquisitions on 3 different batches of microalgae per tested pH condition, with one replicate per batch (cf. details in methodology section). The error bars for each data point represent the standard deviations over the 6 acquired μ values at a given salinity.

Figures 1b-d display the variation of the electrophoretic mobility μ of *C. vulgaris* with changing NaNO₃ concentration (denoted hereafter as c_{NaNO_3}) and solution pH. For all three pH conditions tested (pH=4, 6.2 and 9) μ is negative, which indicates that the net density of surface charges of the microalgae probed by electrokinetics is negative. Different functional groups have been identified at *C. vulgaris* surfaces such as carboxyl, phosphoryl, amine and hydroxyl groups [152], and anionic components are seemingly predominant. This result agrees with the reported composition of *C. vulgaris* cell-wall which hosts many polysaccharidic compounds (and therewith carbo/hydro-xyl groups) [173,174]. **Figures 1b-d** further show that $|\mu|$ decreases with increasing c_{NaNO_3} as a result of screening of cell charges by electrolyte ions. More remarkably, μ levels off to reach a non-zero plateau value for c_{NaNO_3} exceeding ca. 100 mM. For each pH condition, this non-zero plateau value reached asymptotically by μ is the most obvious electrokinetic signature of soft particles: it is explained by the finite flow penetration within the particle shell component (draining process), as extensively discussed by Ohshima and co-workers [68,81]. In the developments below, following the classical representation of soft particles [68] and previous modelling of cell electrophoresis data whose lines are adopted here [106], we understand hereafter by *shell* the peripheral part of the microalgae and assume that this soft structure includes – at least partially – the cell wall.

In a first approach, experimental data were fitted using the classical Ohshima model [68,69,166], therefore assuming that the structural charges are homogeneously distributed within the shell and that Donnan electrostatics representation holds at the shell/solution interface (the reader is referred to e.g. [81,166] for details on the limits of Ohshima model). In turn, data fitting led to the evaluation of two quantities: the density of cell charges, ρ_0 , here expressed in equivalent concentration of anionic charges (mM), and the hydrodynamic softness of the soft algal interface (**Figure 1a**), λ_0 (m^{-1}), which corresponds to the reciprocal of the characteristic flow penetration length scale within the shell [68] (**Table 1**). As expected, **Figures 1b-d** evidence that fitting of electrophoresis data to Ohshima

model is possible only for sufficiently large c_{NaNO_3} (typically above 30 mM), which is in agreement with some of the approximations underlying the applicability of Ohshima's expression for the electrophoretic mobility of soft particles, i.e. electric double layer polarization is ignored, the shell layer (thickness δ) is thick as compared to the Debye layer thickness (denoted hereafter as $1/\kappa$) and to λ_0^{-1} , and the distribution of the structural charges is homogeneous in the shell. Related to the latter point, we recall that charge distribution heterogeneity in the radial dimension impacts all the more particle electrophoretic mobility as salt concentration decreases [81].

To refine interpretation of the electrokinetic properties of microalgae, we confronted data to predictions from Duval-Ohshima formalism (cf. details in ref. [111]) where interface diffuseness (radial heterogeneity) and electric double layer polarisation are accounted and, unlike Ohshima model, the theory does not suffer from any approximation on the relative magnitudes of κ^{-1} , δ and λ_0^{-1} while providing a rigorous solution to the key coupled electrostatic and hydrodynamic equations driving the migration of soft particles under applied DC field condition [68]. In detail, interface diffuseness is modelled here by a sigmoid-like distribution for the concentration of charge-carrying groups across the shell, with the characteristic lengths ratio α/δ where α (m) corresponds to the distance over which the density of structural charges decreases from bulk shell value to 0 (**Figure 1a**). Within Duval-Ohshima theory, data fitting then requires the only adjustment of α/δ as a function of c_{NaNO_3} with adopting the limit $\alpha/\delta \rightarrow 0$ at high salt concentrations where data are properly reconstructed by Ohshima model. Accordingly, the relevant ρ_0 and λ_0^{-1} parameters involved in the refined data modelling exercise are those retrieved from data analysis done on the basis of the approximate analytical expression by Ohshima. The reader is referred to [106] (Figure S2 therein) and [81] for further modelling details.

As expected, at large c_{NaNO_3} , predictions derived from full numerical evaluation of the relevant electrohydrodynamic equations governing the electrophoresis of soft particles [81] converge to Ohshima's results, with a reduced impact of the interface diffuseness α/δ on cell mobility μ as c_{NaNO_3} increases. The fitting of the electrophoretic mobility data for all pH conditions requires an adjusted increase of α/δ with decreasing c_{NaNO_3} (**Figures 1b-d** and insets thereof) because the corresponding heterogeneous extension of the shell (cf. **Figure 1a**) leads to the required decrease of $|\mu|$ as compared to the outcomes of Ohshima model that overestimates experimental $|\mu|$ values [81]. The reduction of $|\mu|$ with increasing α/δ at given pH stems from the associated dominant increase of the hydrodynamic drag exerted by the particle on the electroosmotic flow [81]. Whereas this heterogeneity probed by electrokinetics increases with decreasing c_{NaNO_3} (due to possible swelling of the interfacial region following increased repulsion between neighbouring charged groups [83]), data

modelling suggests that it further slightly increases with decreasing pH, as shown in the insets of **Figure 1b-d** with at $c_{\text{NaNO}_3} = 1 \text{ mM}$ α/δ values ranging from 0.45 at pH 9 to 0.73 at pH 4. The values of ρ_0 and λ_0^{-1} fitted by Duval-Ohshima formalism are collected in **Table 1** and hereafter discussed. For the sake of comparison, Gomes et al.[166] reported from analysis (using Ohshima's model) of electrophoretic mobility measurements performed on *C. vulgaris*, $\rho_0 = -33 \text{ mM}$ and $\lambda_0^{-1} = 1.6 \text{ nm}$, under *neutral* pH conditions (presumably, as the pH value is not specified in the article). Pagnout et al[106] reported for different *Escherichia coli* strains (bacteria with a polyelectrolyte layer) ρ_0 and λ_0^{-1} values ranging from 110 mM to 185 mM and from 0.76 nm to 0.79 nm, respectively, at pH = 6.7.

pH	ρ_0 (mM)	λ_0^{-1} (nm)
4	-17 ± 1.7	3.3 ± 0.3
6.2	-41 ± 4.1	2.1 ± 0.2
9	-41 ± 4.2	2.1 ± 0.2

Table 1. (a) Values of structural charge density and reciprocal of the hydrodynamic softness of *C. vulgaris* soft interface, ρ_0 (mM) and λ_0^{-1} (m), respectively, for the different pH conditions tested. Results were obtained by fitting the dependence of electrophoresis data on NaNO_3 concentration with Duval-Ohshima formalism [81].

Comparison between predictions of μ at the three pH conditions (**Figure S1**, Supplementary Material) at fixed salt concentration shows that $|\mu|$ basically decreases with pH. This finding is in agreement with results previously published (cf. e.g. [152] where μ is erroneously converted into zeta-potential values), and with the found decrease of $|\rho_0|$ upon decreasing pH (**Table 1**) due to weaker dissociation of hydroxyl and carboxyl end groups. In line with the latter argument, $|\rho_0|$ is (within experimental error) identical at pH=6.2 and 9 as functional shell groups are then fully dissociated in this pH range. The decrease of $|\mu|$ with decreasing pH at fixed electrolyte concentration is further associated with an increase in the shell heterogeneity α/δ at $c_{\text{NaNO}_3} < 10 \text{ mM}$. Last, the characteristic flow penetration length scale within the shell material, λ_0^{-1} , increases with decreasing pH (**Table 1**). This finding may suggest an increase in cell surface roughness when switching from basic to acidic pH conditions, which qualitatively supports the companion increase of interface heterogeneity invoked above. However, the relatively large uncertainty in the experimental data prevents from drawing firm conclusions on the pH-dependence of λ_0^{-1} .

As an intermediate conclusion, electrophoresis measurements provide useful insights into the electrostatics of *C. vulgaris* soft interface, with estimation of the densities of structural charges it carries, and they evidence a marked radial heterogeneity of the interface at low pH and/or under low salt concentration conditions (**Figure 1** and **Table 1**). Obviously, these results do not inform on the 3D heterogeneity properties of the interface nor on its composition, having further in mind that the

electrophoretic mobility μ is necessarily a surface-averaged indicator of the electrohydrodynamic properties of the ensemble of cells that experience the applied electric field. Accordingly, we report below potentiometric proton titrations and CFM measurements to further address the dissociation features of the structural charges of *C. vulgaris* cells and their surface properties at the cellular and molecular scales.

2.2. Sequential proton titrations on *C. vulgaris*

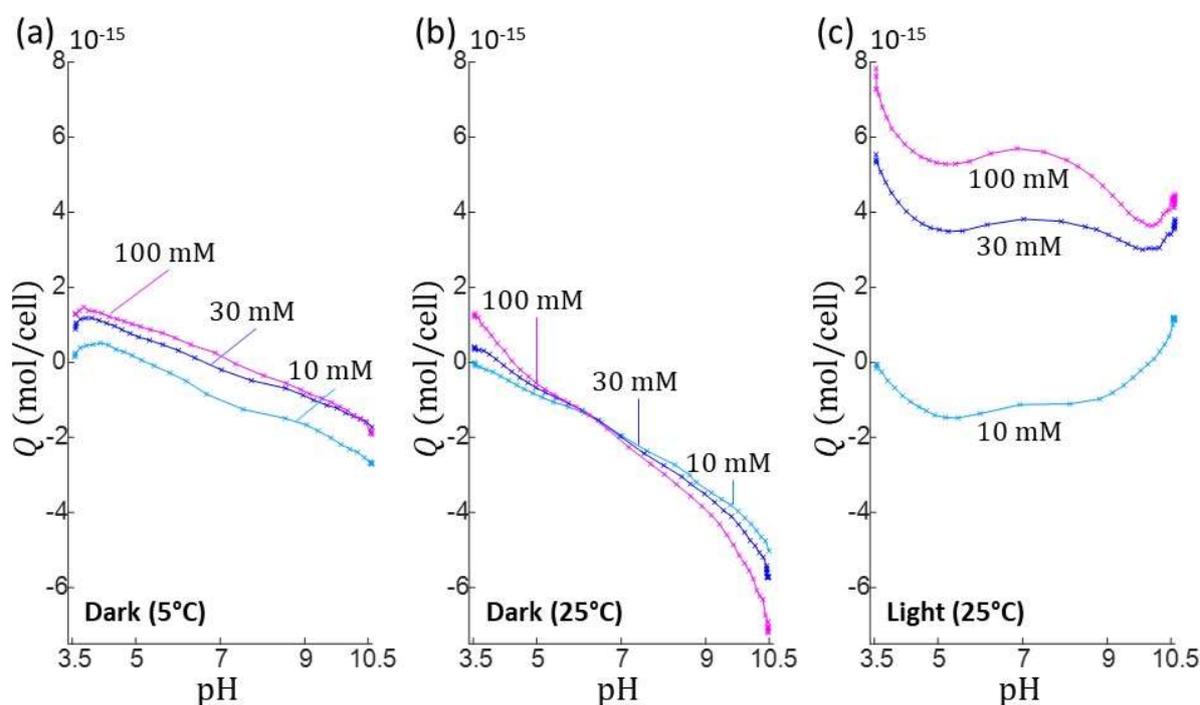


Figure 2. Titrated amounts of mean charge per microalgae cell, Q , as a function of solution pH. Data are measured upon addition of NaOH (10 mM) for different NaNO_3 electrolyte concentrations (indicated). The figure reports illustrative results from 3 sequential titration measurements (**a,b,c**) performed each on a different *C. vulgaris* batch. The sequential potentiometric titrations (for $C_{\text{NaNO}_3} = 10$ mM, 30 mM and 100 mM) were performed on a given *C. vulgaris* batch, under argon atmosphere within a thermoregulated container, in dark at 5°C (**a**) and 25°C (**b**), and at 25°C with light exposure (**c**).

Whereas the electrophoretic mobility reflects the electrohydrodynamic properties of an outer (electrokinetically active) particle shell region [83,110,111], potentiometric proton titrations allow, in principle, the evaluation of all structural charges at the particle surface. Providing that these charges display well differentiated dissociation properties, hypotheses on their nature may be further advanced from proper analysis of proton affinity spectra obtained from differentiation of titration data with respect to pH [176]. We performed potentiometric titrations series on *C. vulgaris* in electrolyte solution to determine the mean amount of charges per microalgae, Q (in mol/cell), as a function of

pH for a stepwise increase in NaNO₃ concentration (10, 30 and 100 mM, see Material and Methods for details). To ensure that variation in titrated charge at different c_{NaNO_3} is not caused by differences among microalgae batches, the sequential titrations at $c_{\text{NaNO}_3} = 10, 30$ and 100 mM were carried out on a unique microalgae batch, and the titration process was then replicated on several batches for repeatability purpose. As a part of the titration measurements, charge titrations by addition of 10 mM NaOH at $c_{\text{NaNO}_3} = 30$ and 100 mM were each preceded by a “backward titration” via the addition of acid solution (10 mM HNO₃) at the desired c_{NaNO_3} . Doing so, the extent of hysteresis in the forward and backward titration data could be addressed and, therewith, possible ongoing degradation of titrated material detected [176]. Additionally, we varied light and temperature conditions in order to assess how cell physiology impacted (or not) the amount of interfacial cell charges.

Figure 2 shows representative results (Q versus pH and salinity) of three series of titrations on *C. vulgaris*. For given light and temperature conditions, the overall pattern describing qualitatively the change in Q with pH and c_{NaNO_3} were found to be well consistent from one cell batch to the other, but high variability in Q (ca. 1 to 2 units in Q) was found due to cell physiology (detailed later) that apparently differs significantly among tested batches. Consequently, no marked quantitative trends in the dependence of Q on pH were measured, which renders impossible any attempt to identify the nature of the groups at the origin of the cell surface charge. Under dark and cold (5°C) conditions (**Figure 2a**), the positioning of the titration curves versus c_{NaNO_3} is not according to expectation as $|Q|$ does not increase significantly with c_{NaNO_3} over the whole pH range. Remarkably, when increasing temperature from 5°C to 25°C (**Figure 2b**), the aspects of the pH-dependent titration curves completely changed in terms of magnitude (increase in $|Q|$) with the apparition of a common intersection point for the three c_{NaNO_3} -conditions tested. Titration data suggested a possible reversal of the sign of the charge with varying pH at fixed c_{NaNO_3} and varying c_{NaNO_3} at fixed pH. In addition, there was a marked hysteresis between backward and forward titrations at $c_{\text{NaNO}_3} = 30$ mM and 100 mM (**Figure S2** in **SM**), which indicates that chemical equilibria other than protonation/deprotonation of shell functional groups take place during titration. The apparent ‘loss’ of charges titrated between sequential addition of acid (pH 10.5 to 3.5) and that of base solution (pH 3.5 to 10.5) is the possible signature of a release of dissolved CO₂ by *C. vulgaris* [177], leading to a carbonatation of the medium (at basic pH values). At 25°C and in the presence of light (**Figure 2c**), Q is positive over the entire pH range at $c_{\text{NaNO}_3} = 30$ mM and 100 mM and increases strongly with c_{NaNO_3} .

Reversal of the sign of the titrated charge evidenced in **Figure 2b** (and, to some extent, in **Figures 2a,c** depending on pH and salt concentration conditions) is unexpected in view of the electrophoresis results that pinpoint a negative (electrokinetic) charge for pH between 4 and 9. It may be argued that

this apparent ‘inconsistency’ originates from the different time scales of the experiments (5 to 9 hours for proton titrations compared to few minutes for electrophoresis), which possibly defines different algae response to pH stress. Reports evidence indeed that *Chlorella* microalgae in contact with an environment of ‘unusual’ pH can regulate their internal pH as well as the pH in their phycosphere [178] around neutral value. To cope with such a pH stress, cells can deploy various metabolic strategies, e.g. inter-organelle proton exchanges, protons release via dedicated efflux pumps [179], and for chlorophyte microorganisms, the efficiency of these adaptative mechanisms depends intrinsically on light conditions [180]. In particular, internal pH regulation for *C. vulgaris* in media whose pH is comprised between 4 and 9 is a few hours-long process that gains efficiency under light-exposure conditions [179,181]. Under harsh pH conditions (typically for pH below 3 and above 10) cells viability drops dramatically under both dark and light-exposure conditions [179,181] as a result of important intracellular pH fluctuation and/or unregulated ion exchanges between inner and outer cell components [179,181]. In view of the above elements, we hypothesise that the increasing quantity of positive charges measured under light conditions (**Figure 2c**) is related to the response of *C. vulgaris* to imposed variations of pH and electrolyte concentration, a response that necessarily differs when titration is operated in dark (**Figures 2a,b**).

As an intermediate conclusion, the poor (quantitative) repeatability of the titration data and their strong dependence on illumination and temperature suggest, at least within the timescale of the titration experiments, that complex biological processes are involved in the regulation of the interfacial charge of *C. vulgaris*, which adds a difficulty (often overlooked in literature) in defining the electrostatics of their surface.

2.3. Force Spectroscopy measurements on microalgae

To further explore the electrostatics of microalgae soft interface, we detail below molecular interactions measured at the surface of single cells by chemical force spectroscopy (CFM technique [132,182,183]), between *C. vulgaris* and different AFM tips (**Figure 3**). Using controlled charged AFM probes, we evaluate and map the electrostatic properties of algal cell surface with a molecular resolution at pH close to physiological condition (**Figures 4,5**). Following a similar strategy, we address the hydrophobicity level of microalgae surface and compare the corresponding tip-to-cell surface adhesion features to those measured with electrostatic AFM probes so as to unravel their respective contributions to interactions involving microalgae (**Figure 6**). Finally, based on the outcomes from above measurements, we shed light on the effect of acidic pH on microalgae surface properties (**Figures 4-6**).

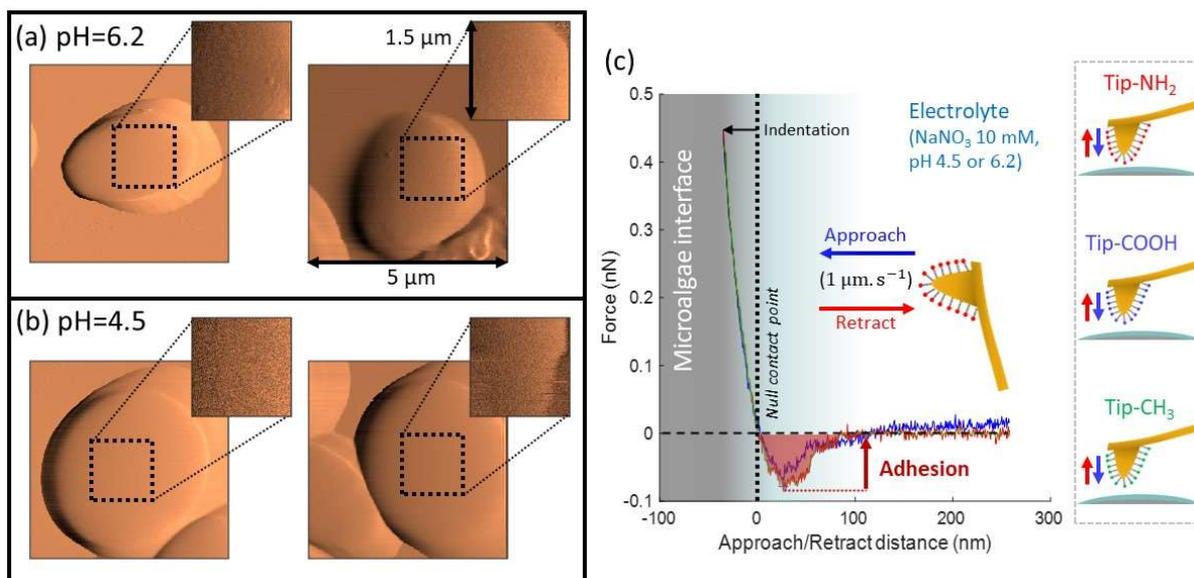


Figure 3. AFM topographic maps of microalgae at **(a)** pH=6.2 and **(b)** pH=4.5. The insets in the right top corners of the images **(a,b)** specify the areas where CFM measurements are performed using AFM tip functionalised with amine-, carboxyl- and methyl-terminated thiols, as schemed in **(c)**. Panel **(c)** displays a representative force-distance curve recorded at the tip approach (blue curve) and retraction (red curve), between tip-NH₂ and a microalgae surface at pH=6.2. From the retraction curve (red), we evaluated the work of adhesion that corresponds to the area under the force versus separation distance curve in the attraction domain (red-shaded area).

Figures 4-6 report maps of the adhesion of functionalised AFM probes on *C. vulgaris* surfaces, at pH=4.5 and 6.2, and fixed electrolyte concentration $c_{\text{NaNO}_3}=10$ mM. In detail, to map the tip-to-algal surface adhesion, we recorded the corresponding interaction force (nN) with a functionalised AFM-tip withdrawn at constant velocity from regularly spaced spots over the surface of a living microalgae, which in turn provided a map of force versus distance curves (e.g. curves in **Figure 3c**). Overall, most of the force-distance curves displayed “blunt” peaks (cf. insets in **Figures 4-6**). These peaks stem from unspecific interaction forces that induce unfolding of several biomolecules at *C. vulgaris* surface (cf. e.g. CFM on cellular membranes [184]). The positioning and magnitude of the peaks displayed in the AFM force curves were difficult to interpret using conventional analysis methods [129]. Consequently, as illustrated in **Figure 3**, the work of adhesion, denoted as W_A (nN.nm), was evaluated for every probed location of the cell surface, thereby converting the force vs. distance-maps into W_A -maps. Further considering the characteristic signal-to-noise ratio of the measurements, we determined a cut-off value of $W_A = 5$ nN.nm below which there is no tip-to-cell adhesion. Subsequently, for each tip functionalisation and pH condition adopted, we classified the W_A -maps obtained on different cells (at least 15 cells per examined condition, each cell being probed only once) according to their similarities in terms of statistical distribution of W_A values and/or spatial distribution of these values over the cell surface. In addition, we computed the cumulative statistical distribution of W_A values for each

identified set of similar maps (histograms in **Figures 4-6**), which gives an overall indication of the adhesion capacity of microalgae surfaces. For the sake of illustration, in **Figures 4-6** each set of similar W_A -maps is represented by one illustrative W_A map with a sample of 4 force-distance curves recorded upon tip retraction (see insets in **Figures 4-6**).

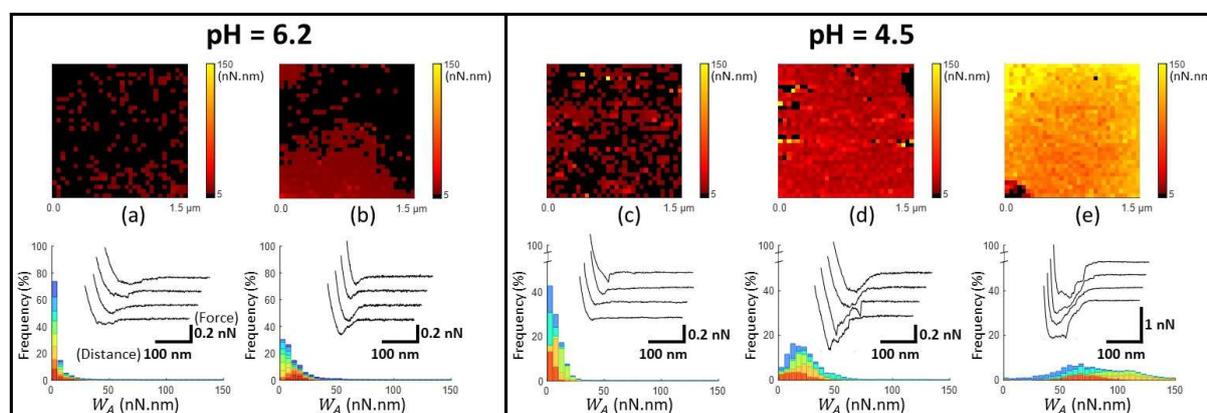
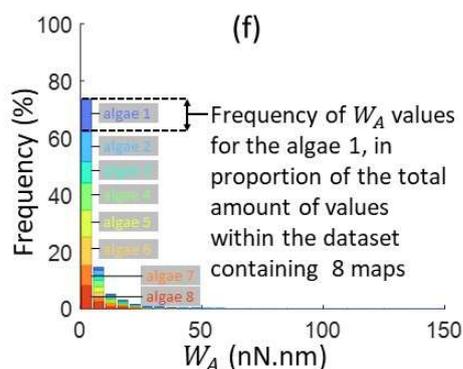


Figure 4. Work of adhesion W_A of AFM tips coated by thiol-NH₂ on *C. vulgaris* surface, in 10 mM NaNO₃ solution, for **(a,b)** pH=6.2 and **(c,d,e)** pH=4.5. The histograms **(a-e)** represent the cumulative distributions of W_A values for different sets of W_A -maps sorted according to similarity in W_A values distributions. The histograms in **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** and **(e)** represent the cumulative statistical distribution of W_A values from sets of 8, 8, 5, 5 and 5 W_A -maps (each on a different *C. vulgaris*), respectively. Each color in the histograms corresponds to the contribution of one W_A -map measured on a given cell to the overall W_A -histogram. For each histogram, a representative W_A -map is provided (1.5 μ m \times 1.5 μ m, 32 \times 32 pixels) and a collection of four illustrative force-distance curves is given in the insets of each histogram, with specified scales for the distance and force axes.



The schematics in **(f)** illustrates the composition of histograms presented in **Figures 4, 5 and 6**, taking **(a)** as an illustrative example. For a given dataset, each color in the graphic (8 in total) corresponds to the statistical distribution of W_A values for a single W_A -map of a microalgae surface which was probed only once. For a given W_A value, each colored bar represents the number of occurrences of that value in the associated W_A -map in proportion to the total number of values (pixels) in the dataset (here 8 \times 1024 pixels total). The envelope of the histogram corresponds to the cumulative statistical distribution of W_A values for the given dataset.

To assess the negative interfacial charges of *C. vulgaris*, we mapped microalgae surfaces with AFM tips coated by thiols terminated by amine groups (tip-NH₂), which act as positively charged probes [185]. At pH=6.2 (**Figures 4a,b**), the force distance curves at tip retraction (see insets) generally display a single peak with width of few tens nanometres (range of interaction) and an amplitude around -100 pN (e.g. red curve in **Figure 3**), which corresponds to adhesive interactions between tip-NH₂ and cell

surface. After evaluation of the work of these interactions, 2 sets of W_A -maps profiles were obtained (**Figures 4a,b**). W_A -maps in **Figure 4a** revealed randomly distributed adhesion sites over the microalgae surfaces, with W_A value of ca. 10 nN.nm (corresponding to 10 aJ). In some cases, W_A -maps displayed in **Figure 4b** feature adhesion domains where W_A values are slightly higher than in **Figure 4a**. At lower pH value (pH=4.5), the force-distance curves measured at tip retraction evidenced that both the magnitude and range of the attractive interaction significantly increased with the presence of some irregularities in the force-distance profiles (e.g. insets in **Figures 4d,e**). Overall, **Figures 4c-e** highlight that W_A is basically higher at pH=4.5 as compared to pH=6.2, with some microalgae even displaying remarkably strong adhesive surface (**Figure 4e**). At pH=4.5, W_A -maps can be categorized under 3 types of profiles (**Figures 4c-e**). On these figures, the sites corresponding to largest adhesion are still rather homogeneously distributed over the microalgae surfaces, a property that also applies to **Figure 4a**. However, at pH=4.5 the distributions in W_A values for a given cell *and* among cells are broader than at pH=6.2.

At neutral pH, the thiol terminal groups are (weakly) protonated into NH_3^+ – the acidity pK constant of the terminal groups of cysteamine thiols is ca. 8 [185] –, which promotes electrostatic attraction between coated AFM tips and the negatively charged microalgae surfaces (**Figure 1**). At lower pH, the surface charge of the tips- NH_2 increases due to the protonation of the terminal groups of cysteamine thiols [185], in agreement with the increase in electrostatic attraction suggested by **Figure 4** (panels **(a)-(b)** vs. **(d)-(e)**). The electrokinetic analysis evidenced a decrease in the average density (in absolute value) of the structural cell charges with decreasing pH (**Table 1**). The underlying pH dependence of $|\rho_0|$, if solely considered, would thus lead to decreasing values of W_A from pH 6.2 to 4.5. Accordingly, the variation of the charge of the tip with pH dominates apparently the one pertaining to the cell-wall and it governs, at least qualitatively, the way in which W_A changes with decreasing pH. There is another cell surface feature to be considered for a more complete overview of the processes that determine W_A with varying solution pH: it relates to the way the constitutive charged components of the cell wall in interaction with the tip- NH_3^+ are distributed over space. Such an information was qualitatively retrieved from analysis of electrophoretic data, with the conclusion that the diffuseness (or heterogeneity in the radial dimension) of an individual algal interface increases with decreasing salt concentration at fixed pH and increases at 1 mM C_{NaNO_3} with decreasing pH. Unfortunately, the assessment of the interface diffuseness operational during tip retraction cannot be inferred easily from electrokinetics as the very indentation of the charged tip into the cell prior to retraction has modified the distribution of cell structural charges in CFM experiments. In contrast, connections between electrostatics of diffuse interfaces as inferred from analysis of electrokinetic data and from AFM can

be drawn for the case of tip-to-cell force curves measured when approaching the tip towards the cell before contact [136]. In the current work, such approach-force curves were not considered because the corresponding measured attractive force was found to be of the same order of magnitude than that of the background noise. Interestingly, few force curves feature the unfolding of some cell wall components upon tip retraction, which is identified from the succession of multiple adhesion peaks at relative large distance (>100 nm) prior to final rupture (cf. insets **Figures 4d-e**).

As a last remark, we cannot *a priori* exclude that the strong cell-to-tip adhesion measured at pH=4.5 stems, at least partly, from physiological processes (evidenced during titration experiments, **Figure 2**) that lead to the release of e.g. metabolites or polysaccharides which then would interfere with cell surface-AFM tips interaction. Current literature reports however that such cell response occurs at extreme basic pH values [157]. In addition, the typical delay of cell incubation in the here-adopted liquid composition (1 to 3 hrs) prior to AFM data acquisition is significantly shorter than that for proton titration experiments, thereby minimizing somehow the drastic biology-mediated effects detected in **Figure 2**.

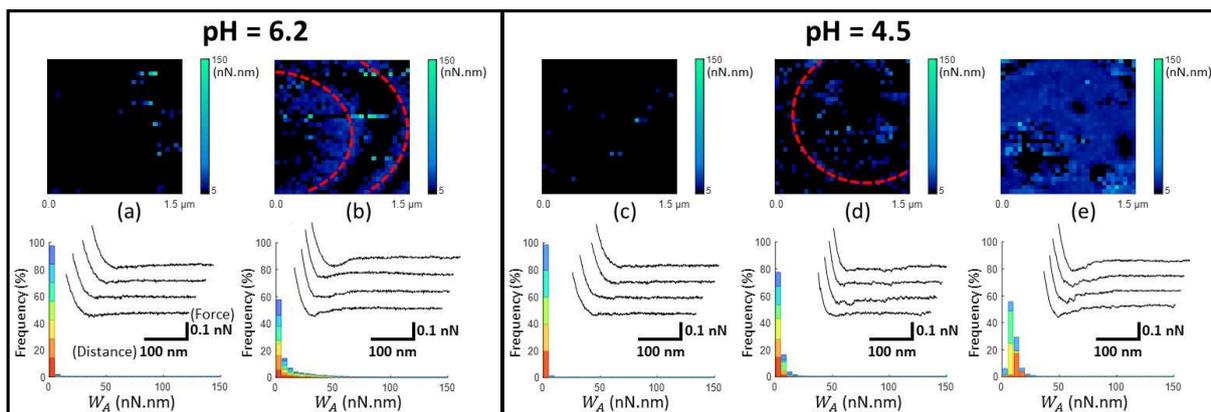


Figure 5. Work of adhesion W_A of AFM tips coated by thiol-COOH on *C. vulgaris* surface, in 10 mM NaNO_3 solution, for **(a,b)** pH=6.2 and **(c,d,e)** pH=4.5. The histograms **(a-e)** represent the cumulative distributions of W_A values for different sets of W_A -maps sorted according to similarity in W_A values distributions. The histograms in **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** and **(e)** represent the cumulative statistical distribution of W_A values from sets of 7, 7, 5, 6 and 4 W_A -maps (each on a different *C. vulgaris*), respectively. Each color in the histograms corresponds to the contribution of one W_A -map measured on a given cell to the overall W_A -histogram (cf. **Figure 4f**). In **(b,d)**, the red dotted ellipses highlight circular adhesion patterns on microalgae surfaces. For each histogram, a representative W_A -map is provided (1.5 μm x 1.5 μm , 32x32 pixels) and a collection of four illustrative force-distance curves is given in the insets of each histogram, with specified scales for the distance and force axes.

In **Figure 5**, we report the equivalent of **Figure 4** with use here of electrostatic AFM tips coated by thiols terminated by carboxyl groups (tip-COOH), which are commonly employed as negatively charged probes [186]. At pH=6.2 (**Figures 5a,b**), the adhesion of tips-COOH to cell surface is insignificant as

there is no detection of adhesion peaks (cf. representative curves in **Figure 5a**). However, measurements conducted on few cells feature poorly adhesive patches (**Figure 5b**, with $W_A \sim 10$ nN.nm). In **Figures 5c-e** (pH=4.5), the microalgae surface adhesion to tips-COOH remains weak even though a larger amount of adhesion events is detected over the cell surface (**Figures 5c-e**), some featuring few adhesive patches (**Figure 5d**) and others a homogeneously adhesive surface (**Figure 5e**). Overall, the weak adhesion measured at both pH 6.2 and 4.5 (**Figure 5**) is consistent with a dominant electrostatic repulsion between the negatively charged microalgae surface and the tips coating where thiol terminal groups COOH are deprotonated [187]. With decreasing pH from 6.2 to 4.5, both the algal shell and the tip coating get increasingly protonated, thereby decreasing the contribution of electrostatics to the overall measured interaction. Accordingly, the adhesion events featured in **Figures 5 b,d,e** likely originate from interaction processes other than electrostatic in nature.

Considering the tip coating properties under acidic pH conditions, protonated -COOH terminal groups are indeed prone to form hydrogen bonds with molecular partners of the cell wall [134]. This is confirmed by additional control measurements between tips and gold surfaces, both coated with thiols-COOH, which shows an increase of adhesion from pH 6.2 to 4.5 (**Figures S3a,b**). Hence, with lowering pH, the decrease in tip-to-cell electrostatic repulsion and the possible formation of hydrogen bonds between tip-COOH and cell wall components like carboxyl end groups [152] could explain the observed increase in the occurrence of adhesion events. For some situations where a significant adhesion was measured between tip-COOH and cell surface (**Figures 5b,d**), adhesion patches appear in the form of circular patterns centred on the top of *C. vulgaris* with respect to the sample support. The corresponding W_A -maps may thus suggest a difference in the nature of the cell wall compounds that interact with tips-COOH and tips-NH₂ (**Figures 4,5**).

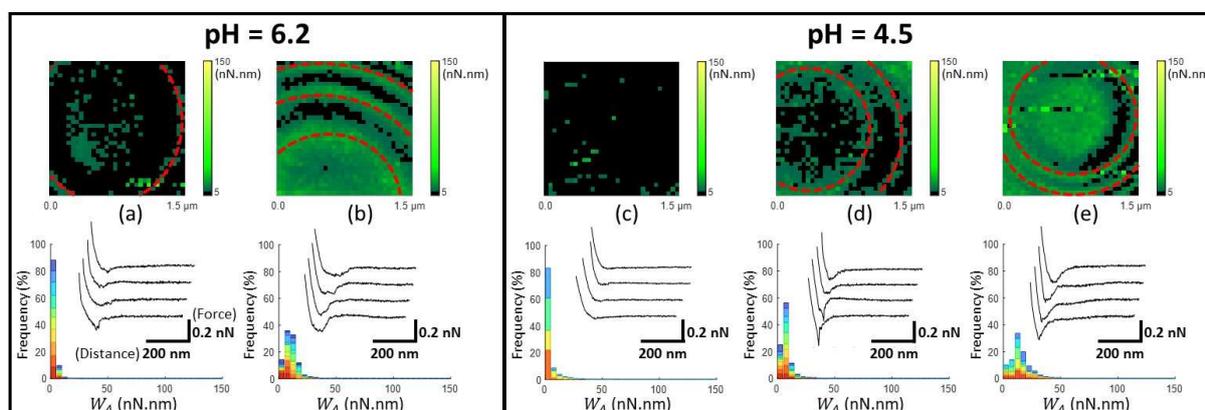


Figure 6. Work of adhesion W_A of AFM tips coated by thiol-CH₃ on *C. vulgaris* surface, in 10 mM NaNO₃ solution, for **(a,b)** pH=6.2 and **(c,d,e)** pH=4.5. The histograms **(a-e)** represent the cumulative distributions of W_A values for different sets of W_A -maps sorted according to similarity in W_A values distributions. The histograms in **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** and **(e)** represent the cumulative statistical

distribution of W_A values from sets of 10, 10, 4, 10 and 6 W_A -maps (each on a different *C. vulgaris*), respectively. Each color in the histograms corresponds to the contribution of one W_A -map measured on a given cell to the overall W_A -histogram. In **(a,b,d,e)**, the red dotted ellipses highlight circular adhesion patterns on microalgae surfaces (cf. **Figure 4f**). For each histogram, a representative W_A -map is provided (1.5 μm x 1.5 μm , 32x32 pixels) and a collection of four illustrative force-distance curves is given in the insets of each histogram, with specified scales for the distance and force axes.

Following the investigation of the electrostatic (and H-bonds) contributions of tip-to-cell adhesion, we now proceed to the determination of microalgae surface hydrophobicity described in literature as an important component of their interactions with their environment [152,169,170]. Accordingly, **Figure 6** reports CFM measurements performed on *C. vulgaris* surface using methyl-terminated thiol coated tips (tip-CH₃) – serving as hydrophobic probes [169,182,186] –, under similar pH and salt conditions as those prevailing in **Figures 4,5**. Overall, at pH=6.2 the centred value of the W_A -distributions is slightly higher than that determined with tips-NH₂ (**Figure 4**). Decreasing solution pH from 6.2 to 4.5 (**Figures 6c-e**) hardly impacts adhesion features, and similarly to **Figures 4 and 5**, it leads to a larger heterogeneity in the statistical distribution of W_A values (cf. histograms in **Figure 6**) among the probed microalgae surfaces. We further controlled how pH affected the adhesion of tip-CH₃ on planar gold surfaces coated with the very same thiols (**Figures S3c,d**) as those used for tip functionalisation. We observed that W_A decreases when decreasing pH, a trend we assign to proton binding by-/absorption on- the thiols [128,188]. This pH-dependence of W_A as revealed by controlled experiments is however not observed through the data in **Figure 6** as the decrease of pH from 6.2 to 4.5 does not clearly induce a decrease in the hydrophobic tip-to-cell adhesion. Comparison between **Figure 6** and **Figure 4** further indicates that the hydrophobic contribution to the interactions involving *C. vulgaris* surface at pH 6.2 and 4.5 is lower (in terms of both magnitude and range) than the electrostatic contribution.

Interestingly, regardless of pH, the W_A -maps displayed in **Figures 6a,b,d,e** show that the distributions of adhesion sites at the microalgae surface form circular and concentric patterns, similar to those identified with tips-COOH (**Figures 5b,d**). These patterns reflect a peculiar spatial distribution of hydrophobic compounds at the cell wall of *C. vulgaris* under the measuring conditions adopted in this work. The corresponding spatial heterogeneities over the cell surface are not distinguishable on the topographic images of *C. vulgaris* presented in **Figures 3a,b** and on those reported elsewhere [133]. We further note that similar circular and concentric patterns are discernible in some of the CFM maps reported in literature for other types of algae [167]. Remarkably, these concentric patterns are systematically centred on the top of the microalgae surface (dome) with respect to the sample support on which *C. vulgaris* is attached. This property might be a surface phenotype of *C. vulgaris* cell wall, which constrains the orientation of the microalgae on the supporting PEI-coated glass surface.

Conversely, we could hypothesize that this pattern is a result of microalgae immobilization onto PEI and associated modification of cell surface tension [189]. It cannot be excluded that such a pattern of hydrophobic compounds is also related to a specific repartition of lipids within the *C. vulgaris* cell wall/membrane [174,190,191]. At this stage, the above assumptions are obviously largely speculative, and their validation requires additional analysis that goes beyond the scope of this work.

3. Conclusions and perspectives

In this work, we address the interfacial properties of microalgae at various relevant scales of biological organization, from the population level via electrophoresis and proton titration experiments, down to the cellular and molecular scale by CFM techniques, as a function of environmental conditions including pH. Analysis of the electrophoretic features of *C. vulgaris* cells evidences a marked heterogeneity of the microalgae interface as electrolyte concentration and/or pH get lower, due to possible diffuse swelling of cell peripheral region and/or increase in cell surface heterogeneity under acidic conditions. We further evidence that potentiometric proton titrations cannot provide quantitative information on cell double layer charging process as interfering biological processes largely contribute to proton charge balance at the cell/solution interface. Using functionalized AFM tips, the electrostatic, hydrophobic and H-bonds contributions to tip-to-cell adhesion features are evaluated, and connections between electrostatic descriptors of the algae interface derived from electrokinetics (population scale) and CFM (single cell and molecular scales) can be established. CFM results further suggest that electrostatics dominates over hydrophobic and hydrogen-bonds contributions to the overall tip/cell interaction measured under the here-examined salt concentration and pH conditions. Interestingly, CFM measurements collected with use of -CH₃ and -COOH coated tips reveal the existence of spatialized cell wall (hydrophobic) patterns.

While evidencing the multiscale heterogeneity of *C. vulgaris* interfaces (from the population to the single cell level, and over the surface of a given individual) and underlining the possible role(s) played by cell physiology in regulation of interfacial charges, our work provides insights into electrostatics and hydrophobicity features of *C. vulgaris*. The results may serve as a new basis for the interpretation of microalgae interactions with their ionic and/or particulate environment beyond approximate zeta potential concept and DLVO theory in the framework of which particles are incorrectly viewed as hard and homogeneous systems. We believe that such fundamental understanding of the interfacial properties governing cell behaviour would contribute to the improvement of industrial or environmental exploitation of microalgal resources.

4. Material and Methods

4.1. Culture of the microalgae

Chlorella vulgaris (C211-11B) were cultivated in 250 mL beakers (corked with air-filter cap) containing 100 mL of Lefebvre-Czarda (LC) medium, inside an incubator Innova 42 (Eppendorf) thermostated at 23°C, under day/night cycle of 16 h/8 h under permanent agitation at 94 RPM. The cell density was controlled via measurement of the optical density (OD) using spectrometer UV-2501PC (Shimadzu). From cell counting experiments, we determined that an OD value of unity at an absorption wavelength of 686.5 nm corresponds to $2.47 \cdot 10^7$ cells per millilitre. The microalgae used for all measurements in this work were harvested at 6 days of growth, during the mid-log growth phase.

4.2. Electrophoresis

The electrophoretic mobility of *Chlorella vulgaris* (C211-11B) microalgae was measured as a function of pH (4, 6.2 and 9) and concentration of NaNO₃ (Sigma-Aldrich, purity >99%) in range from 1 mM to 250 mM at room temperature using a Zetaphoremeter IV device (CAD Instruments). Prior measurements, cells were washed twice by centrifugation-resuspension (720 g for 6 min) in 10 mM NaNO₃. Further dilution by ultrapure water or salt addition were made to obtain NaNO₃ solution at different concentrations with a final OD_{686.5nm} value of 0.7. The cell density was chosen in order to optimize the measurement statistics of the electrophoretic mobility distribution of the cells in the different conditions. pH values were adjusted by proper addition of HNO₃ (0.1 M, Titrapur, Sigma-Aldrich) and NaOH (0.1 M, Carl Roth) solutions. Each reported data point for a given NaNO₃ concentration is the average of 6 mobility acquisitions on 3 different batches of microalgae per tested pH condition, with one replicate per batch.

4.3. Potentiometric proton titrations

Chlorella vulgaris (C211-11B) microalgae were titrated at different NaNO₃ concentrations in a closed container using a TITRANDO 809 (Metrohm) controlled by tiamo2.4 software. 20 mL of microalgae culture suspension were harvested after 6 days of growth, centrifugated during 6 min at 720 g using Centrifuge 5804 R (Eppendorf) and rinsed with 30 mL NaNO₃ (10 mM) solution. Centrifugation and rinsing were repeated to get rid of LC growth medium. From the rinsed cell suspension, we prepared a 40 mL dilution in NaNO₃ 10 mM at pH 3.5 defined by a cell density of 0.7. The sequential titration process consisted into 5 successive titrations performed on a given microalgae sample, under light or dark conditions, in thermostated environment at 5°C or 25 °C, and under a permanent flux of argon to avoid external sample contamination by carbon dioxide. The first titration in NaNO₃ 10 mM was made by addition of NaOH 10 mM (Carl Roth) until pH value stabilised to 10.5. The electrolyte concentration was then increased to 30 mM by addition of 1 M NaNO₃ (Sigma-Aldrich) while maintaining pH to 10.5. The second and third titrations corresponded to a backward titration

from pH 10.5 to 3.5 upon addition of 10 mM HNO₃ (Titrapur, Sigma-Aldrich), and to the forward titration from pH 3.5 to 10.5, before a new adjustment of electrolyte concentration to 100 mM. The fourth and fifth titration then followed, from pH 10.5 to 3.5 and pH 3.5 to 10.5, respectively. The pH range over which samples were titrated was chosen so as to lead to a complete (de)protonation of the -OH and -COOH chemical groups carried by chlorophyte microalgae surface [152,173]. “Blank” (i.e. in the absence of cells) sequential titrations were also performed following the above protocol, in order to subtract the contribution from the electrolyte dispersing medium. The results displayed in **Figure 2** are the titrated charges collected on a single *C. vulgaris* batch sample by addition of NaOH at 10 mM, 30 mM and 100 mM NaNO₃ concentrations after subtracting the background electrolyte contribution measured from “blank” experiments.

4.4. Preparation of microalgae for AFM measurement

C. vulgaris were harvested after 6 days of cultivation in LC medium. After 6 min at 720 g centrifugation using centrifuge 5804 r (Eppendorf), the microalgae samples were rinsed in NaNO₃ (10 mM) solution buffered by MES (1 mM), at pH 4.5 or 6.2 (depending of the pH condition tested). Preparatorily, a 2 cm x 2 cm rectangular glass slides were incubated 45 min in RBS-25 detergent (0.1%) at 60°C, rinsed abundantly with ultrapure-water, dry with N₂, and finally incubating in PEI (0.1%, Sigma M_w=750,000 g mol⁻¹) solution during 20 min. After rinsing the PEI, a drop of 1 mL NaNO₃ plus microalgae suspension was deposited during approximately 15 min, allowing time for the microalgae to adhere on the surface. Finally, the glass slides covered by microalgae were rinsed with NaNO₃ solution at the ionic strength and pH value tested.

4.5. Preparation of thiol coated AFM tips

Oxide-sharpened microfabricated Silicon-Nitride cantilevers with gold coating (NPG-10, Bruker Corporation) were used and their spring constants (of nominal values 0.06 N m⁻¹) were accurately determined on the basis of the thermal noise method [192]. Prior to functionalisation, AFM tips were cleaned for 5 minutes by UV-ozone treatment, rinsed in ethanol and dried with N₂. *For amine functionalisation*, tips were immersed for 2 hours in a 20 mM Cysteamine thiol solution in 0.1 M MES buffer and rinsed twice in NaNO₃ solution. *For carboxyl functionalisation*, tips were immersed overnight in a 1 mM 16-Mercaptohexadenoic acid (16-MHDA) solution in ethanol absolute anhydrous and rinsed with ethanol. *For methyl functionalisation*, tips were immersed overnight in a 1 mM Dodecanethiol solution in ethanol absolute anhydrous and rinsed with ethanol.

4.6. Atomic Force Microscopy measurements

AFM force-volume measurements and contact imaging were performed at room temperature using an dimension ICON set up (Bruker Corporation) with Nanoscope operation software (Bruker Corporation). In **Figure 3a,b**, Peak-force measurement were performed to provide topographic maps

of *C. vulgaris* surfaces, using Silicon-Nitride cantilevers without coating. In **Figures 4-6**, Force-separation distance curves for interacting thiol-coated tips and microalgae were obtained in NaNO₃ solution (10 mM), buffered with MES (1 mM) at pH 4.5 and pH 6.2. For statistical analysis purpose, at least two tips were used per microalgae sample, and cells from several *C. vulgaris* batches were probed per pH and tip coating condition. For each pH condition and tip coating tested, adhesion maps were obtained by recording multiple (32×32 pixels) force-distance curves on 1.5 μm × 1.5 μm areas of microalgae. Unless otherwise stated, all force curves were obtained using an applied force of 500 pN and approach and retraction speeds of 1 μm s⁻¹ with ramp size comprised between 300 and 500 nm. Control measurements performed with tip-COOH and tip-CH₃ and -COOH/-CH₃ gold coated silicon wafers were performed at pH 6.2 and 4.5 (**Figure S3**).

CRedit authorship contribution statement.

Nicolas Lesniewska: Methodology, Software, Formal analysis, Validation, Investigation, Writing - original draft. **Jérôme F.L. Duval:** Conceptualization, Software, Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing, Supervision. **Céline Caillet:** Methodology, Writing - review & editing. **Angelina Razafitianamaharavo:** Methodology, Software, Writing - review & editing. **José P. Pinheiro:** Methodology, Investigation, Software, Writing - review & editing. **Isabelle Bihannic:** Investigation, Writing - review & editing. **Renaud Gley:** Methodology, Technical support, Writing - review. **Hélène Le Cordier:** Methodology, Technical support, Writing - review & editing. **Christophe Pagnout:** Writing - review. **Bénédicte Sohm:** Writing - review. **Audrey Beaussart:** Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements. This work was supported by ANR grant ANR-20-CE34-0005-01 to AB. This work was partly done with resources from the Pôle de Compétences en Physico-Chimie de l'Environnement as well as the Pôle de compétences en Biologie Environnementale, ANATELo, LIEC laboratory, UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Physicochemical surface properties of *Chlorella vulgaris*: a multiscale assessment, from electrokinetic and proton uptake descriptors to intermolecular adhesion forces

Nicolas Lesniewska*¹, Jérôme F.L. Duval*¹, Céline Caillet¹, Angelina Razafitianamaharavo¹, José P. Pinheiro¹, Isabelle Bihannic¹, Renaud Gley¹, Hélène Le Cordier¹, Christophe Pagnout², Bénédicte Sohm², Audrey Beaussart*¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-54000 Nancy, France

²Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-5700, Metz, France

*E-mails: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, Jerome.duval@univ-lorraine.fr, audrey.beaussart@cnrs.fr

This supporting material contains 3 pages, 3 references and 3 figures. It is organized as follows:

- A. Electrophoretic mobility of *C. vulgaris* as a function of pH and salinity.
- B. Sequential potentiometric proton titrations on *C. vulgaris* (dark, 25°C).
- C. CFM control measurements using AFM tips and gold surfaces both coated by -COOH and -CH₃ terminated thiols.

A. Electrophoretic mobility of *C. vulgaris* as a function of pH and salinity.

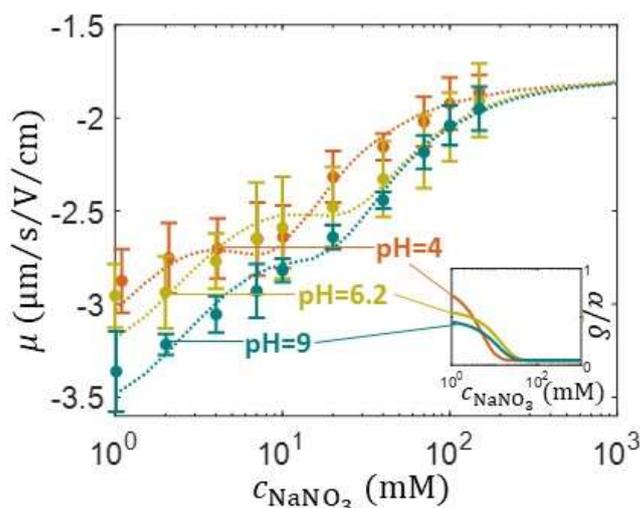


Figure S1. Electrophoretic mobility μ of *C. vulgaris* measured (symbols) as a function of NaNO_3 concentration at pH=4, pH=6.2 and pH=9 (indicated). Each reported data point is the average of 6 electrophoretic mobility acquisitions on 3 different batches of microalgae per tested pH condition, with one replicate per batch. The colored dotted curves represent fits of data from Duval-Ohshima model [111]. See text for details.

B. Sequential potentiometric proton titrations on *C. vulgaris* (dark, 25°C).

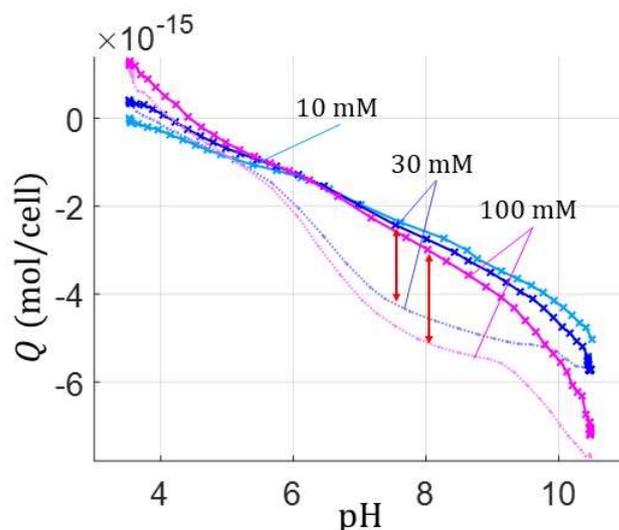


Figure S2. Titrated amounts of mean charge per microalgae cell, Q , as a function of solution pH. Data are measured upon addition of NaOH (10 mM) (solid curves, forward titration) for different NaNO_3 electrolyte concentrations (indicated), and addition of HNO_3 (10 mM) (dotted curves, backward titration). The sequential potentiometric titrations were performed each on a single *C. vulgaris* batch, under argon atmosphere within a thermoregulated container in dark at 25°C. The inflection zone detected in the acid titration curves (marked by red arrows) suggests the presence of carbohydrate in solution, possibly released by the microalgae.

C. CFM control measurements using AFM tips and gold surfaces both coated by -COOH and -CH₃ terminated thiols.

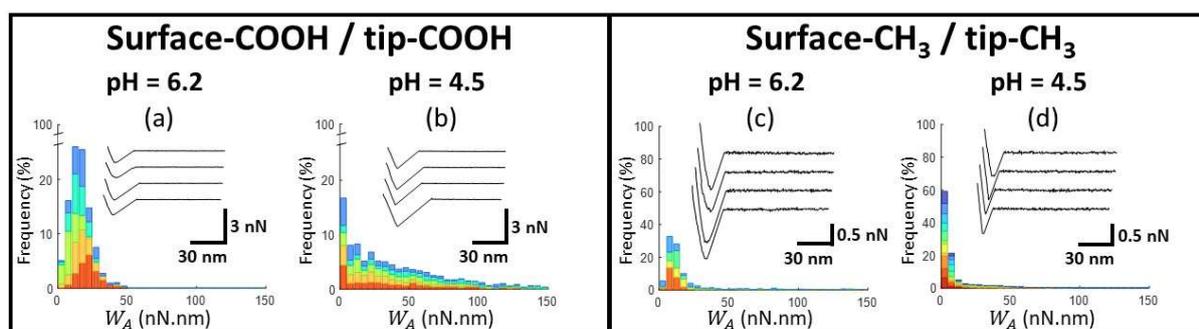


Figure S3. Work of adhesion W_A of AFM tips coated by thiol-COOH (**a,b**) and thiol-CH₃ (**c,d**) on gold surfaces coated with thiol-COOH (**a,b**) and thiol-CH₃ (**c,d**), in 10 mM NaNO_3 electrolyte, at pH=6.2 and pH=4.5 (indicated). The histograms in (**a**), (**b**), (**c**) and (**d**) represent the cumulative statistical distribution of W_A values from sets of 5, 5, 4 and 11 W_A -maps, respectively. Each color in the histograms corresponds to the contribution of one W_A -map measured on a given functionalized gold surface to the overall W_A -histogram. From (**a**) to (**b**), the increase of the adhesion is attributed to the formation of hydrogen bonds between protonated -COOH tip and -COOH gold surface [134]. For hydrophobicity control measurements (**c,d**), the decrease in the adhesion when lowering pH is attributed to proton binding by-/absorption on- the thiols coating both the tip and the gold surface [182].

Chapitre 3 :

Électrostatique des (bio)interfaces molles : correction de la théorie champ moyen de Poisson-Boltzmann incluant les effets de taille des ions, de décrément diélectrique et des corrélations ion-ion

Les doubles couches électriques (DCE) jouent un rôle central dans la science des interfaces et sont des éléments clés de l'électrohydrodynamique des surfaces, de l'électrodynamique des particules ou encore de la stabilité des colloïdes contre l'agrégation dans les milieux aqueux. L'électrostatique de surfaces chargées est également importante dans les processus physicochimiques impliqués dans les interactions entre les (bio)colloïdes et divers éléments de leur environnement (contaminants, ions, nanoparticules, etc.). L'étude mécanistique de ces processus nécessite une formulation adéquate de la distribution spatiale du potentiel électrostatique à l'interface entre une surface chargée et un électrolyte. Dans ce but, des formulations analytiques et numériques de la théorie de champ moyen de Poisson-Boltzmann (Mean Field Poisson Boltzmann, MFPB) ont été élaborées pour décrire l'électrostatique des particules. Le modèle classique MFPB possède alors de nombreuses limitations notamment parce que les ions de l'électrolyte y sont considérés comme des charges ponctuelles non interagissant. En conséquence, plusieurs études se sont efforcées de corriger la théorie MFPB pour tenir compte de la taille finie des ions, du décrément diélectrique et/ou des corrélations ion-ion.

Cependant, toutes ces formulations de champ moyen de l'électrostatique interfaciale se réfèrent principalement au cas d'interfaces/particules dures définies par une distribution surfacique de charges. Or, il est désormais admis que cette représentation historique des interfaces ne s'applique pas aux colloïdes/interfaces dits mous qui arborent une distribution tridimensionnelle de charges structurales. Cela concerne un large spectre de colloïdes d'intérêt pratique, dont les microalgues (cf. Chapitre 2). Comme pour les interfaces dures, la prise en compte de la taille finie des ions, des corrélations ion-ion ou du décrément diélectrique dans la théorie MFPB applicable aux particules/interfaces molles (dénommée ci-après SMFPB) est a priori nécessaire pour une compréhension de leurs propriétés électrostatiques, en particulier pour des systèmes fortement chargés et/ou des électrolytes multivalents. Néanmoins, à notre connaissance, les corrections rapportées de la théorie SMFPB se réfèrent seulement à la considération de l'effet de la taille finie des

ions pour des électrolytes symétriques et pour des systèmes particuliers dont l'épaisseur de la couche molle légitime ou non l'applicabilité de la représentation électrostatique de Donnan.

Ce chapitre présente sous forme d'article (publié en mars 2023 dans *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 642 (2023), p. 154-168), une extension du formalisme classique de Poisson Boltzmann applicable aux interfaces/particules molles afin de tenir compte de la taille finie des ions, du décrétement diélectrique et des corrélations ion-ion. Le modèle proposé représente la DCE d'une particule composée d'un cœur dur (imperméable aux ions) enrobé par une couronne molle (perméable aux ions) en contact avec un électrolyte asymétrique et multivalent. Ainsi, la représentation SMFPB permet d'évaluer la distribution de potentiel à la surface du cœur, dans la couronne et dans la solution électrolyte externe, en supposant que l'épaisseur de la DCE est faible par rapport à la dimension de la particule et en ignorant les contributions latérales à l'électrostatique de la surface du cœur. Il est alors démontré que le décrétement diélectrique et les corrélations ion-ion affectent principalement la distribution du potentiel aux interfaces cœur/couronne et couronne/solution, respectivement, tandis que la prise en compte explicite des volumes exclus des ions de l'électrolyte conduit essentiellement à une réduction de l'écrantage des charges provenant de la surface du cœur de la particule et de la couronne molle. Nous montrons en outre que la taille finie des charges structurales dans la couronne entraîne une réduction de l'écrantage de ces mêmes charges par les ions de l'électrolyte par rapport à la situation où ces charges sont traitées comme des objets ponctuels. Ainsi, la distribution de potentiel établie en utilisant notre théorie modifiée de l'électrostatique des particules molles s'écarte de manière significative des prédictions standards, en termes à la fois de magnitude et de signe du potentiel, ainsi qu'en termes d'inversion de potentiel pour les particules molles possédant une fonctionnalité zwitterionique.

Par ailleurs, nous démontrons que l'existence ou non d'un potentiel de Donnan dans une couche polyélectrolyte est conditionnée par les valeurs prises par la densité volumique de charges structurales, la force ionique et les tailles des ions. Cette condition s'ajoute à la contrainte triviale selon laquelle la dimension de la couronne doit excéder de manière significative l'épaisseur de la couche de Debye intra-particulaire.

Dans le cadre de cette étude de modélisation, l'inhomogénéité éventuelle de la couronne peut être prise en compte de façon effective. Notre formalisme évite ainsi la modélisation complexe des impacts possibles des ions de l'électrolyte sur la structure même de la couronne avec, par exemple, des effets de gonflement/rétrécissement de la couronne qui en résulteraient. Ces derniers processus sont représentés efficacement par des variations ad hoc de l'épaisseur de la couronne et d'un paramètre d'hétérogénéité (ou diffusivité) de l'interface, conformément à la pratique courante pour l'analyse de la réponse électrocinétique des surfaces hétérogènes molles. Il est évident qu'une compréhension plus

approfondie de l'électrostatique des interfaces polyélectrolytes modèles et bien contrôlées peut bénéficier d'une mise en œuvre avancée des corrélations locales ion-couronne, mais la conception de tels modèles pour des particules biologiques molles complexes demeure une tâche difficile. Dans ce travail, nous démontrons comment les distributions hétérogènes de charges structurales dans la couronne ont un impact sur le profil du potentiel électrostatique. Cette hétérogénéité, qui se traduit par une expansion progressive de la couronne chargée vers la solution électrolytique extérieure, s'accompagne d'une diminution de la densité de charges structurales dont la quantité totale reste constante (un gonflement de la couronne). Cela conduit à une augmentation du champ électrique à la surface du cœur de la particule et à une diminution de la magnitude du potentiel dans la couronne, avec pour résultat une extension du domaine interfacial où les corrélations ion-ion sont opérationnelles et une diminution des effets stériques des ions dans la couronne. Cela se traduit par un déplacement dans l'espace des maxima et minima du potentiel qui caractérisent la distribution pseudo-oscillatoire du potentiel à l'interface, ces oscillations étant la signature de corrélations ion-ion significatives.

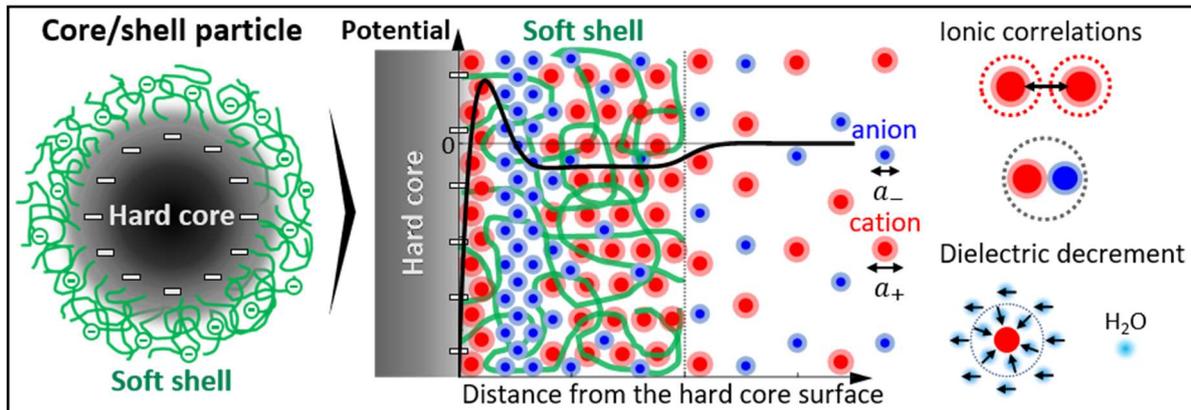
Electrostatics of soft (bio)interfaces: corrections of mean-field Poisson-Boltzmann theory for ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations

Nicolas Lesniewska*, Audrey Beaussart, Jérôme F.L. Duval*

Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

*E-mails: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, jerome.duval@univ-lorraine.fr

Graphical Abstract



Abstract

Hypothesis. Electrostatics of soft (ion-permeable) (bio)particles (e.g. microorganisms, core/shell colloids) in aqueous electrolytes is commonly formulated by the mean-field Poisson-Boltzmann theory and integration of the charge contributions from electrolyte ions and soft material. However, the effects connected to the size of the electrolyte ions and that of the structural charges carried by the particle, to dielectric decrement and ion-ion correlations on soft interface electrostatics have been so far considered at the margin, despite the limits of the Gouy theory for condensed and/or multivalent electrolytes. *Experiments.* Accordingly, we modify herein the Poisson-Boltzmann theory for core/shell (bio)interfaces to include the aforementioned molecular effects considered separately or concomitantly. The formalism is applicable for poorly to highly charged particles in the thin electric double layer regime and to unsymmetrical multivalent electrolytes. *Findings.* Computational examples of practical interests are discussed with emphasis on how each considered molecular effect or combination thereof affects the interfacial potential distribution depending on size and valence of cations and anions, size of particle charges, length scale of ionic correlations and shell-to-Debye layer thickness ratio. The origins of here-evidenced pseudo-harmonic potential profile and ion size-dependent screening of core/shell particle charges are detailed. In addition, the existence and magnitude of the Donnan potential when reached in the shell layer are shown to depend on the excluded volumes of the electrolyte ions.

Keywords: Soft interfaces, Electrostatics, Modified Poisson-Boltzmann theory, finite ion size, dielectric decrement, ion-ion correlations, soft particle heterogeneity.

1. Introduction

Electric double layers (EDLs) play a central role in interface science and they are key components of surface electrohydrodynamics [109], particle electrostatics [193], or colloid stability against aggregation in aqueous media [87,194]. Surface electrostatics is of further concern in numerous physicochemical processes underlying e.g. the reactivity of (nano)particles with respect to metals [195,196] and organic macromolecules [176,197], the (bio)availability of metal complexes at metal-accumulating biointerfaces [198,199], the ecotoxicology of metal oxide nanoparticles [200,201], the kinetics of electron transfer reactions at electrochemical surfaces [202,203], or the thermodynamics of ionic surfactants [204,205].

Mechanistic assessment of the aforementioned processes is tied to a proper formulation of the spatial distribution for the electrostatic potential at the charged particle/electrolyte interface. In that respect, numerical and analytical solutions to the mean field Poisson-Boltzmann (MFPB) theory (cf. e.g. [19]) have long been elaborated for charged colloids that are impermeable to ions of the background electrolyte (so-called *hard interfaces*). Evaluation of MFPB formalism for such interfacial systems is now well documented over a large spectrum of electrostatic settings tackled or not within the Debye-Hückel approximation (cf. e.g. [18]). The scenarios explored so far include the analysis of effects associated with particle geometry and particle curvature to Debye layer thickness ratio [206], the influence of surface charge/potential magnitude [207], that of the ion valence and the electrolyte concentration [208] under conditions where EDLs of neighbouring particles are in interaction or electrically isolated [28]. The outcome of MFPB theory has been validated at qualitative and quantitative levels [209] from confrontation to simulations and experiments (e.g. electroosmosis [23], AC and DC electrophoresis [24], Atomic Force Microscopy (AFM) [25]), especially in dilute symmetrical electrolytes.

However, classical MFPB theory for hard interfaces suffers from several well-recognized limits [26]. Namely, it considers the electrolyte side of the particle/medium interface as an assembly of point-like ions, which comes to discard effects associated with finite ion size, ion-solvent and ion-ion interactions. Accordingly, there have been efforts in the literature to correct MFPB theory for finite ion size, dielectric decrement or ion-ion correlations [16,46], and evaluate experimentally their implications in several practical situations [53,54]. For the sake of illustration, ion condensation close to a charged surface explains why the use of the classical MFPB model may lead to misevaluation of particle surface charge density [44]. In addition, there is a large body of literature that pinpoints the importance of ionic correlations for sufficiently dense ionic clouds in the vicinity of charged surfaces (cf. e.g. [45] and references therein). Notably, ion-ion correlations at a charged interface may lead to the reversal of the surface charge due to charge overneutralization by the counterions then organized in a closed-packed

layer adjacent to the surface, the thickness of that layer being dependent on ion size [16]. In line with experimental data, this phenomenon explains possible attractive electrostatics between hard surfaces carrying charges of the same sign [210], or the reversal of the polarity of charged surfaces in water upon addition of multivalent ions [121]. The prediction of double-layer capacitance at electrode/solution interfaces under high applied voltage, the description of the specific adsorption of ions and the evaluation of the electrokinetic charge at hydrophobic or hydrophilic surfaces were further shown to be improved upon integration of spatially dependent dielectric permittivity in MFPB formalism for hard surfaces [211].

All above mean-field formulations of interfacial electrostatics refer to the case of hard interfaces/particles defined by a 2D charge distribution [13]. However it now accepted that this historical representation of interfaces does not apply to so-called soft colloids/interfaces that harbour 3D distributed structural charges [212], e.g. bacterial interfaces [135], viral particles [96], supported-polyelectrolyte layers and core/shell colloids [213], polymeric particles featuring a hairy surface layer [214], or particles like dendrimers [175], to quote only a few. Indeed, the defining electrostatic and electrokinetic properties of soft interfaces significantly differ from those of their hard counterparts, as evidenced by numerous experimental and theoretical reports invoking MFPB equation (uncorrected for molecular effects) with account of the contribution of 3D structural charges (cf. e.g. [215] and references therein). As an illustration, the electrophoretic mobility of soft particles with zwitterionic functionality (e.g. cationic core and anionic shell) was shown to change sign with varying the concentration of (dilute) *monovalent* electrolytes due to the respective contributions of the cationic and anionic structural charges to the potential at the shell/electrolyte interface depending on intraparticle Debye layer thickness [83], in line with AFM experiments [175].

Like for hard interfaces, the implementation of finite ion size, ion-ion correlations or dielectric decrement within MFPB theory applicable to soft particles/interfaces (**denoted hereafter as SMFPB**) is *a priori* required for a complete and comprehensive understanding of their electrostatic properties, especially for highly charged systems and/or multivalent electrolytes. However, to the best of our knowledge, reported corrections of SMFPB theory refer mainly to the implementation of finite ion size in symmetrical electrolytes for particulate systems whose soft layer thickness legitimates or not the applicability of Donnan electrostatic representation [74]. The presence of a charged rigid surface that supports this soft layer – a configuration that applies to numerous engineered soft (bio)interfaces and particles – is further generally ignored (cf. e.g. [110] and references therein).

In view of the above elements, we elaborate here an extension of the classical SMFPB model so as to describe the electrostatic potential distribution around an isolated core-shell particle in a multivalent electrolyte with full integration of the effects associated with finite ion size, dielectric

decrement *and* ion-ion correlations. Numerical solutions of the so-modified SMFPB model are provided for different electrostatic descriptors pertaining to both the core and shell part of the soft particle under conditions where Donnan potential is reached or not within the soft particle layer [64]. Analytical equations defining the Donnan potential are further derived with the explicit account of finite ion size for both symmetrical and unsymmetrical electrolytes, and with the account of the size of the shell charges. The respective contributions of the charged (2D) core and (3D) shell particle components to the intertwined spatial distributions of counter/co-ions and electrostatic potential are critically analysed depending on the molecular effects (finite ions size, dielectric decrement and ionic correlations) that we consider separately or in combination. Overall, we address here the way in which each of these molecular effects contributes to the organisation of ions at a soft interface, from the very vicinity of the charged core to the shell layer and beyond. Of interest is the identification of the scenarios where modulations of the mean-field potential distribution caused by a given molecular effect are predominant, attenuated or dominated by variations of potential that result from another molecular process. The flexibility of the theory allows the treatment of the extremes of hard and fully porous particles (devoid of shell and core, respectively), as well as core/shell interfaces with zwitterionic functionality [83,216].

2. Theory

2.1. Setting the stage

In the following developments, we consider a spherical core/shell particle with radius $r_p = r_c + \delta$, where r_c and δ are the core radius and the shell layer thickness, respectively. In line with common assumption [212], the particle features here homogeneous distributions of charges along the core surface, and in the polar and azimuthal directions within the shell compartment (**Figure 1**). Accordingly, we adopt the radial coordinate system r with the origin $r = 0$ positioned at the particle centre, and the introduction of inhomogeneous distribution of shell charges in the radial direction is possible (cf. discussion below). We define the dimensionless spatial variable X by $X = \kappa(r - r_c)$ where κ^{-1} is the Debye layer thickness given by $\kappa^{-1} = 1 / \sqrt{2F^2 I / (RT \varepsilon_0 \varepsilon_s)}$ with ε_0 the dielectric permittivity of the vacuum, ε_s the relative dielectric permittivity of the solvent (water), R the gas constant, T the absolute temperature, F the Faraday number, and $I = \sum_{i=+,-} z_i^2 c_i^\infty / (2N_A)$ is the ionic strength of the solution (mol m^{-3}) that contains one type of cations and one type of anions with bulk number concentrations c_+^∞ and c_-^∞ (m^{-3}) and valences z_+ and z_- , respectively, and N_A is the Avogadro

number. Following Gupta et al. [30], we rewrite c_+^∞ and c_-^∞ in the form $c_+^\infty = z_-c_0$ and $c_-^\infty = z_+c_0$ (which ensures bulk electroneutrality), so that $1/\kappa$ can be recast in the form

$$1/\kappa = 1/\sqrt{z_+z_-(z_+ + z_-)e^2c_0/(k_B T \epsilon_0 \epsilon_s)} \quad (1)$$

with k_B the Boltzmann constant and e the elementary charge. The case of soft particles with radius r_p verifying $\kappa r_p \gg 1$ (thin electric double layer regime) is addressed in this work. Such soft particles correspond to e.g. micro-sized biocolloids like bacteria or microalgae [173] or nanosized colloids (e.g. dendrimers or viruses [39,40,45]) dispersed in aqueous solutions with sufficiently high values of I . In turn, the electrostatic potential distribution at the particle/medium interface, denoted as $\psi(r)$, is governed by the Poisson-Boltzmann equation (modified or not for molecular effects) written in planar geometry [13,213]. We introduce below $y(r) = F\psi(r)/RT$ the dimensionless potential at the radial position r , and the corresponding dimensionless concentrations of cations and anions are denoted as $n_+(r) = c_+(r)/c_+^\infty$ and $n_-(r) = c_-(r)/c_-^\infty$, respectively, where $c_{+,-}(r)$ (m^{-3}) are the cations/anions densities at r . Following the representation of soft diffuse interfaces introduced by Duval and co-workers in the context of soft particle electrophoresis [81] and streaming potential/current of soft polymeric films [80], the density of structural charges ρ_{fix} (C m^{-3}) in the shell may depend on the position r within the shell particle component according to e.g.

$$\rho_{\text{fix}}(r)/\rho_0 = 2^{-1}\omega\left\{1 - \tanh\left[\alpha^{-1}(r - r_p)\right]\right\} \quad (2)$$

where α (m) is a spatial length scale that defines the degree of inhomogeneity (or diffuseness) for the density distribution of soft material that supports the structural charges of the shell. In Eq. (2), ω (dimensionless) is defined such that the total amount of structural charges within the soft particle shell is invariant with changing α and/or shell layer thickness δ [52]. We introduce accordingly the dimensionless amount Q_0 of shell structural charges defined by $Q_0 = 4\pi \int_{r_c}^{\infty} (|\rho_0|/e)f(r)r^2 dr$ where $f(r) = \rho_{\text{fix}}(r)/\rho_0$ is defined by Eq. (2). In the limit $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (i.e. $\omega \rightarrow 1$), we have $\rho_{\text{fix}}(X) \rightarrow \rho_0$ with ρ_0 (C m^{-3}) the density of structural charges when homogeneously distributed within the particle shell volume. Equation (2) represents soft interfaces in a generic way that goes beyond the traditional assumption according to which shell charges are homogeneously distributed. Indeed, Eq. (2) can capture possible changes in the shell structure depending on solution composition, which translates into modifications of the parameter α and/or of the shell thickness δ . In addition, the change of the *net* charge carried by the shell sites following e.g. adsorption of (multivalent) ions can be effectively modelled via a tuning of the smeared-out shell charge density ρ_0 . Previous reports on electrokinetics

of soft material showed that external stimuli such as electrolyte concentration [79] or pH [217] may induce swelling of the soft structures when repulsive electrostatics between adjacent shell charges becomes significant. The dramatic implications of such a swelling process (especially at low medium salinity) on e.g. the electrokinetic properties of soft particles and polymeric interfaces have been successfully explained on a quantitative level with the account of charge and soft material inhomogeneity modelled on the basis of Eq. (2) [79,80,106]. Obviously, more advanced models have been developed to describe the interactions between e.g. multivalent electrolyte ions and shell components (and the possible formation of bridges between shell charges), and the resulting effects on the net charge and length of polyelectrolyte chains depending on e.g. the nature of the ionizable groups in the shell and chain elasticity (cf. e.g. [218] and references therein). The design of such models that include explicitly the interactions between shell charges and electrolyte ions on top of the here-targeted molecular effects may be doable for well-defined polyelectrolyte systems but remain extremely challenging for complex interfaces like e.g. bacteria that harbour complex soft surface structures like pili, proteins and/or fimbriae [109]. Reports have now largely evidenced that the electrophoretic mobility of soft particles like dendrimers, hairy latex particles, bacteria, microalgae or even viruses measured as a function of electrolyte concentration can be interpreted quantitatively by soft surface electrokinetic theory with implementation or not of soft structure heterogeneity via Eq. (2) depending on medium salinity and associated interface swelling properties [83,109].

Considering these elements, we here mostly report simulations for cases where shell charges are homogeneously distributed ($\alpha / \delta \rightarrow 0$) so as to decipher properly the effects of ionic correlations, ion size, and dielectric decrement on soft interfacial electrostatics without contribution of a spatial gradient in shell charges. We further show, with a few illustrative computational examples, how the features defining potential distributions with account of molecular effects are modified upon introduction of such a spatial gradient that mark the changes of shell structure due to e.g. homogeneous swelling (increase of δ for $\alpha / \delta \rightarrow 0$, and constant amount Q_0 of charges in the shell) or heterogeneous swelling (increase of both δ and α / δ at constant Q_0). Finally, in line with the arguments detailed in [52], we stress that the sigmoid-like profile for soft material and shell charge density distribution adopted in Eq. (2) can be replaced by any other spatial function, may it be the result of independent theoretical simulations (cf. e.g. [219]) or experiments [220].

The core surface of the particle is hereafter defined by the surface potential ψ_c with corresponding dimensionless potential y_c . Without loss of generality, the numerical code developed to solve the mean field Poisson-Boltzmann equation corrected for molecular effects can be straightforwardly adapted to tackle situations where electrostatics of particle core surface is defined by a surface charge density. We further assume that the amount of water in the soft layer is sufficiently high so that the

dielectric permittivity in that layer equates that of the electrolyte solution, in line with the approximation often formulated in soft surface electrokinetic theories (cf. e.g. [221] and references therein). Finally, we introduce a_{fix} the size of the shell sites that carry a charge, and $c_{\text{fix}}(r) = |\rho_{\text{fix}}(r)|/e$ (m^{-3}) is the number density of these sites in the shell. We denote as $c_{\text{fix},0}$ the value of that density when charges are homogeneously distributed in the shell (case retrieved with $\alpha/\delta \rightarrow 0$).

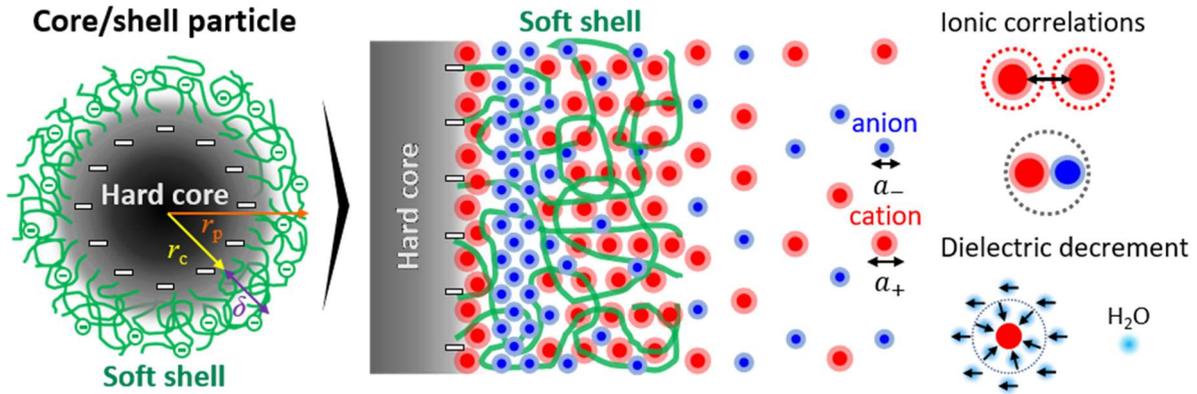


Figure 1 . Schematics of a soft particle comprising a core and shell component, dispersed in an electrolyte where size and charge of cations (subscript '+') and anions (subscript '-') are given by $a_{+,-}$ and $z_{+,-}$, respectively. Electrostatics of the soft particle/electrolyte interface is detailed in this work with the account of finite ion size, ion-ion correlations, dielectric decrement and finite size of the shell charges.

The dielectric decrement is described as the effect of ion density at a given position r on the solution dielectric permittivity that holds at that position. In detail, this decrement results from the combination of several defining properties of the ions. Namely, their size generates a so-called dielectric hole in the sense that water molecules are excluded from their body volumes. In addition, the solvent molecules in the hydration shell surrounding the electrolyte ions are strongly oriented [36] along the electrostatic field of each ion, which decreases their orientational polarizability and, in turn, increases effectively the dielectric decrement effect [15,222]. Overall, these modulations of the solution dielectric permittivity as mediated by electrolyte ion properties impact on the ion storage capacity of the medium and the interfacial potential distribution [30]. The dielectric decrement effect originating from the above interplay between dielectric permittivity at r and corresponding ion densities can be written formally according to the following empirical relationship derived from experiments [38]

$$\varepsilon_r(r) = \varepsilon_s - \gamma_+ c_+(r) - \gamma_- c_-(r) \quad (3)$$

where γ_+ and γ_- (m^3) are the dielectric decrement coefficients (or hydration coefficients) pertaining to cations and anions, respectively [223], and their tabulated values depend on the ion considered [38]. Eq. (3) holds for solution ionic strengths less than 2 M, this limit being obtained from the critical value of I marking significant deviations between linear predictions by Eq. (2) and experimental data [38].

We introduce below the *effective* radii a_+ and a_- (m) of the cations and anions, respectively. The radii $a_{+,-}$, which are the central descriptors of ion-size effects, correspond to the minimal repulsion distance between ions that carry charges of the same sign [33] and, accordingly, $a_{+,-}$ may exceed atomic radii. The quantities a_+^3 and a_-^3 define the excluded volume associated with each ion [33,74], which includes contribution from the hydration shell [39]. The mean volume fraction of ions in the bulk solution, denoted as ν , is given by $\nu = (a_+ / 2 + a_- / 2)^3 (c_+^\infty + c_-^\infty)$. Within the approximation of incompressible ionic volumes, the developments below hold for $\nu < 1$ and the formalism excludes the condensation (saturation) limit given by $\nu = 1$.

Last, we introduce the effective length scale ℓ_c for ion-ion electrostatic interactions in the electrolyte medium, and its dimensionless form L_c is defined hereafter by $L_c = \kappa \ell_c$. ℓ_c corresponds to the ion-ion correlation length, which may be viewed as being to the ions what the standard electric Debye layer thickness $1/\kappa$ is for interacting particles [48]. However, this is where the comparison ends as $1/\kappa$ decreases with ion concentration and is independent of ion size, whereas ℓ_c inherently depends on the physical properties of the ions (including their size) and increases from dilute to concentrated ionic systems [49].

2.2. Soft Mean-Field Poisson-Boltzmann equation (SMFPB) corrected for molecular effects

Below, we briefly describe the different steps leading to the correction of the SMFPB equation for the molecular effects defined in §2.1., i.e. the finite sizes of cations and anions, the dielectric decrement (Eq. (3)) and the ion-ion correlations. We start with the volumic free energy $G = U - TS$ (J m^{-3}) of the system schemed in **Figure 1** where U (J m^{-3}) and S ($\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$) are the internal energy and entropy per unit volume, respectively. The finite size considered for the ions generates a constrain on their spatial distribution at the charged particle/solution interface and it impacts the (mixing) entropy S of the system. At equilibrium, S can be formulated by the Boltzmann law, taking into account the different configurational microstates in terms of the occupancy of ions in the core, shell and electrolyte phases of the system displayed in **Figure 1**. For $a_+ \geq a_-$, the result reads as

$$S(c_+, c_-) = k_B \left[\frac{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}}}{a_+^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}}}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+} \right) - c_+ \ln \left(\frac{a_+^3 c_+}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+} \right) - \right. \\ \left. c_- \ln \left(\frac{a_-^3 c_-}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+} \right) - \frac{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-}{a_-^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}} - a_+^3 c_+} \right) \right] \quad (4)$$

where we have specified that $S(c_+, c_-)$ depends on the ion concentrations $c_{+,-}$. The case $a_- \geq a_+$ is simply retrieved from Eq. (4) by interchanging '+' with '-'. The expression for the internal energy U per unit volume is further written

$$U = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r(r)}{2} \left[\left(\frac{d\psi}{dr} \right)^2 + \ell_c^2 \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} \right)^2 \right] + z_+ e c_+ \psi - z_- e c_- \psi + \rho_0 f(r) \psi \quad (5)$$

where e is the elementary charge, $f(r) = \rho_{\text{fix}}(r) / \rho_0$ is the radial function defined by Eq. (2) and $\varepsilon_r(r)$ is defined by Eq. (3). The three last terms in the right-hand side of Eq. (5) correspond to the electrostatic energies of the cations, anions and shell structural charges. The term $(d\psi/dr)^2$ stands for the Maxwell stress contribution while $\ell_c^2 (d^2\psi/dr^2)^2$ is the first-order correction of U for the contribution of local ion electrostatics [47]. Using Eqs. (4) and (5), the expressions for the electrochemical potentials μ_+ and μ_- of the cations and anions can be easily derived according to $\mu_{+,-} = \partial G / \partial c_{+,-}$. At equilibrium, for any position r the quantities μ_+ and μ_- verify the relationships $\mu_{+,-} = \mu_{+,-}^\infty$ where $\mu_{+,-}^\infty$ are the electrochemical potentials of cations and anions in bulk solution. In turn, we obtain for the dimensionless densities of cations and anions $n_{+,-}(r) = c_{+,-}(r) / c_{+,-}^\infty$

$$\begin{cases} n_+(r) = \frac{e^{y_+(y)}}{g_{\text{cc}}(y)} & \text{(a)} \\ n_-(r) = \frac{f_{\text{cc}}(y) e^{y_-(y)}}{g_{\text{cc}}(y)} & \text{(b)} \end{cases} \quad (6)$$

where y_+ and y_- depend on the dimensionless potential y (and thus on the position r) according to

$$\begin{cases} y_+(y) = -z_+ y + \frac{z_+ z_- (z_+ + z_-) c_0}{2\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_r(X)}{\partial c_+} \left(\left(\frac{dy}{dX} \right)^2 + L_c^2 \left(\frac{d^2 y}{dX^2} \right)^2 \right) & \text{(a)} \\ y_-(y) = z_- y + \frac{z_+ z_- (z_+ + z_-) c_0}{2\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_r(X)}{\partial c_-} \left(\left(\frac{dy}{dX} \right)^2 + L_c^2 \left(\frac{d^2 y}{dX^2} \right)^2 \right) & \text{(b)} \end{cases} \quad (7)$$

, which is written in terms of the dimensionless space variable $X = \kappa(r - r_c)$. The functions f_{cc} and g_{cc} involved in Eq. (6) further depend on y (and therefore on r or X) following

$$\begin{cases} f_{cc}(y) = \left(1 + \frac{a_-^3 c_0 z_+ (e^{y_-(y)} - 1)}{1 - a_+^3 c_0 z_-} \right)^{(a_+/a_-)^3 - 1} & (a) \\ g_{cc}(y) = \frac{f_{cc}(y) + a_+^3 c_0 z_- (e^{y_+(y)} - f_{cc}(y)) + a_-^3 c_0 z_+ f_{cc}(y) (e^{y_-(y)} - 1)}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}}} & (b) \end{cases} \quad (8)$$

Equations (6)-(8) generalize the result derived by Gupta and Stone [30] for hard interfaces to the situation of soft interfaces with account of the finite size of electrolyte ions and shell charges, dielectric decrement and ion-ion correlations. The g_{cc} function quantifies the decrease in ion concentrations at the position r in the vicinity of the charged interface depending on the size of the ions, their valences and the electrostatic potential at r . The function f_{cc} reflects the asymmetry of the spatial distribution of anions and cations caused by their differentiated sizes ($f_{cc} = 1$ for $a_+ = a_-$), and this asymmetry is enhanced for $z_+ \neq z_-$.

In order to derive the electrostatic potential distribution, we minimize the free energy G with respect to the electrostatic potential, $y(r)$, to the electrical field, $-dy(r)/dr$, and to the Laplacian of the potential, $d^2y(r)/dr^2$, using the Euler-Poisson equation written in terms of X , i.e.

$$\sum_{k=0}^2 (-1)^k \frac{d^k}{dX^k} \left[\frac{\partial G}{\partial (d^k y / dX^k)} \right] = 0 \quad (9)$$

Combining Eq. (9) with Eqs. (4) and (5), we obtain

$$\frac{d}{dX} \left(\varepsilon_r(X) \frac{dy(X)}{dX} \right) - L_c^2 \frac{d^2}{dX^2} \left(\varepsilon_r(X) \frac{d^2 y(X)}{dX^2} \right) = \varepsilon_s \left(\frac{n_-(X) - n_+(X)}{z_+ + z_-} - n_0 f(X) \right) \quad (10)$$

, where the dimensionless ion concentrations $n_{+,-}$ and the relative dielectric permittivity ε_r both depend on the spatial position $X = \kappa(r - r_c)$ according to Eqs. (6)-(8) and Eq. (3), respectively, and n_0 is the dimensionless concentration (including sign) of structural charges defined by $n_0 = \rho_0 / (2IF)$. Eq. (10) is an important result of this work as it stands for the SMFPB equation corrected for ion size, dielectric decrement *and* ion-ion correlations with account of the size of the shell charges. In §2.4, some limits of practical interest covered by Eq. (10) are analytically retrieved and discussed.

2.3. Boundary conditions of the SMFPB equation corrected for molecular effects

The evaluation of the electrostatic potential $y(r)$ for any position r at the particle core/shell/solution interfaces requires solving the fourth-order modified SMFPB equation given by Eq. (10) upon specifying relevant boundaries. Namely, at the particle core surface (i.e. $X = 0$), we consider

either an imposed core surface potential ψ_c (V) or a charge density σ_c (C m⁻²), leading to the conditions $y(X=0) = y_c$ (selected in the developments below) or $(\varepsilon_r(X) \times dy(X)/dX)|_{X=0} = -\sigma_c F / (RT \varepsilon_0 \kappa)$ (boundary (i)), respectively. As a result of this boundary, the correlations between ions and particle core surface are necessarily not accounted for. In turn, using Eq. (10) we obtain $L_c^2 d(\varepsilon_r(X) d^2 y(X)/dX^2)/dX|_{X=0} = 0$ (boundary (ii)), which reduces to $d^3 y(X)/dX^3|_{X=0} = 0$ in the limit where dielectric decrement effects are ignored, in agreement with the formulation adopted in [16,44] for hard surfaces. Sufficiently far from the shell layer of the particle ($X \rightarrow \infty$), the solution is electroneutral, i.e. $y(X \rightarrow \infty) = 0$ (boundary (iii)) and, by extension, $dy(X)/dX|_{X \rightarrow \infty} = 0$ (boundary (iv)).

2.4. Limiting cases covered by the SMFPB equation modified to include molecular effects

Case of hard interfaces ($n_0 = 0$). In the limits where the shell layer is immaterial for the electrostatic potential distribution (i.e. $n_0 \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$) and in the absence of either dielectric decrement effect ($\varepsilon_r(X) \rightarrow \varepsilon_s$) and ion-ion correlations ($L_c \rightarrow 0$), it is verified that Eq. (10) correctly reduces to the results derived by Gupta and Stone [30] for hard interfaces.

Case of soft interfaces ($n_0 \neq 0$). In the limits $L_c \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$ and $a_{+,-} \rightarrow 0$ (i.e. shell charges and ions are point-like), and $\varepsilon_r(X) \rightarrow \varepsilon_s$, Eq. (10) reduces to the standard formulation of the mean field Poisson-Boltzmann equation for soft diffuse interfaces unmodified for molecular effects [64], i.e.

$$\frac{d^2 y(X)}{dX^2} = \frac{e^{z_- y} - e^{-z_+ y}}{z_+ + z_-} - n_0 f(X) \quad (11)$$

For homogeneous charge distribution in the particle shell ($\alpha/\delta \rightarrow 0$), using the boundary conditions $y(X=0) = y_c$ and $y(X \rightarrow \infty) = 0$ (boundaries (i) and (iii) in §2.3), the solution of Eq. (11) in the Debye-Hückel approximation ($y(X) \ll 1$) is given in Supplementary Material (**SM, section A**). The analytical solution of Eq. (11) with specifying core surface charge density instead of the core surface potential is further provided in **SM-A** for the sake of completeness. Under conditions where ion size, dielectric decrement and ionic correlations are ignored, we verified that the numerical solution of Eq. (10) correctly merges with these analytical solutions of Eq. (11) that are further in agreement with result from literature, cf. e.g. [64,79,80]. For a symmetrical electrolyte ($a_+ = a_-$ and $z_+ = z_-$), homogeneous particle shell ($\alpha/\delta \rightarrow 0$) and with neglect of dielectric decrement effects and ion-ion

correlations ($\varepsilon_r(X) \rightarrow \varepsilon_s$ and $L_c \rightarrow 0$), Eq. (10) further simplifies into the expressions given by Chanda and Das [74] and Barman and Bhattacharyya [73].

Case of soft interfaces ($n_0 \neq 0$) treated with modified SMFPB within Debye-Hückel approximation and with account of finite ion size. In the Debye-Hückel limit ($y \ll 1$), accounting for the only finite ion size effects (i.e. $\varepsilon_r(X) \rightarrow \varepsilon_s$ and $L_c \rightarrow 0$), Eq. (10) becomes

$$\frac{d^2 y(X)}{dX^2} = \left[\frac{(1 - a_-^3 c_0 z_-) z_+ + (1 - a_+^3 c_0 z_-) z_-}{(1 - a_+^3 c_0 z_-)(z_+ + z_-)} \right] y - n_0 f(X) \quad (12)$$

Making the analogy between the form of Eq. (12) and that obtained by linearization of the standard unmodified SMFPB equation we define

$$1/\kappa_{\text{mod}} = 1/\sqrt{\left(\frac{(1 - a_-^3 c_0 z_-) z_+ + (1 - a_+^3 c_0 z_-) z_-}{1 - a_+^3 c_0 z_-} \right) \frac{z_- z_+ e^2 c_0}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_s}} \quad (13)$$

which holds for $a_+ \geq a_-$. The expression of $1/\kappa_{\text{mod}}$ for $a_- \geq a_+$ is simply obtained by replacing the subscript '+' by '-' in Eq. (13). $1/\kappa_{\text{mod}}$ is the equivalent of the classical screening Debye length $1/\kappa$ after effective correction for the finite sizes of the cations and anions, with the limiting case $1/\kappa \rightarrow 1/\kappa_{\text{mod}}|_{a_{+,-} \rightarrow 0}$. We infer from Eq. (13) the equality $1/\kappa = 1/\kappa_{\text{mod}}$ in the limit $a_- = a_+$, and the inequality $1/\kappa_{\text{mod}} > 1/\kappa$ which holds regardless of the value of the ratio a_-/a_+ . Stated differently, the sizes of the electrolyte ions contribute to decrease the screening of the electric double layer as compared to the standard situation where the ions are viewed as point-like charges. In addition, the analytical solution of the SMFPB equation corrected for ion sizes (Eq. (12)) is identical to that derived for $a_{+,-} \rightarrow 0$ (Eqs. (S3)-(S4) in **SM-A**) upon replacing κ by κ_{mod} defined by Eq. (13).

Case of soft interfaces ($n_0 \neq 0$) defined by a Donnan phase. A constant electrostatic potential called the Donnan potential, denoted as ψ_D (with dimensionless form $y_D = F\psi_D/RT$), is achieved in the shell component of soft interfaces for cases where the shell layer thickness is much larger than the thickness of the operational Debye layer ($\kappa\delta \gg 1$) [64]. Replacing in Eq. (10) the terms $d^k y/dX^k$ with $k > 1$ by 0 and further considering an homogeneous shell layer with point-like charges ($\alpha/\delta \rightarrow 0$ and $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$, respectively), it is found that y_D is determined by the transcendental equation (valid for $a_+ \geq a_-$)

$$0 = \frac{e^{z_- y_D} f_{\text{cc}}(y_D) - e^{-z_+ y_D}}{(z_- + z_+) g_{\text{cc}}(y_D)} - n_0 \quad (14)$$

where f_{cc} and g_{cc} are defined by Eq. (8). For a symmetrical electrolyte with $z_{+,-} = z$ and $a_{+,-} = 0$, it is straightforward to verify that the solution of Eq. (14) is given by $y_D \equiv y_D|_{v=0} = z^{-1} \sinh^{-1}(zn_0)$, which corresponds to the classical expression of the Donnan potential for a symmetrical electrolyte where charges of ions are point-like (i.e. $\nu = 0$) [212]. For $z_{+,-} = z$ and $a_{+,-} = a$, we demonstrate that the solution y_D of Eq. (14) can be written in the form (see details in **SM-B**)

$$y_D = z^{-1} \left(\sinh^{-1} \left(\frac{\nu n_0 z}{\sqrt{1 - (\nu n_0 z)^2}} \right) + \sinh^{-1} \left(\frac{(1 - \nu) n_0 z}{\sqrt{1 - (\nu n_0 z)^2}} \right) \right) \quad (15)$$

where $\nu = 2za^3c_0 < 1$ is a *natural measure of the nondiluteness* of the electrolyte (cf. §2.1) [15]. Eq. (15) correctly reduces to the standard result $y_D = z^{-1} \sinh^{-1}(zn_0)$ applicable for $\nu = 0$. For $\nu \ll 1$, Eq. (15) further simplifies according to the following expression valid up to second order terms in ν

$$y_D / y_D|_{v=0} = 1 + \frac{\left[1 + n_0 z + (n_0 z)^2 \right] e^{-z y_D|_{v=0}} - 1}{y_D|_{v=0} e^{-z y_D|_{v=0}}} \frac{n_0 z}{1 + (n_0 z)^2} \nu \quad (16)$$

which highlights the connection between y_D at any $\nu \ll 1$ and y_D at $\nu = 0$. It can be shown that Eq. (15) is defined on the condition that ν and n_0 verify the inequality $1 - \nu|n_0|z > 0$ (we recall that $n_0 = \rho_0 / (2IF)$ includes the sign of the volume charge density ρ_0). This condition, together with the condition $\kappa\delta \gg 1$, defines the scenarios where a Donnan potential is achieved in the shell phase. From a physical point of view, the inequality $1 - \nu|n_0|z > 0$ states that the accumulation of electrolyte ions in the shell layer, as required to neutralize the structural charges therein and build a Donnan potential, may be limited by the excluded volume of the electrolyte ions, especially so if the shell carries a high amount of charges (high value of $|\rho_0|$ or $|n_0|$). In turn, it becomes impossible to build up a Donnan potential in a shell layer carrying a density of charges that exceeds a threshold value of $|n_0|$ defined by $1 / (\nu z)$. This important property is illustrated in **Figure 2a** where we draw the domains of existence of y_D in the 2D representation $(n_0; \nu)$. **Figure 2b** further evidences an increase of the ratio $y_D / y_D|_{v=0}$ with increasing ν for selected values of $|n_0|z$, which reflects a decrease of the screening of the shell charge with increasing ion size. For a fixed value of ν , the larger is $|n_0|z$, the more significant becomes this decrease of the shell charge screening and the larger is $y_D / y_D|_{v=0}$.

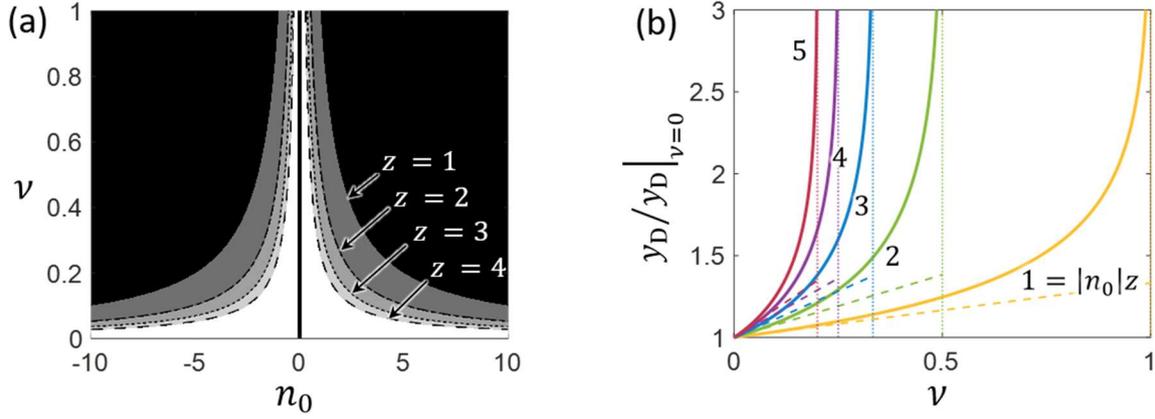


Figure 2. (a) Domains of existence of a Donnan potential (bright areas under the plain and dotted lines) for a symmetrical electrolyte containing cations and anions of similar size and valence, a and z , respectively. The frontiers between bright and black areas are given for different values of z , and they are defined by $1 - \nu |n_0| z = 0$, with $n_0 = \rho_0 / (2IF)$ and ν is the parameter reflecting the nondiluteness of the electrolyte. **(b)** Dependence of $y_D / y_D|_{\nu=0}$ on ν at different values of $|n_0|z$ (indicated) for $z=1$. The vertical short-dotted lines correspond to the limit $\nu = 1 / (|n_0|z)$ and the long-dotted lines are predictions from Eq. (16). The results are given for a homogeneous charge distribution in the shell layer ($\alpha / \delta \rightarrow 0$) with neglecting the steric effect associated to the size of the shell charges (i.e. $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$).

The physics that holds beyond the condition marking a critical ion accumulation in the soft layer, i.e. $a_{-sign(n_0)}^3 \times c_{-sign(n_0)} (X < \kappa\delta) = 1$, is not tackled by Eqs. (6)-(8) and (10). We anticipate that a non-zero electric field remains inside ions-saturated soft layers, which prevents the establishment of a homogeneous (Donnan) potential in the shell layer under such conditions.

2.5. Numerical solution of the corrected SMFPB equation and validation

For prescribed values of the parameters defining the geometry and electrostatic descriptors of the soft interface schemed in **Figure 1** (i.e. $a_{+,-}$; $z_{+,-}$; $\gamma_{+,-}$; L_c ; c_0 ; $\kappa\delta$; y_c and n_0), Eqs. (6)-(8) and (10) were solved by means of the numerical package COLSYS which approximates the solution $y(r)$ through spline-collocation at Gaussian nodes and selects the mesh subdivision following an auto-adaptative strategy [224]. For that purpose, a FORTRAN program was developed and it is available upon request. The robustness and flexibility of our program as well as the validity of the solution obtained for the SMFPB equation corrected for molecular effects (ion size, dielectric decrement and/or ion-ion correlations) were addressed successfully upon comparison with analytical results obtained in the limiting scenarios described in §2.4. In particular, the results reported by Gupta and Stone [30] for hard interfaces were all correctly reproduced by our numerical scheme in the limit $\kappa\delta \rightarrow 0$ and $n_0 \rightarrow 0$

. In addition, the electrostatic potential profiles given by Chanda et al. [74] for soft interfaces in a symmetrical electrolyte with account of ion size were also correctly retrieved.

3. Results and discussion

In the developments that follow, we report illustrative computational examples to analyse how size of electrolyte ions and shell charges, dielectric decrement and ion-ion correlations impact on the potential distribution $y(r)$ in situations where these molecular effects are considered separately (§3.1, §3.2 and §3.3) or in combination (§3.4). In turn, the analysis allows to appreciate the spatial scales over which each effect significantly modulates the potential profile depending on electrolyte concentration, distribution and density of structural charges in the particle shell, dimension of the shell and potential at the particle core surface. Last, we emphasize that the range of values selected for the relevant dimensionless parameters describing ion size (or steric) effects ($a_{+,-}^3 c_0$), dielectric decrement ($\gamma_{+,-} c_0$) and ion-ion correlations ($L_c = \kappa \ell_c$) are in agreement with those defined elsewhere for cases of practical interest [38,225,226].

3.1. Ion-size effects

In this section, the way in which the potential profile $y(r)$ is modulated by ion size in the absence of dielectric decrement and ion-ion correlations (i.e. $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$ and $L_c \rightarrow 0$, respectively) is investigated as a function of the key structural and charge features of the shell, i.e. for different values of the (dimensionless) shell thickness $\kappa \delta$ (**Figure 3a**), structural charge density n_0 (**Figure 3b**) and interface diffuseness (or heterogeneity parameter) α / δ (**Figure 3c**), all other parameters being fixed. **Figure 3d** further reports modifications of the potential distribution with varying both $\kappa \delta$ and α / δ , a situation that is relevant for systems that undergo heterogeneous swelling under condition of constant total amount of charges in the shell (cf. §2.1). For that purpose, numerical solutions of the modified SMFPB equation (§2.5) derived for a symmetrical monovalent electrolyte defined by $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$ are systematically compared to the corresponding predictions by the unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Qualitatively, the characteristics of the potential profile $y(r)$ evaluated under the conditions of **Figure 3** (i.e. $\text{sign}(y_c \times n_0) < 0$) conform to those expected for zwitterionic particles, with the observation of a sign reversal for the potential across the core/shell interface. Under the conditions of **Figure 3** (symmetrical electrolyte), the potential $y(r)$ uncorrected for ion size is systematically lower in absolute value compared to that derived from modified SMFPB equation. This result is explained by the steric effect and related excluded volume of the ions, which leads to a significant

reduction in the amount of (counter-)ions accumulated in the particle shell so that, in turn, the electric double layer screening is highest for point-like charges, i.e. within unmodified SMFPB model (cf. §2.4 and **Figure S1** in **SM-C**). This finding is particularly clear for the scenario where a Donnan phase is established ($\kappa\delta \gg 1$) (**Figure 3a**) and/or for increasing (absolute) values of the charge density $|n_0|$ in the shell (**Figure 3b**), these two situations being those where particle/solution interface electrostatics is dominated by n_0 rather than y_c . In situations where structural charge density is not homogeneous in the shell, i.e. for values of α/δ that deviate significantly from 0 (**Figures 3c-d**), the distribution profile selected for the charge density in the shell (Eq. (2) and inset **Figure 3c**) impact on the shape of the potential distribution along the lines discussed in [81]. The ensuing modification of the potential profiles are observed regardless of the magnitude of the ion steric effects. **Figure 3c** unravels that an increase in the diffuseness α/δ of the soft particle component (with a resulting potential profile that extends further to the solution side of the interface) leads to a significant decrease of the impact of the ion size on the potential distribution for $X \leq \kappa\delta$ because of the corresponding decrease therein of the charge density (see inset), which supports the results of **Figure 3b**. **Figure 3d** features how the potential profiles change with increasing $\kappa\delta$ and interface diffuseness at fixed total amount of structural charges (with a resulting decrease of the shell charge density in the bulk of the shell, see inset in **Figure 3d**). The results basically combine the features highlighted in **Figures 3a,b,c** where the impacts of $\kappa\delta$, α/δ and n_0 on excluded ion-volume effects and related interface electrostatics were examined separately. The changes of potential associated to variations in the density of structural charges (cf. **Figure 3b** for an homogeneous shell) and in shell thickness (**Figure 3a**) are most significantly reflected in the potential profiles displayed in **Figure 3d**. As an intermediate conclusion, **Figure 3** evidences that the discrepancy between potential predictions by modified and unmodified SMFPB equations is largest as the shell charge density and/or shell thickness increases, and this trend is mitigated by the interface diffuseness/heterogeneity of the shell structure and related modulations of the shell charge density. The soft nature of the particle/solution interface thus enhances and extends in space the impact of ion size on resulting interfacial electrostatics.

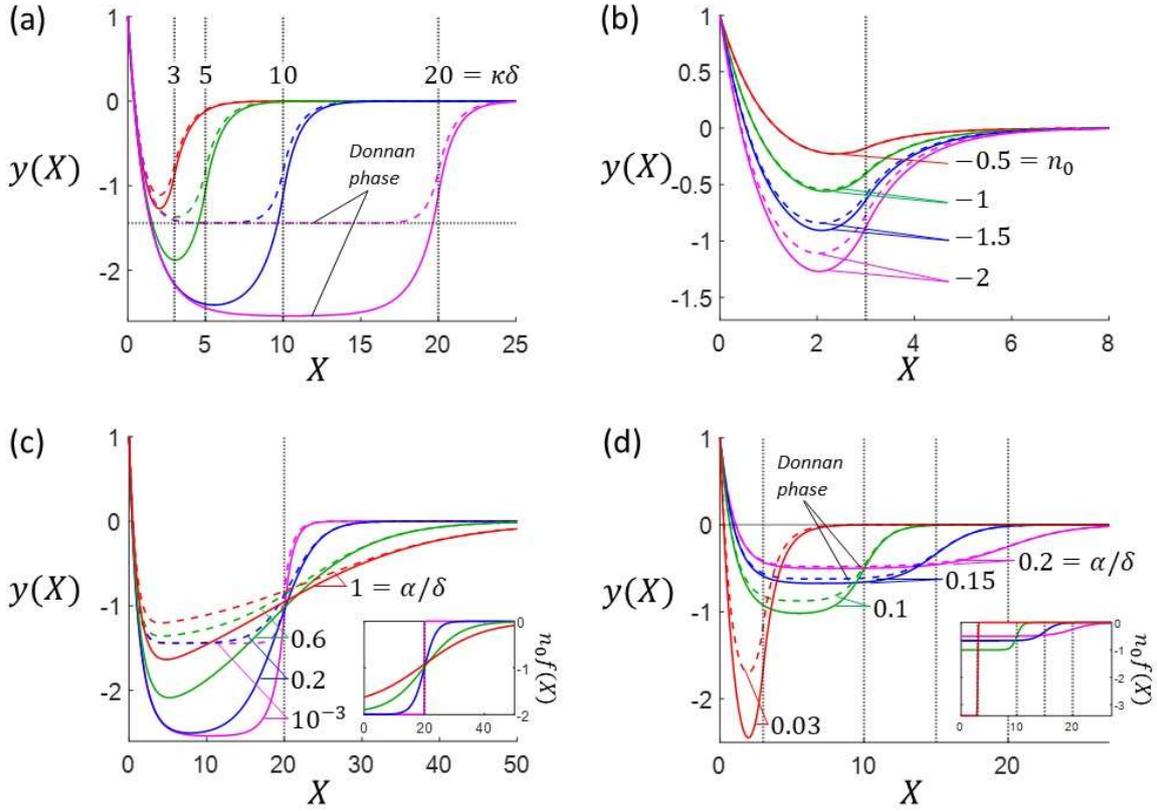


Figure 3. Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with core surface potential $y_c = 1$, in contact with a symmetrical electrolyte ($z_{+,-} = 1, a_{+,-} = a$), as a function of the dimensionless **(a)** soft layer thickness $\kappa\delta$ (indicated) for $n_0 = -2$ and homogeneous distribution of structural charges in the shell ($\alpha/\delta \rightarrow 0$), **(b)** density of shell structural charges (indicated) for $\alpha/\delta \rightarrow 0$ and $\kappa\delta = 3$, **(c)** interface diffuseness (or heterogeneity parameter) α/δ (indicated) for $\kappa\delta = 20$ and $Q_0 = 8.70 \times 10^7$, and **(d)** shell thickness $\kappa\delta$ ($\kappa\delta = 3, 10, 15$ and 20 corresponding to red, green, blue and purple curves, respectively) and interface diffuseness α/δ (indicated) under the condition of constant total amount of shell charges $Q_0 = 2.17 \times 10^7$. Insets in **(c)** and **(d)** show the dimensionless density distributions of structural shell charges $n_0 f(X)$ that correspond to the reported potential profiles. In **(a-d)**, the position of the shell/solution interface is marked by the vertical black dotted lines. Colored dotted curves refer to predictions from SMFPB equation unmodified for steric effects (Eq. (11)). Other model parameters: $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0, a_{+,-}^3 c_0 = 0.2, \gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0, L_c \rightarrow 0, I = 10$ mM.

Figures 4a and 4b illustrate the impacts of steric effect associated to the size a_{fix} of the shell charges on the potential distribution and corresponding ion density profiles, respectively. Reported simulations further account for the finite size of the electrolyte ions under conditions where a Donnan potential is established. **Figure 4b** shows that the increase of the excluded volume of shell charges causes a decrease in the densities of counter- and co-ions, which results in a decrease of the screening of the particle charge by the electrolyte ions **Figure 4a** and in an increase (in absolute value) of the potential. As intuitively expected, within the first order formulation of the mixed entropy of the system with

respect to the term a_{fix}^3 (Eq. (4)), an increase of the effective size of the shell charges at fixed $a_{+,-} = a$ has qualitatively the same implications for the potential distribution as those caused by an increase of the electrolyte ion size at fixed a_{fix} . Given this result, we detail below scenarios where the only steric effects connected to finite ion size are considered in addition to ionic correlations and/or dielectric decrement.

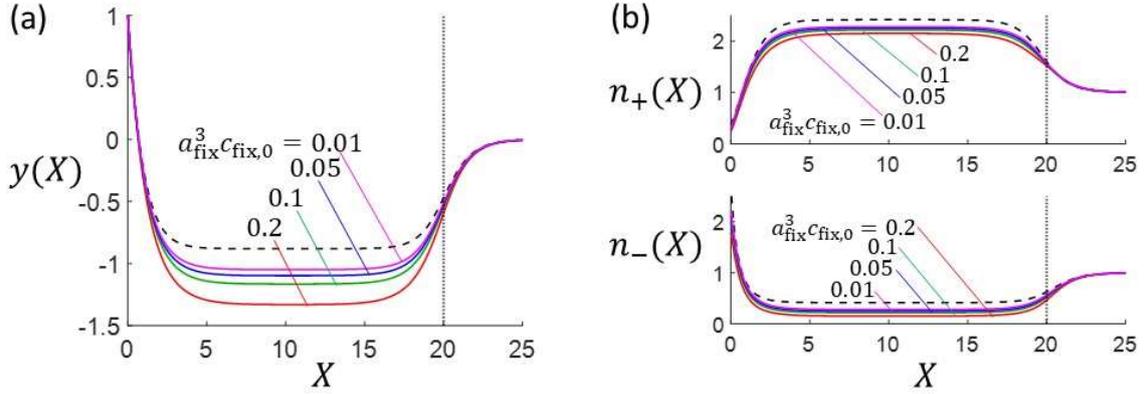


Figure 4. (a) Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ and (b) dimensionless cations and anions densities, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) for a core surface potential $y_c = 1$ and a dimensionless structural charge density $n_0 = -1$, in contact with a symmetrical electrolyte ($z_{+,-} = 1, a_{+,-} = a$), as a function of the dimensionless size $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ of the shell charges (indicated). The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha / \delta \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

Figure 5 unravels the way in which the differentiated sizes of the electrolyte cations and anions affect the potential distribution $y(r)$. In **Figure 5a**, the size of the anions (which represent the coions under the selected conditions $y_c < 0$ and $n_0 < 0$) is fixed. With decreasing the size of the cations (the counterions in the example) from a_- to $a_- / 2$, the potential y (in absolute value) decreases for any position r . This finding is the result of their increased accumulation in the shell layer (and of the associated increase in shell charge screening) due to their decreasing excluded volume. Interestingly, predictions from unmodified SMFPB equations either underestimate or overestimate the outcomes of modified SMFPB model depending on the ratio a_+ / a_- . This non-monotonous evolution of the deviation between $y(r)$ distributions formulated by modified and unmodified SMFPB equations is explained by a size-mediated balance between intra-shell accumulation of cations and anions (**Figure S2 in SM-C**). In detail, the extent of cation accumulation in the shell basically coincides with that from standard theory at sufficiently low a_+ / a_- (**Figure S2a**). In contrast, the exclusion of the anions from

the (negatively charged) shell layer is reduced with decreasing a_+ / a_- in response to the increased accumulation of the cations and accompanied decrease in $|y(r)|$, and the level of anions depletion for $a_+ / a_- \ll 1$ remains higher than the one predicted by the unmodified SMFPB due their finite size (**Figure S2a**). **Figure 5b** depicts a situation analogue to that of **Figure 5a** except for the sign of n_0 ($n_0 > 0$). **Figure 5b** evidences a decrease of $|y(r)|$ with decreasing cation size for the same reason as that invoked in **Figure 5a**. The new feature is that this effect has limited implications on the magnitude of the potential (see inset **Figure 5b**) because the cations serve here as coions for the positively charged shell layer and the size of the counterions (the anions, predominant in the shell, **Figure S2b**) is kept constant in the simulations. Overall, it is the size of the counterions within the shell layer that most significantly determines how steric effects modulate the potential distribution compared to the standard mean-field situation.

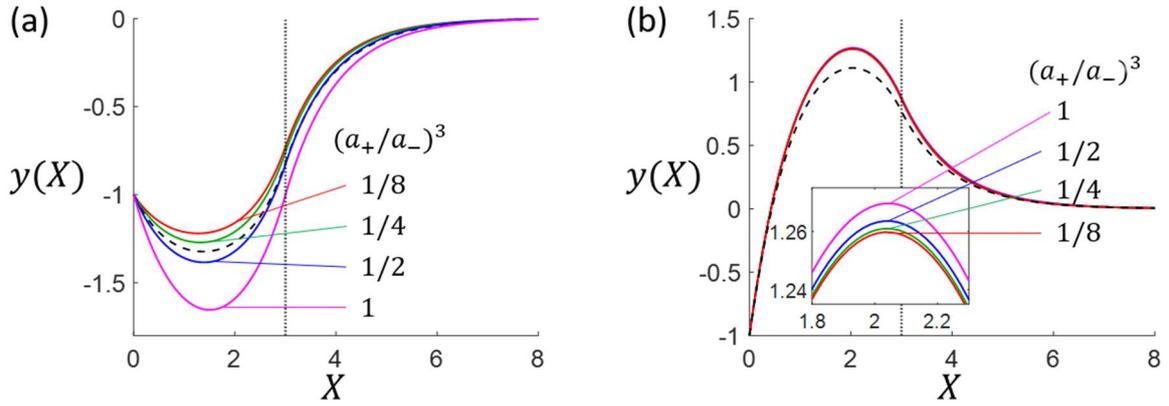


Figure 5. Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with imposed core surface potential $y_c = -1$, in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$ and different cation/anion volume ratios $(a_+ / a_-)^3$ (indicated) for $\kappa\delta = 3$ with **(a)** $n_0 = -2$ and **(b)** $n_0 = 2$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refers to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha / \delta \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_-^3 c_0 = 0.2$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

In **Figure 6a**, we analyse the dependence of the potential distribution $y(r)$ (at constant solution ionic strength) for electrolytes defined by similar size of cations and anions and distinct valence z_+ and z_- under Donnan electrostatic condition in the shell layer (with $n_0 < 0$). Setting z_- to unity, $|y(r)|$ decreases with increasing z_+ (which holds for both modified and unmodified SMFPB formulations of electrostatics), and $|y(r)|$ obtained from the modified SMFPB equation is slightly larger than that derived from its unmodified counterpart. These findings correlate with an increase (decrease) of the particle charge screening with increasing valence (size, respectively) of the counterions (here the cations). **Figure S3a** reports the (dimensionless) ion concentration profiles $n_{+,-}(r)$ (Eqs. (6)-(8))

corresponding to the conditions selected for **Figure 6a**. As expected, the unmodified SMFPB predicts a continuous increase of $n_-(r) = e^{-y(r)}$ in the shell for increasing values of z_+ and a resulting decrease in $|y(r)|$ with $y(r) < 0$. Similar conclusion applies to $n_+(r) = e^{-z_+y(r)}$ because the increase of z_+ outweighs the resulting decrease in $|y(r)|$. This trend is basically maintained for $n_+(r)$ derived from modified SMFPB, but not for $n_-(r)$ that gradually reaches a saturation plateau value in the shell for $z_+ > 1$. Manifestly, the contribution of highly charged cations (the counterions in the example) outweighs that of the anions to such an extent that accumulation of the latter in the shell becomes limited as compared to that derived from standard mean field estimation. The features discussed in **Figure 6a** for $n_0 < 0$ slightly differ from those derived for the $n_0 > 0$ case where anions are the counterions in the Donnan phase (**Figure 6b**). Indeed, increasing the valence of cations leads to their significant exclusion from the here positively charged shell, to an increased accumulation of anions (**Figure S3b**) that is combined to an increase in $y(r) (> 0)$. This finding is observed for the modified and unmodified SMFPB equations, in line with Eq. (11) applied to the Donnan phase for increasing values of z_+ at fixed z_- . Most remarkably, the increase in $y(r)$ predicted by unmodified SMFPB is here less significant than that derived with modified SMFPB despite of quasi-similar $n_{+,-}(r)$ profiles in the shell (**Figure S3b**). In **Figure 6b** (as in **Figure 6a**), the ionic strength is kept constant so that, in turn, an increase in z_+ at fixed z_- is associated with a decrease in the bulk concentration of anions (defined by $c_-^\infty = c_0 z_+ = 2N_A I / [z_-(z_+ + z_-)]$, cf. §2.1) and, therefore, with a decrease of c_0 . At fixed $a_{+,-}^3 c_0$, the effective radius of the cations and anions thus increases with z_+ . Consequently, under the conditions of **Figure 6b**, the screening of the positive shell charges by the anions decreases (cf. **Figure 5**) and the potential in the shell increases with z_+ . We further observe that $n_-(r)$ in the shell reaches a saturation value at sufficiently high z_+ (**Figure S3b**), which corresponds to a critical nondiluteness of the intra-shell electrolyte (§2.4) defined by $a_-^3 c_0 z_+ \times n_-(X < \kappa\delta) \rightarrow 1$ for $n_0 > 0$, expression that directly follows from Eq. (4). For such a condition that approaches the condensation limit, the Donnan potential largely exceeds the values estimated by the unmodified mean field equation, as illustrated in **Figure 2b** for symmetrical electrolytes. Overall, **Figure 6** highlights the importance of both the valence and the finite size of the ions in governing the electrostatics of soft particles, which constitutes an extension of the results reported for hard interfaces [30].

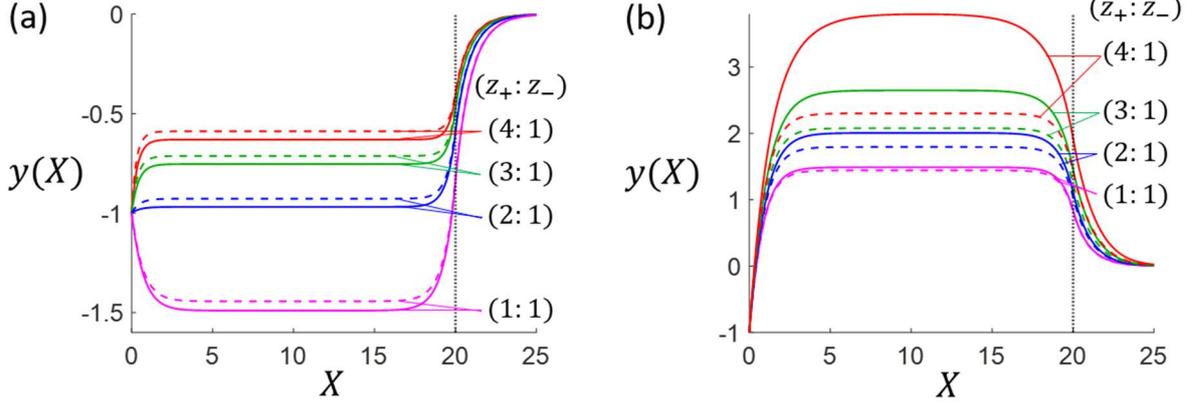


Figure 6. Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with core surface potential $y_c = -1$, in contact with an electrolyte defined by $z_- = 1$ and different cation valence z_+ (indicated) for $\kappa\delta = 20$ with **(a)** $n_0 = -2$ and **(b)** $n_0 = 2$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the colored dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha / \delta \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 = 0.02$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

3.2. Dielectric decrement

In the developments that follow, the impacts of the dielectric decrement on the interfacial potential distribution $y(r)$ is investigated on the basis of Eqs. (3), (6)-(8) and (10) for homogeneous shell charge distribution ($\alpha / \delta \rightarrow 0$) in the limits $a_{+,-} \rightarrow 0$ and $L_c \rightarrow 0$ that cancel the effects of ion size and ion-ion correlations, respectively.

Figure 7a displays the potential profile $y(r)$ for negatively charged particle core and shell components under Donnan condition for different values of the hydration coefficients γ_+ and γ_- (Eq. (3)) taken identical for the sake of simplicity ($\gamma_{+,-} = \gamma$). As expected, increasing γc_0 leads to a decrease in ε_r (or an increasing dielectric decrement, cf. Eq. (3) and **Figure S4a**) and therefore to an enhanced screening of the particle charge, which in turn generates a slight decrease of $|y(r)|$ (**Figure 7a** and inset therein). This decrease is most pronounced in the spatial region of the interface corresponding to highest electric fields and concentrations of counterions (cf. Eq. (3)), i.e. in the close vicinity of the particle core surface (cf. inset in **Figure 7a**). This correlation between dielectric decrement effects and electric field is evidenced from straightforward inspection of Eq. (10) that involves products between ε_r and either the first or second order derivatives of the potential with respect to space variable. Obviously, the value of the Donnan potential is not affected by the dielectric decrement as the Donnan phase is defined by a zero-electric field condition therein. It is further verified that predictions from unmodified and modified SMFPB equations correctly merge in the limit $\gamma c_0 \rightarrow 0$.

Figure 7b shows the impact of dielectric decrement on the interfacial potential distribution for a potential at the particle core surface (anionic) that is significantly higher (in absolute value) than that adopted in **Figure 7a** ($y_c = -5$ in **Figure 7b**) and in situation where conditions for the establishment of a Donnan phase within the soft (cationic) layer are not met. In **Figure 7b** the increase of the particle charge screening when increasing γc_0 (or decreasing ε_r) is now reflected by the decrease in $|y(r)|$ for only specific positions of the shell (cf. inset in **Figure 7b** for $1.85 \leq X \leq 1.9$). This decrease in $|y(r)|$ is preceded by an opposite effect for positions that are closer to the hard surface (cf. inset in **Figure 7b** for $X \ll 1$), which relates to the existence of a plateau value reached by the density of accumulated counterions (cations in the example) close to the particle core surface at sufficiently large γc_0 (**Figure S5** in **SM-C**). Within the close-packed phase of the electrolyte at the very vicinity of the charged surface, values of $\varepsilon_r(X \rightarrow 0)$ are indeed so low (**Figure S4b** in **SM-C**) that the (counter-)ions storage capacity of the interface is reduced. The region close to the hard surface then behaves as a molecular capacitor, a feature discussed by Gupta and Stone [30] for the case of hard interfaces. Any further decrease in ε_r (or increase in γc_0) then leads to a more gradual decay of the potential from the core surface to the shell layer, in line with the results given in **Figure 7b** (compare e.g. blue and red curves in the inset for $X \ll 1$) and in qualitative agreement with the first order derivation given in [30] for the electric field at the surface of a hard particle as a function of γc_0 .

Comparison between results discussed in **Figures 3-7** indicates that changes of the potential distribution $y(r)$ due to dielectric decrement are far less significant as compared to those originating from ion size. In addition, dielectric decrement effects are most pronounced for highly charged systems and/or high solution ionic strengths. Unlike ion steric effects that propagate all through the shell component of soft particles, dielectric decrement is immaterial in the shell layer as long as a Donnan potential is established therein.

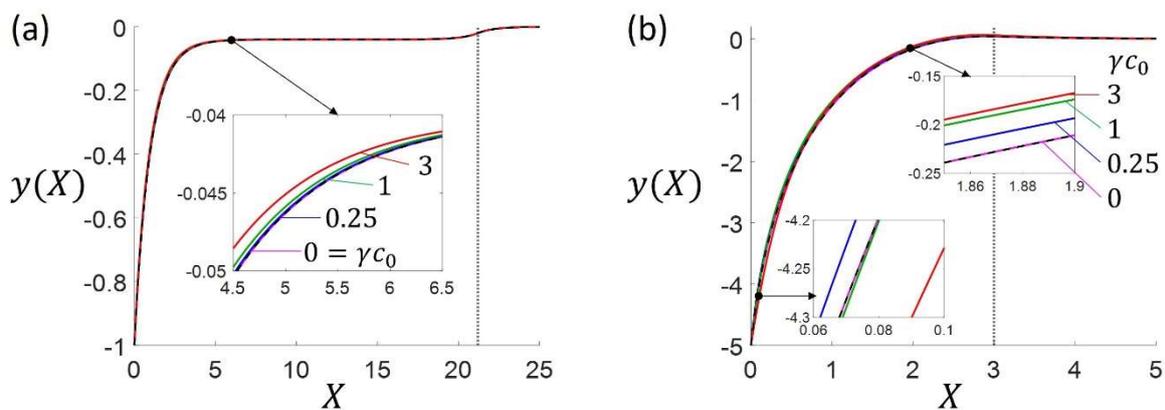


Figure 7. Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with core surface potential **(a)** $y_c = -1$, **(b)** $y_c = -5$, in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$ and different hydration coefficient of the ions $\gamma = \gamma_{+,-}$ (indicated) for **(a)** $\kappa\delta = 21.2$ and $n_0 = -0.04$, **(b)** $\kappa\delta = 3$ and $n_0 = -0.5$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha / \delta \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 500$ mM.

3.3. Ion-ion correlation effects

Like dielectric decrement effects, ion-ion correlations are formally associated to high-order derivatives of the potential with respect to space (cf. Eq. (10)). Accordingly, within the conditions that legitimate the use of the modified SMFPB equation, ion-ion correlations do not impact on $y(r)$ in the spatial region of the particle/solution interface where the electrical field is 0, which includes the Donnan phase when relevant (§2.4). In the case of hard interfaces, it is known that ion-ion correlations lead to an inversion of the sign of the potential distribution [226]. This well-documented phenomenon is explained by an overscreening of the particle surface charge by a dense layer of counterions, which in turn generates locally a potential with sign opposite to that of the particle surface potential [16]. Following the procedure adopted in the previous sections, the contribution of ion-ion correlations to the potential distribution at a soft interface is captured below by discarding dielectric decrement effects ($\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$), and entropic effects due to sizes of ions and shell charges ($a_{+,-} \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$), keeping in mind that ionic correlations inherently encompass steric repulsion between ions [44].

Figure 8a shows how ion-ion correlations modulate the interfacial potential distribution in the situation where a Donnan phase is established in a shell carrying (positive) charges of sign opposite to that of the charges at the core surface. For values of the correlation length close to or larger than the Debye length (i.e. $L_c \geq 1$), we observe 3 local extrema in the potential distribution, with these extrema being positioned at the interface between particle core and shell, and at each side of the shell/solution interface (the extrema are identified by the symbol * in **Figure 8a** for clarity). **Figure 8a** further evidences a crossover (marked by the symbol \perp) of the potential distributions evaluated for different values of L_c at positions close to the particle core surface (i.e. $1 < X < 5$). Upon increase of L_c , the magnitude and width of the oscillation peak near the core surface clearly increase, its position is shifted slightly away from the particle core surface, and a shallow local minimum that follows that peak can even be detected for values of L_c above unity (cf. inset **Figure 8a** for $7 < X < 17$). Obviously, for sufficiently high L_c at fixed shell thickness, the Donnan situation is no longer established as the potential can then significantly fluctuate in the shell compartment, with a resulting electric field that deviates from non-zero value therein. At the shell/solution interface (i.e. at $X = \kappa\delta$ marked by a

vertical dotted line in **Figure 8a**), increasing values of L_c leads to a reduction of the electric field. This effect, here detailed for an homogeneous soft interface (*i.e.* $\alpha / \delta \rightarrow 0$ in Eq. (2)), is qualitatively similar to that discussed in [81] for soft heterogeneous interfaces characterized by increasing α / δ in the absence of ion-ion correlation ($L_c \rightarrow 0$, also cf. **Figures 3c-d**). The overall pseudo-oscillatory transition of the electrostatic potential observed from the particle core surface to the electrolyte medium is further reflected in the spatial distributions of the ionic density $n_{+,-}(r)$, namely by a local overshoot and depletion of counterions and coions in the shell, respectively (**Figure 8b**). In **Figure 8c**, we analyse how the potential distribution is modified by ion-ion correlations upon increasing the (absolute) value of the core surface potential $|y_c|$, under conditions where pseudo-oscillations in the potential profile are most pronounced ($L_c = 2$ in **Figure 8a**), all other parameters being fixed. Unlike in **Figure 8a** where we considered a particle core and a shell layer that carried charges of opposite sign (which generates a reversal of the potential regardless of L_c), a potential reversal is evidenced in **Figure 8c** for a core and shell components that both carry anionic charges. This potential reversal originating from ion-ion correlations is most significant at largest $|y_c|$. Indeed, such high values of $|y_c|$ generate – at fixed charge density n_0 of structural charges in the shell – high electric fields at the particle core surface, which in turn drives an overscreening of the particle core surface charge due to excess of counterions accumulation at $X \rightarrow 0$ as compared to predictions from unmodified SMFPB equation [16] (**Figure 8d** and inset therein). This leads to an excess of coions in the next layer, thus resulting in oscillations of the charge density of counterions and coions until electroneutrality is reached in layers sufficiently far from the particle (**Figure 8d**). As the selected ion-ion correlation length is higher than the classical screening Debye layer thickness ($L_c = 2$ in **Figure 8c-d**), the potential generated by the layer of accumulated cations at the particle core surface decays over a spatial region that goes beyond the classical screening Debye layer domain.

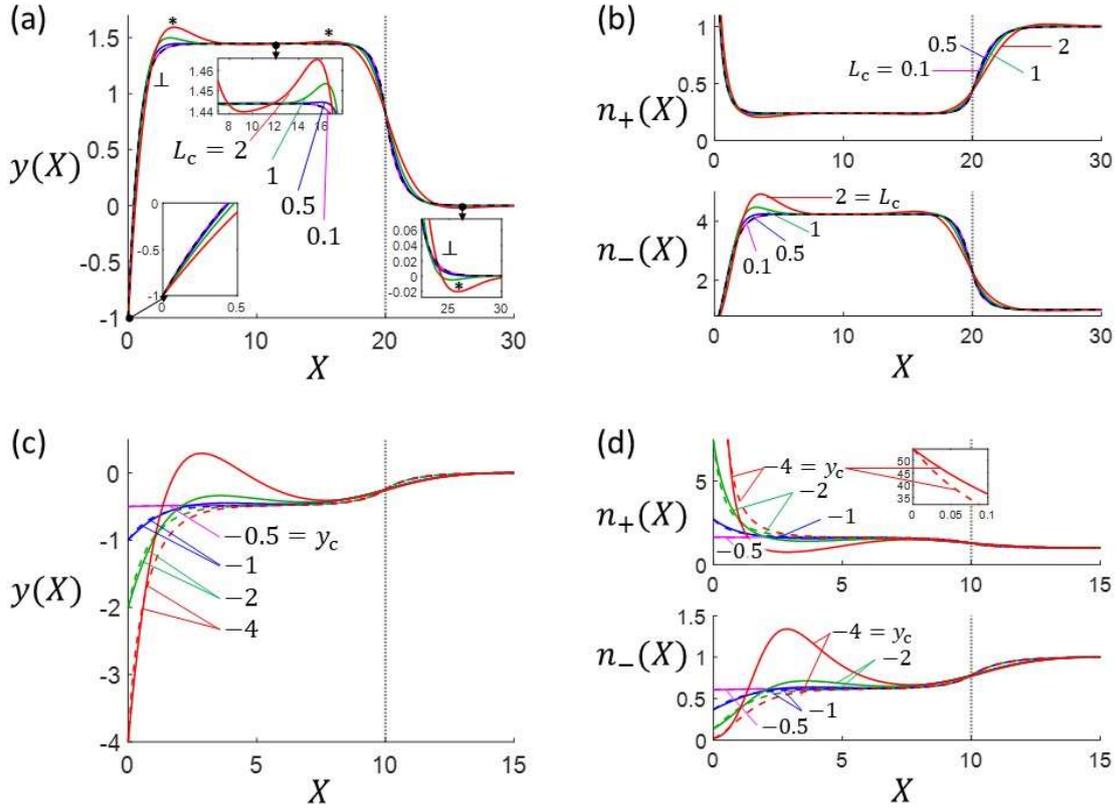


Figure 8. (a) and (c) Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$, (b) and (d) corresponding dimensionless cations and anions densities, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$. In (a) and (b), $y(X)$ and $n_{+,-}(X)$ are given for $y_c = -1$ and different values of the dimensionless correlation length L_c (indicated) for $\kappa\delta = 20$ and $n_0 = 2$. The symbols * and \perp feature positions where local extrema of $y(X)$ and a cross-over between $y(X)$ curves generated at different L_c are observed, respectively. In (a), the insets zoom some characteristic features of $y(X)$ depending on L_c . In (c) and (d), $y(X)$ and $n_{+,-}(X)$ are reported for different values of y_c (indicated), and $L_c = 2$, $\kappa\delta = 10$ and $n_0 = -0.5$. The inset in (d) zooms the excess of accumulated counterions (cations) at $X \rightarrow 0$ for $y_c = -4$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters : $\alpha / \delta \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

3.4. Combined effects of ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations

In this section, we briefly analyse how ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations considered *concomitantly* determine the electrostatic potential distribution at the core/shell/solution interfaces in comparison to predictions from unmodified SMFPB equation. In the first selected example (**Figure 9a**), the effective radii $a_{+,-}$ are considered as descriptors of the spatial range of ion-ion electrostatic interactions and we adopt accordingly $a_{+,-} \sim \ell_c$ ($= 0.8$ nm) in agreement with the choice made in other studies [225]. Under the conditions selected in **Figure 9a** (particle core surface and shell

layer are negatively charged, homogenous shell charges distribution and $\kappa\delta = 10$), the effects due to finite ion size and ion-ion correlations dominate those associated with dielectric decrement whose variation over space is reported in **Figure S6a (SM-C)**. In agreement with **Figure 8**, ion-ion correlations generate a reversal of the electric potential and a layering of ion densities (**Figure S6b in SM-C**) while ion steric effects decrease the screening of the particle charge as compared to the screening level expected from unmodified SMFPB equation. **Figure 9a** shows that the joint consideration of the three molecular effects of interest leads to an interfacial potential profile that features the remarkable properties generated by ion steric effects and ion-ion correlations considered separately, i.e. a decrease of the particle charge screening and the apparition of a local potential extremum (with a reversal of the sign of the potential) as compared to standard mean-field predictions.

Finally, **Figure 9b** simulates a scenario in line with the existence of marked pseudo-oscillations in the potential profile for an anionic core/shell particle (with account of excluded volume of electrolyte ions) and focuses on the way these oscillations are modified when changing the structure of the shell component via increasing shell thickness ($\kappa\delta$) and interface diffuseness (α/δ) at constant total amount of shell charges (cf. **Figure 3d**). **Figure 9b** clearly shows that the increase of $\kappa\delta$ and α/δ leads to an increase in the magnitude of the maximum of the peak potential essentially because the resulting lowering of the density (in magnitude) of structural charges deep inside the shell leads to higher electric fields close to the core surface, which magnifies the ion-ion correlations effects (cf. the analogous trend observed in **Figure 8c**). The features of the potential profiles beyond the region where pseudo-oscillations exist, are further similar to those discussed in **Figure 3d**. The density profiles of anions and cations corresponding to the potential distributions displayed in **Figure 9b** are given in **Figure S7 (SM-C)**. Briefly, with increasing $\kappa\delta$ and α/δ the layering of the counterions (cations) is gradually shifted to higher positions X and the associated amplitude of the peaks decreases. This is connected to the increased accumulation of coions (anions) in the shell that follows a reduction in the magnitude of the (negative) charge density close to the core surface when increasing $\kappa\delta$ and α/δ at constant Q_0 (cf. inset **Figure 9b**). The peak position of the coions remains essentially independent of $\kappa\delta$ and α/δ , and $n_-(X)$ closely follows the variations of $y(X)$ when changing shell thickness and interface diffuseness parameter. Overall, **Figure 9b** illustrates the intricate relationships between magnitude of operational molecular effects and the changes of the shell structure and resulting descriptors of shell electrostatic properties (cf. inset **Figure 9b**).

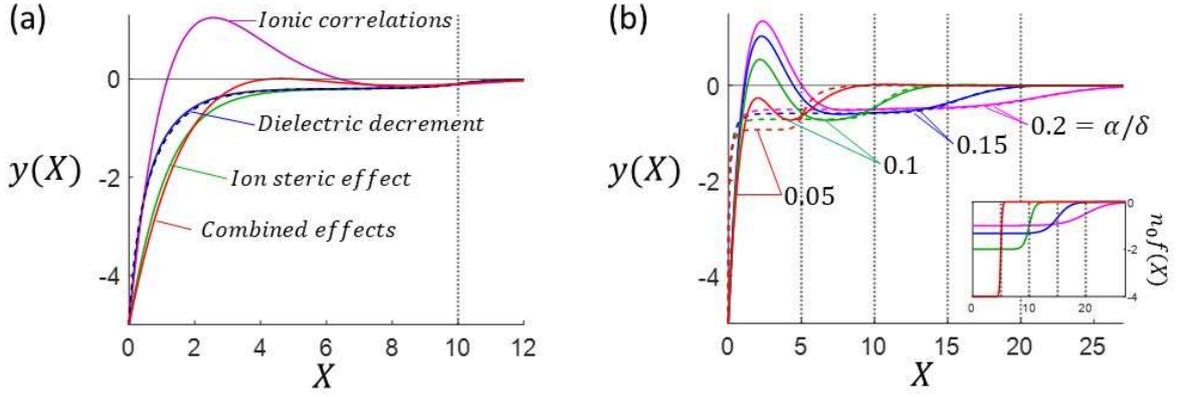


Figure 9. (a) Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ (colored solid curves) for $\kappa\delta=10$, $n_0=-0.2$ and $y_c=-5$, $z_{+,-}=1$. The figure reports the results derived from corrected SMFPB equation (Eq. (10)) with $a_{+,-}^3 c_0=0.2$, $\gamma_{+,-} c_0=3$ and $L_c=2$. The contributions of each molecular effect taken separately (indicated) to the potential profile is displayed. Ion steric effects are given for $a_{+,-}^3 c_0=0.2$ and $(\gamma_{+,-} c_0, L_c) \rightarrow (0,0)$, dielectric decrement for $\gamma_{+,-} c_0=3$ and $(a_{+,-}^3 c_0, L_c) \rightarrow (0,0)$, ion-ion correlations for $L_c=2$ and $(a_{+,-}^3 c_0, \gamma_{+,-} c_0) \rightarrow (0,0)$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve represents predictions from unmodified SMFPB equation. Other model parameters adopted: $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $I=500$ mM. **(b)** Dimensionless electrostatic potential distribution $y(X)$ (colored solid curves) with $y_c=-5$, in contact with a multivalent electrolyte defined by $z_+=3$, $z_- = 1$, $a_+^3 c_0=0.01$, $a_-^3 c_0=0.05$, $\gamma_{+,-} c_0=0.1$ and $L_c=2$, as a function of the interface diffuseness parameter α/δ and shell thickness $\kappa\delta$ for a constant total amount of shell charges $Q_0=1.35 \times 10^8$ (dimensionless). The position of the shell/solution interface is marked by the vertical black dotted lines. Colored dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $I=100$ mM. The inset in **(d)** shows the dimensionless density distributions of shell charges, $n_0 f(X)$, that correspond to the reported potential profiles.

4. Conclusions and perspectives

In this study, we report a modification of the mean-field Poisson Boltzmann equation applicable to soft interfaces and soft particles so as to account for ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations. Paradigms of (bio)systems for which the model is relevant include microalgae, yeast, bacteria, latex particles to quote a few [109,166,227]. The proposed model allows the evaluation of the electrostatic potential distribution at a particle core/shell/solution interface in contact with an asymmetrical and multivalent electrolyte, assuming that the double layer thickness is small compared to the particle dimension and further ignoring lateral contributions to core surface electrostatics. The dielectric decrement and the ion-ion correlations are shown to mainly affect the potential distribution at the core/shell and shell/solution interfaces, respectively, while the explicit account of excluded

volumes of electrolyte ions basically leads to a reduction in the screening of the charges originating from the particle core surface and shell layer. We further show that the finite size of the structural charges in the shell leads to an additional reduction of particle charge screening by electrolyte ions as compared to the situation where shell charges are treated as point-like objects.

As expected from modified MFPB models addressing the historical case of hard surfaces [26,30,44], the potential distributions derived with use of a modified SMFPB equation that concomitantly includes all three molecular effects of interest, deviate significantly from those obtained with unmodified SMFPB equation, with respect to both magnitude and sign, and also in terms of the positioning of the potential reversal for soft particles with zwitterionic functionality. We further show how the existence of a Donnan potential in the shell layer is conditioned by the magnitude of the volume charge density that is operational therein *and* by the nondiluteness of the electrolyte which is mediated by ion steric effects. This condition adds to the conventional constraint that shell dimension must significantly exceed the Debye layer thickness for a Donnan phase with constant potential to be generated in the particle shell layer.

Within the framework of this modelling study, possible inhomogeneity of the shell can be taken into account, and the spatial distribution of the structural charges carried by the shell particle component is fixed regardless of the electrolyte composition. The work thus avoids the complex modelling of possible impacts of the electrolyte ions on the very structure of the shell with e.g. resulting shell swelling/shrinking. The latter processes are instead effectively represented by ad hoc variations of the shell thickness and the interface heterogeneity parameter, in line with common practice for the analysis of the electrokinetic response of soft heterogeneous surfaces [79–81,217,227]. Obviously, a deeper understanding of the electrostatics of well-defined polyelectrolyte interfaces [217] may benefit from advanced implementation of local ion-shell correlations, but the design of such models for more complex soft biological particles remains a challenging task [53]. In this work, we evidence how heterogeneous distributions of structural charges in the shell impact the electrostatic potential profile. Namely, this heterogeneity, reflected by a gradual expansion of the charged shell towards the outer electrolyte solution, is accompanied by a decrease of the charge density in the bulk shell under the condition of constant total amount of shell charges, as relevant for e.g. swollen particles. In turn, this leads to an increase of the electric field at the particle core surface and to a decrease of the magnitude of the potential in the shell, with a resulting extension of the interfacial domain where ion-ion correlations are operational and a decrease of ion steric effects in the shell. This translates into a shift in space of the peak potential maxima and minima that characterize the pseudo-oscillatory potential distribution at the interface, these oscillations being a signature of significant ion-ion correlations.

Application of this work includes the evaluation of the electrokinetic properties of soft interfaces (e.g. streaming potential/current and DC electrophoresis) with account of ion size and ionic correlations. Such an evaluation would require the coupling of our modified SMFPB formulation of soft interfacial electrostatics with tangential flow hydrodynamics driven by e.g. applied pressure gradient or electric field. Last, the here-reported electrostatic formalism can help in the formulation of non-DLVO electrostatic interaction forces exerted between a soft particle and a neighbouring charged colloid or surface in a complex aqueous environment, which will be the subject of a forthcoming contribution. The formalism provides experimentalists an extended theoretical arsenal to interpret experimental data beyond the standard mean-field formulation of soft surface electrostatics (SSE) that ignores effects on potential caused by the size/valence of electrolyte ions, size and distribution of the structural charges located in the shell, dielectric decrement and ion-ion correlations. Simulations given in this work evidence clearly how conventional potential profiles at soft interfaces under conditions legitimating or not the Donnan electrostatic representation, are specifically modified by the aforementioned effects taken separately or in combination. The underlying guidelines for identifying the significance of one effect compared to another is expected to be relevant to address e.g. particle-particle interactions or electric double layer properties that cannot be understood from standard SSE concepts, especially in dispersing media of complex ionic composition and/or high salinity. Such situations are common in environmental and biological settings, e.g. cell-cell aggregation, drug delivery by soft particles, metal complexation by natural or synthetic particulate ligands, or soft particle interactions in confined media. Suitable techniques to capture molecular electrostatic processes include atomic force microscopy for the measurement of particle interfacial properties and interactions between colloids [119], high energy X-ray reflectivity for addressing electric double layer composition with Angstrom resolution [228], fluidics and electrokinetics in soft nanochannels [229] or scattering techniques to monitor aggregation kinetics in complex media [230], to quote a few. To the best of our knowledge, systematic measurements to address the electric double layer properties of soft interfaces and/or their interactions under conditions (identified in this work) where the above molecular electrostatic effects are at stake are still lacking in literature.

CRedit authorship contribution statement.

Nicolas Lesniewska: Methodology, Software, Formal analysis, Validation, Investigation, Writing - original draft. **Audrey Beaussart:** Investigation, Writing - review & editing, Supervision. **Jérôme F.L. Duval:** Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Glossary of symbols.

Latin symbols

a_+, a_- effective radii of cations and anions (m), respectively

$c_+(r), c_-(r)$ densities of cations and anions (m^{-3}) defined by $c_+^\infty = c_0 z_-$ and $c_-^\infty = c_0 z_+$

$c_{\text{fix}}(r)$ density of shell charges at position r , defined by $c_{\text{fix}}(r) = |\rho_0| f(r) / e$

$c_{\text{fix},0}$ defined by $c_{\text{fix},0} = c_{\text{fix}}(r = r_c)$

I solution ionic strength (mol m^{-3})

ℓ_c correlation length (m), $L_c = \kappa \ell_c$ (dimensionless)

n_0 dimensionless density of structural charges in the shell

$n_+(r), n_-(r)$ dimensionless densities of cations and anions at position r , respectively

r radial coordinate (m)

r_c hard particle core radius (m)

r_p soft particle radius (m), with $r_p = r_c + \delta$

Q_0 total amount of structural charges in the shell defined by $Q_0 = 4\pi \int_{r_c}^{\infty} (|\rho_0| / e) f(r) r^2 dr$

X dimensionless space variable defined by $X = \kappa(r - r_c)$

$y(r)$ dimensionless potential at position r

y_c dimensionless core surface potential

y_D dimensionless Donnan potential

z_+, z_- unsigned valences of cations and anions, respectively

Greek symbols

α spatial length scale defining the distribution the structural shell charges (m)

δ soft layer thickness (m)

ε_0 dielectric permittivity of vacuum (F m^{-1})

$\varepsilon_r(r)$ relative permittivity of the electrolyte solution at position r

ε_s relative permittivity of the solvent (water)

γ_+, γ_- hydration coefficients of cations and anions (m^3)

$1 / \kappa$ Debye length (m)

ν measure of the nondiluteness of the electrolyte, $\nu = (a_+ / 2 + a_- / 2)^3 (c_+^\infty + c_-^\infty)$

ρ_0 density of structural charges homogeneously distributed within the shell (C m^{-3})

$\rho_{\text{fix}}(r)$ density of structural charges at position r (C m^{-3}) as defined by Eq. (2)

$\psi(r)$ electrostatic potential at position r (V)

σ_c core surface charge density (C m^{-2}), $\Sigma_c = \sigma_c e / (k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_s \kappa)$ (dimensionless)

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Electrostatics of soft (bio)interfaces: corrections of mean-field Poisson-Boltzmann theory for ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations.

Nicolas Lesniewska*, Audrey Beaussart, Jérôme F.L. Duval*

Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

*E-mails: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr , jerome.duval@univ-lorraine.fr

This supporting material contains 8 pages, 8 equations, 3 references and 7 figures. It is organized as follows:

- A. Analytical solution of the SMFPB equation uncorrected for molecular effects.**
- B. Conditional existence of a Donnan potential formulated with the account of ion size.**
- C. Supplementary figures.**

A. Analytical solution of the SMFPB equation uncorrected for molecular effects.

In the developments below, we solve the unmodified SMFPB equation given by Eq. (11) in the main text (§2.4) so as to provide an analytical expression of the dimensionless electrostatic potential $y(X)$ at the particle core/shell/solution interfaces in a symmetrical electrolyte within the Debye-Hückel approximation, i.e. $y \ll 1$. To ease analytical derivation, we consider here an homogenous distribution of the structural charges within the shell and we differentiate the potential inside the shell layer $y(X) \equiv y_\ell(X)$ for $0 \leq X \leq \kappa\delta$, and the potential outside the shell layer, $y(X) \equiv y_b(X)$ for $X \geq \kappa\delta$. After linearization with respect to y , Eq. (11) is written

$$\begin{cases} \forall X \in [0; \kappa\delta]: & \frac{d^2 y_\ell(X)}{dX^2} = y_\ell(X) - n_0 \\ \forall X \in [\kappa\delta; +\infty[: & \frac{d^2 y_b(X)}{dX^2} = y_b(X) \end{cases} \quad (S1)$$

where the dimensionless density of shell charges, $n_0 = \rho_0 / (2IF)$, was introduced in the main text (§2.2). The continuity of the potential and electric field at the shell/solution interface ($X = \kappa\delta$) leads to

$$\begin{cases} y_\ell(X = \kappa\delta) = y_b(X = \kappa\delta) \\ \left. \frac{dy_\ell(X)}{dX} \right|_{X=\kappa\delta} = \left. \frac{dy_b(X)}{dX} \right|_{X=\kappa\delta} \end{cases} \quad (S2)$$

Bulk electroneutrality condition further imposes $y_b(X \rightarrow \infty) = 0$. For cases where a surface potential is imposed at the particle core surface, $y_\ell(X = 0) = y_c$, the solution of Eqs. (S1)-(S2) then reads as

$$\begin{cases} \forall X \in [0; \kappa\delta]: & y_\ell(X) = -\frac{n_0 e^{-\kappa\delta}}{2} e^X + \left[\frac{n_0 e^{-\kappa\delta}}{2} + (y_c - n_0) \right] e^{-X} + n_0 \\ \forall X \in [\kappa\delta; +\infty[: & y_b(X) = [n_0 (\cosh(\kappa\delta) - 1) + y_c] e^{-X} \end{cases} \quad (\text{S3})$$

For situations where the particle core is characterized by a surface charge density σ_c (C m⁻²), we have $\partial y_\ell(X) / \partial X|_{X=0} = -\Sigma_c$ where the dimensionless core surface charge density Σ_c is defined by $\Sigma_c = \sigma_c F / (RT \varepsilon_0 \varepsilon_s \kappa)$. In turn, the solution of Eq. (S1)-(S2) can then be written in the form

$$\begin{cases} \forall X \in [0; \kappa\delta]: & y_\ell(X) = -\frac{n_0 e^{-\kappa\delta}}{2} e^X + \left[-\frac{n_0 e^{-\kappa\delta}}{2} + \Sigma_c \right] e^{-X} + n_0 \\ \forall X \in [\kappa\delta; +\infty[: & y_b(X) = [n_0 \sinh(\kappa\delta) + \Sigma_c] e^{-X} \end{cases} \quad (\text{S4})$$

The analytical expressions of the dimensionless potential at a soft interface, Eqs. (S3)-(S4), evidence the mixed contributions of the dimensionless structural charge density n_0 and of either the particle core surface potential y_c or the surface charge density Σ_c . Eqs. (S3)-(S4) are in line with results from literature, e.g. [64,212] and the recent review [110] with references therein.

B. Conditional existence of a Donnan potential formulated with the account of ion size.

In order to derive an analytical expression for the Donnan potential from the solution of the transcendental equation Eq. (14), we restrict here the problem to the case of a soft interface in contact with a symmetrical electrolyte ($z_{+,-} = z$) and counter/co-ions of similar size $a_{+,-} = a$. Eq. (14) then reduces to

$$0 = \frac{\sinh(z y_D)}{z(1 - \nu + \nu \cosh(z y_D))} - n_0 \quad (\text{S5})$$

where $\nu = 2a^3 c_0 z$ is the natural measure of the nondiluteness of the electrolyte (cf. §2.1). Eq. (S5) can be converted into a 2nd order polynomial equation of the variable U defined by $U = e^{z y_D}$, i.e.

$$0 = (1 - \nu n_0 z) U^2 - 2(1 - \nu) n_0 z U - (1 + \nu n_0 z) \quad (\text{S6})$$

whose physically acceptable solution must be real. The discriminant Δ of Eq. (S6) reads as $\Delta = 4[(1 - 2\nu)(n_0 z)^2 + 1]$, with $\Delta > 0$ for $0 \leq \nu \leq 1/2$ and $\Delta > 0$ for $1/2 \leq \nu \leq 1$ provided that the inequality $|n_0| z \leq 1 / \sqrt{2\nu - 1}$ is verified. The two real roots of Eq. (S6) are defined by

$$U_{\pm} = \frac{(1-\nu)n_0z}{1-\nu n_0z} \left[1 \pm \frac{(1-\nu)|n_0z|}{(1-\nu)n_0z} \sqrt{1 + \frac{(1+\nu n_0z)(1-\nu n_0z)}{[(1-\nu)n_0z]^2}} \right] \quad (S7)$$

As y_D relates to U according to $y_D = z^{-1} \ln(U)$, the solution U of Eq. (S6) must necessarily satisfy $0 < U < 1$ for $y_D < 0$ and $U > 1$ for $y_D > 0$, which designates U_+ as the only possible solution with the constrain $|n_0|z < 1/\nu$ that necessarily ensures positivity of Δ for $1/2 \leq \nu \leq 1$ because $1/\nu \leq 1/\sqrt{2\nu-1}$ in this ν -interval. Rewriting Eq. (S7) in terms of the inverse hyperbolic function \sinh^{-1} , after some algebra we obtain for y_D the expression

$$y_D = z^{-1} \left(\sinh^{-1} \left(\frac{\nu n_0 z}{\sqrt{1 - (\nu n_0 z)^2}} \right) + \sinh^{-1} \left(\frac{(1-\nu)n_0 z}{\sqrt{1 - (\nu n_0 z)^2}} \right) \right) \quad (S8)$$

, which is Eq. (15) in the main text with the condition $1 - \nu|n_0|z > 0$ that formulates the inequality to be verified by ν , n_0 and z for a Donnan potential to exist within the particle shell layer. This condition adds to the trivial inequality $\kappa\delta \gg 1$ that is required for the development of a Donnan phase in the shell with zero-electric field therein.

C. Supplementary figures.

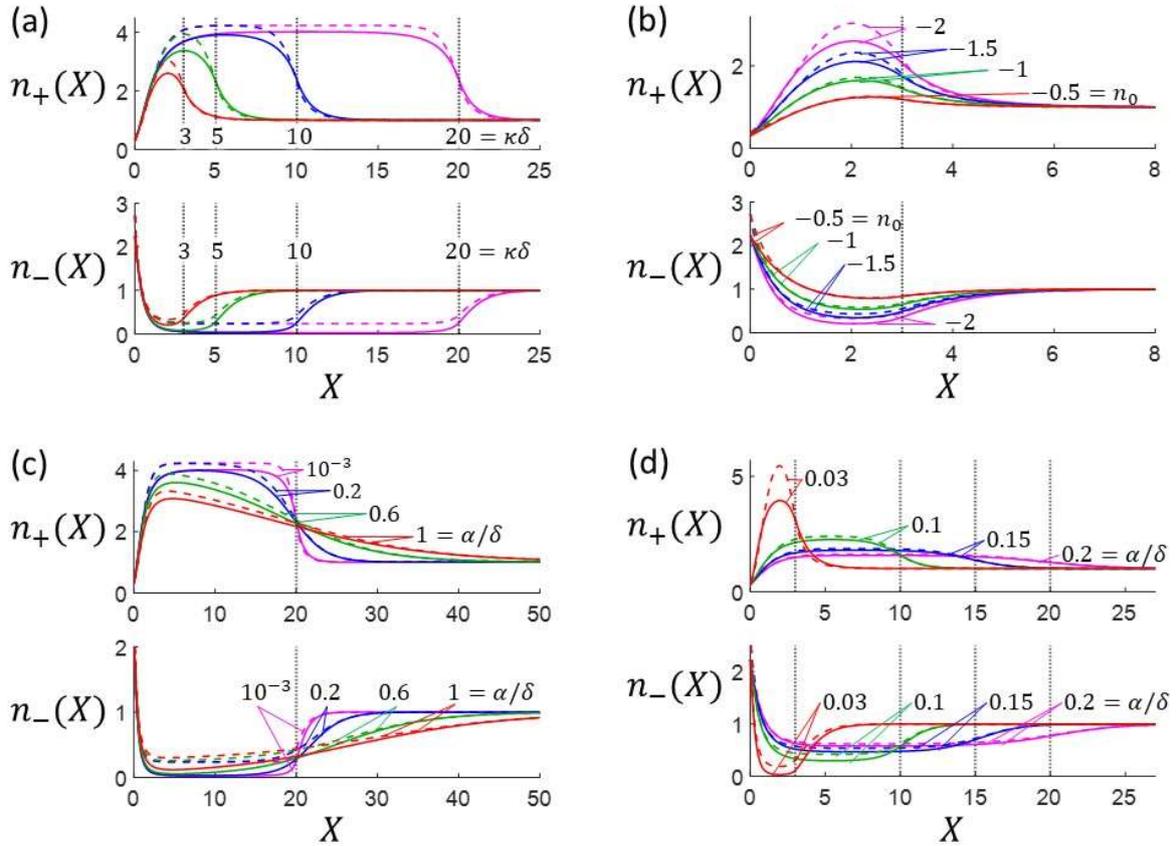


Figure S1. Spatial profile for the dimensionless cations and anions densities $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with core surface potential $y_c=1$, in contact with a symmetrical electrolyte ($z_{+,-}=1, a_{+,-}=a$), as a function of the dimensionless **(a)** soft layer thickness $\kappa\delta$ (indicated) for $n_0 = -2$ and homogeneous distribution of structural charges in the shell ($\alpha/\delta \rightarrow 0$), **(b)** density of shell structural charges (indicated) for $\alpha/\delta \rightarrow 0$ and $\kappa\delta = 3$, **(c)** interface diffuseness (or heterogeneity parameter) α/δ (indicated) for $\kappa\delta = 20$ and $Q_0 = 8.70 \times 10^7$, and **(d)** shell thickness $\kappa\delta$ ($\kappa\delta = 3, 10, 15$ and 20 corresponding to red, green, blue and purple curves, respectively) and interface diffuseness α/δ (indicated) under the condition of constant total amount of shell charges $Q_0 = 2.17 \times 10^7$. In **(a-d)**, the position of the shell/solution interface is marked by the vertical black dotted lines. Colored dotted curves refer to predictions from SMFPB equation unmodified for steric effects (Eq. (11)). Other model parameters: $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

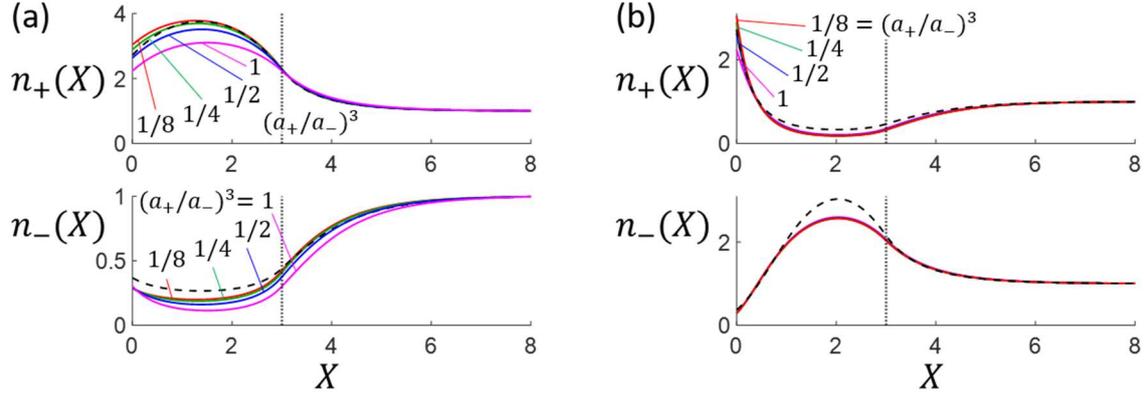


Figure S2. Dimensionless cations and anions density $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with imposed core surface potential $y_c = -1$, in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$ and different cation/anion volume ratios $(a_+/a_-)^3$ (indicated) for $\kappa\delta = 3$ with **(a)** $n_0 = -2$ and **(b)** $n_0 = 2$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{-}^3 c_0 = 0.2$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM. Meaning of the color code is similar for all panels.

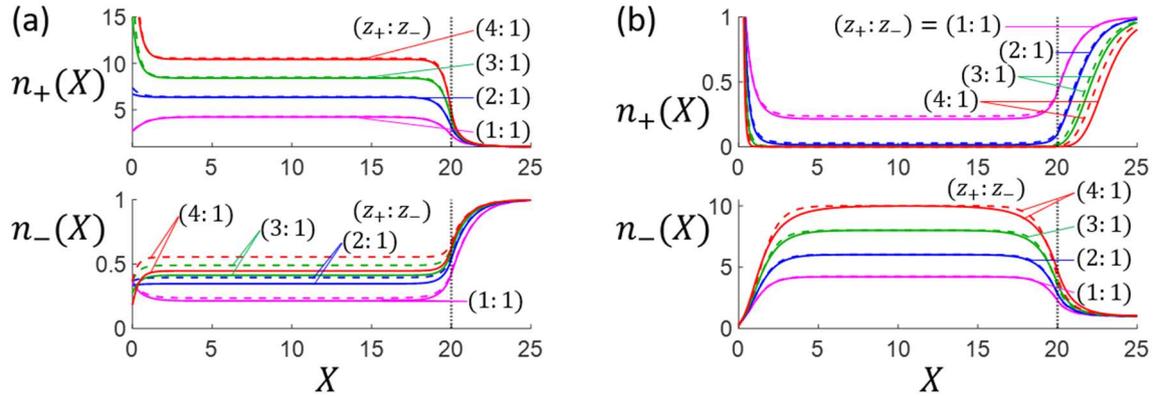


Figure S3. Dimensionless cations and anions density, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with imposed core surface potential $y_c = -1$, in contact with an electrolyte defined by $z_- = 1$ and different cations valence z_+ (indicated) for $\kappa\delta = 20$ with **(a)** $n_0 = -2$ and **(b)** $n_0 = 2$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the colored dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 = 0.02$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

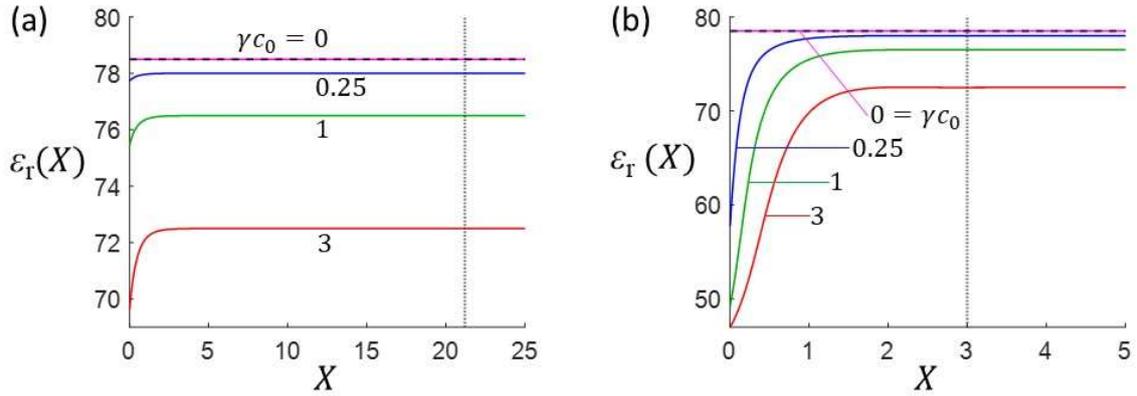


Figure S4. Relative dielectric permittivity of the electrolyte $\varepsilon_r(X)$ at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with imposed core surface potential **(a)** $y_c = -1$, **(b)** $y_c = -5$, in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$ and different hydration coefficient of the ions $\gamma = \gamma_{+,-}$ (indicated) for **(a)** $\kappa\delta = 21.2$ and $n_0 = -0.04$, **(b)** $\kappa\delta = 3$ and $n_0 = -0.5$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refers to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 500$ mM.

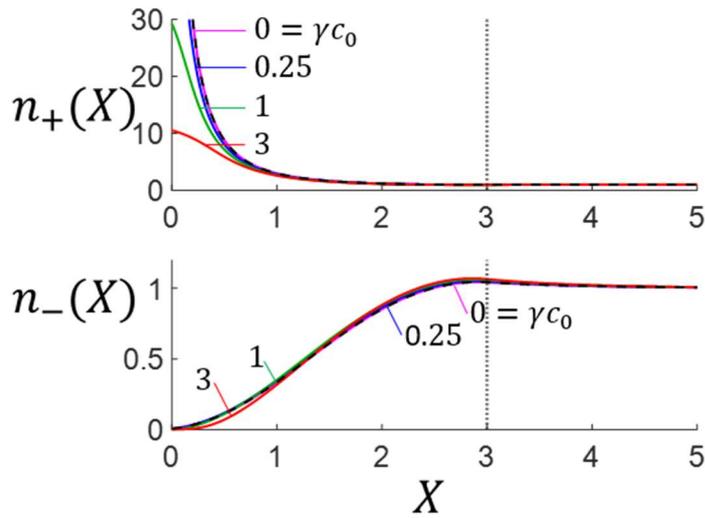


Figure S5. Dimensionless cations and anions density, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with imposed core surface potential $y_c = -5$, in contact with an electrolyte defined by $z_{+,-} = 1$ and different values of the hydration coefficient of the ions $\gamma = \gamma_{+,-}$ (indicated in the dimensionless form γc_0) for $\kappa\delta = 3$ and $n_0 = -0.5$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refers to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $\alpha/\delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 500$ mM.

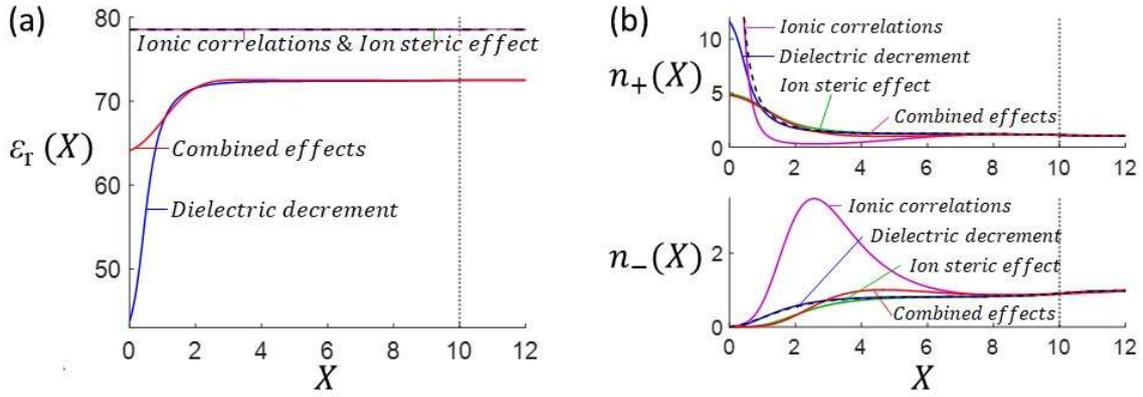


Figure S6. (a) Relative dielectric permittivity of the electrolyte $\epsilon_r(X)$ and (b) dimensionless cations and anions density, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (colored solid curves) with $\kappa\delta = 10$, $n_0 = -0.2$ and an imposed core surface potential $y_c = -5$, in contact with a monovalent electrolyte $z_{+,-} = 1$. The figure shows the results from the SMFPB equation corrected for molecular effects considered separately (indicated): ion steric effect for $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$ and $(\gamma_{+,-} c_0, L_c) \rightarrow (0, 0)$, dielectric decrement with $\gamma_{+,-} c_0 = 3$ and $(a_{+,-}^3 c_0, L_c) \rightarrow (0, 0)$, ion-ion correlations with $L_c = 2$ and $(a_{+,-}^3 c_0, \gamma_{+,-} c_0) \rightarrow (0, 0)$; and concomitantly (indicated) with an ion size $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$, a (dimensionless) hydration coefficient $\gamma_{+,-} c_0 = 3$ and a correlation length $L_c = 2$. The vertical dotted lines mark the positioning of the surface layer, and the black dotted curve refers to predictions from unmodified SMFPB equation. Other model parameters: $\alpha / \delta \rightarrow 0$ (homogeneous charge distribution in the shell layer), $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $I = 500$ mM.

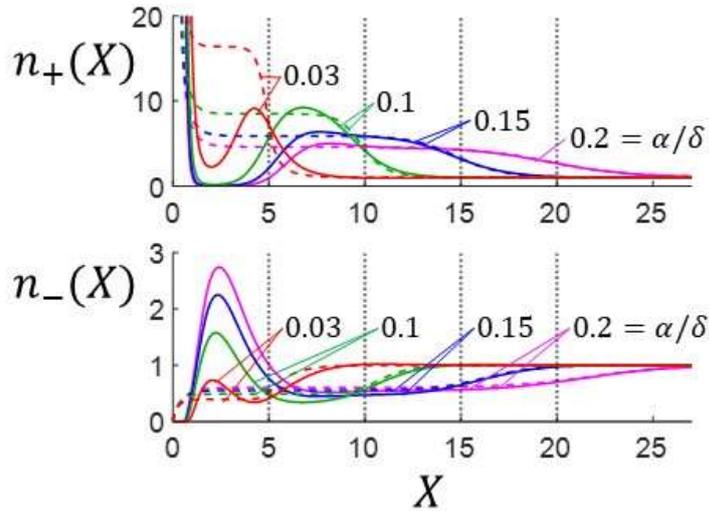


Figure S7. Dimensionless cations and anions density, $n_+(X)$ and $n_-(X)$, respectively, at a soft particle/solution interface (solid curves) with imposed core surface potential $y_c = -5$, in contact with a multivalent electrolyte defined by $z_+ = 3$, $z_- = 1$, $a_+^3 c_0 = 0.01$, $a_-^3 c_0 = 0.05$, $\gamma_{+,-} c_0 = 0.1$ and $L_c = 2$ as a function of the interface diffuseness parameter α / δ which reflects the inhomogeneity of the shell for different values of $\kappa\delta$ and n_0 at fixed total amount of charges $Q_0 = 1.35 \times 10^8$ (dimensionless). The position of the shell/solution interphase is marked by the vertical black dotted lines. Dotted curves refer to predictions from unmodified SMFPB equation (Eq. (11)). Other model parameters: $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $I = 100$ mM.

Chapitre 4 :

Conditions d'existence du potentiel de Donnan dans les particules et les surfaces molles : dépendances aux effets stériques médiés par les tailles des ions de l'électrolyte et des charges structurales.

Le partitionnement de Donnan des ions aux interfaces molles (perméables aux ions) a notamment des implications majeures en biologie cellulaire (ex. ad/absorption de molécules par une membrane/paroi cellulaire, régulation du stress osmotique). Historiquement, le potentiel de Donnan est atteint dans une couche molle chargée à des concentrations ioniques suffisamment élevées, lorsque que la condition de double couche électrique (DCE) mince par rapport à l'épaisseur de la couche molle est satisfaite. Cependant, les effets combinés des tailles des ions et des charges structurales (de la couche molle) sur le partitionnement de Donnan des ions à une interface molle et les conséquences sur les conditions d'applicabilité de cette représentation, n'ont pas été étudiés malgré l'importance reconnue des effets stériques (des ions) dans ces conditions (pour des électrolytes concentrés).

Dans ce chapitre présenté sous forme d'article (publié en août 2023 dans *Journal of molecular liquids*, vol. 387 (2023), p. 122643), sur la base d'une modification récente de la théorie de Poisson-Boltzmann à champ moyen pour les effets stériques des ions (cf. Chapitre 3), nous développons ici un formalisme qui évalue à la fois les conditions d'existence et la magnitude du potentiel de Donnan dans la couronne pour un large spectre de propriétés de l'électrolyte (taille et valence des cations/anions, force ionique) et de descripteurs électrostatiques de la couronne (épaisseur, densité et taille de charges). Nous démontrons qu'un potentiel de Donnan est atteint dans une couche molle (couronne) donnée lorsque deux critères sont remplis : (i) l'accumulation de contre-ions dans la couronne conduisant à la neutralisation des charges structurales n'est pas limitée par les effets stériques, et (ii) l'épaisseur de la couche molle est suffisante pour l'établissement d'une région où le champ électrique est nul dans la couronne de la particule. Le premier critère (i) est défini à partir d'une évaluation systématique de la dépendance du potentiel de Donnan à la densité de charges structurales de la couronne et à la force ionique de la solution, et ce pour différentes propriétés moléculaires de l'électrolyte. La méthode employée permet ensuite d'identifier les conditions pour lesquelles la

neutralisation des charges de la couronne est physiquement possible et celles pour lesquelles elle ne l'est pas. Le deuxième critère (ii) implique la longueur de Debye caractéristique de l'écrantage de la distribution du potentiel opérant dans la couronne, que nous formulons explicitement comme une fonction des volumes exclus des ions de l'électrolyte et des charges structurales de la couronne. Ainsi, un champ électrique nul est atteint dans la couronne si l'épaisseur de la couronne dépasse largement cette longueur de Debye d'écrantage intra-couronne. En complément, une comparaison des critères (i) et (ii) avec les résultats où les ions et les charges de la couronne sont assimilés à des points immatériels permet d'identifier et d'expliquer les situations où le potentiel de Donnan et la magnitude de l'écrantage par les ions de l'électrolyte sont surestimés ou sous-estimés par la théorie de champ moyen classique de l'électrostatique des surfaces molles. En résumé, pour les électrolytes symétriques (cations/anions de taille et de valence similaires), les volumes exclus des contre-ions dans la couronne entraînent une diminution de l'écrantage des charges structurales, une augmentation de l'amplitude du potentiel de Donnan et une réduction de l'intervalle des valeurs de densité des charges structurales de la couronne pour lesquelles une phase de Donnan est établie. Ces effets, qui dépendent de l'amplitude du potentiel de Donnan et des descripteurs moléculaires de l'électrolyte, s'associent à une asymétrie marquée de la distribution du potentiel à l'interface couronne/solution. Pour les électrolytes asymétriques, les contributions différenciées des volumes exclus des contre-ions et co-ions peuvent conduire à des situations où l'écrantage des charges structurales de la couronne dépasse celui prédit par la théorie électrostatique pour des ions considérés comme des charges ponctuelles.

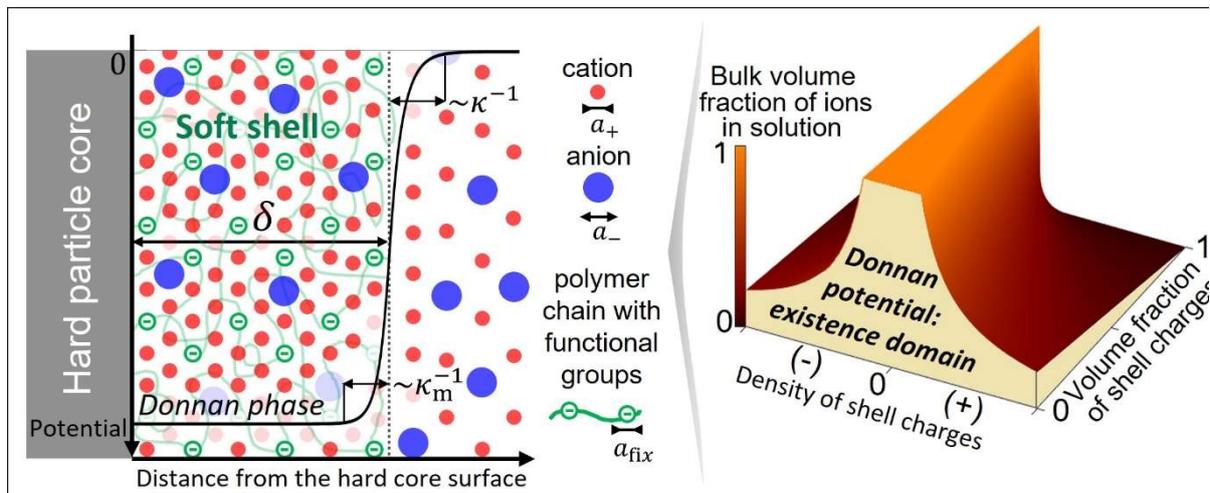
Conditional existence of Donnan potential in soft particles and surfaces: dependence on steric effects mediated by electrolyte ions and structural charges.

Nicolas Lesniewska*, Audrey Beaussart, Jérôme F.L. Duval*

Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR 7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

*Corresponding authors: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, jerome.duval@univ-lorraine.fr

Graphical Abstract



Abstract.

When a charged layer decorating a particle or a macroscopic surface is equilibrated with an electrolyte solution, a constant Donnan potential is established through that layer due to charge-driven accumulation of counterions and companion exclusion of coions. This situation arises when the thickness of the surface layer well exceeds the screening Debye length, a condition derived from mean-field Poisson-Boltzmann theory within point-like charge approximation. Herein, we revisit this condition underlying the applicability of Donnan electrostatic representation with the account of steric effects mediated by the sizes of the electrolyte ions and structural layer charges. A transcendental equation is derived for the Donnan potential as a function of sizes and valences of anions and cations, electrolyte concentration and size of the layer charges, and a closed-form expression is provided for symmetrical electrolytes. Therefrom we evidence that the existence of a Donnan potential is conditioned not only to large values of the layer thickness compared to a here-defined Debye length operative within the shell, but to additional verification of a criterion that involves space charge density of the layer, solution ionic strength and electrolyte nondiluteness parameter. Illustrative computational examples show how the existence and magnitude of the Donnan potential depend on the key molecular descriptors of the electrolyte and soft interface, and they further quantify the deviations from predictions based on classical Donnan potential expression valid for dilute electrolytes.

Keywords: Soft particles/interfaces, Electrostatics, Donnan potential, Steric effects, Modified Poisson-Boltzmann theory

1. Introduction

Electrostatics plays a key role in the reactivity of particles and (bio)interfaces, e.g. colloid stability [95], ion adsorption [231], electrokinetics [232], polyelectrolyte swelling [233], cell biology [234–236], or blue energy harvesting [237]. Accordingly, modelling the electrostatics of charged interfaces and particles is of paramount importance, and formalisms reported for that purpose include the well-known mean-field Poisson-Boltzmann (PB) theory [238] and extensions thereof [30,33,239–249], and advanced molecular simulations [231,250–254]. Electrostatics of so-called soft colloids, i.e. colloids that consist partly or entirely of ion-permeable polyelectrolyte-like material with 3D distributed structural charges (e.g. microbial surfaces, viruses, engineered particle surface coatings, natural organic matter, macromolecules) [68,109,110,227,232,255], has received much attention by the community due to the ubiquity of these colloidal systems in biological and environmental settings [109,110], and their use in applications as diverse as drug delivery [256], degradation of organic pollutants [257], water treatment [258] or control of pathogens biofilm formation [259].

Following the pioneering work by Ohshima on soft surface electrostatics (cf. [68,232] and references therein), the equilibrium potential distribution at the interface formed between an electrolyte solution and a hard (ion-impermeable) core-soft shell particle, a porous particle (i.e. devoid of core) or a polyelectrolyte-coated planar surface has been derived from numerical and analytical solutions of PB equation with account of the charge contributions from both the electrolyte ions and the functional groups distributed within the shell material [68,109,110,227,260–263]. Solutions of PB equation have been further reported for soft particles in homo- or hetero-electrostatic interaction configurations [82,264,265] and for heterogeneous soft surface layers defined by a density of structural charges that varies with space [81,262]. A case of practical interest naturally emerges from the PB equation written for a soft surface layer whose thickness exceeds significantly the screening Debye length (hereafter denoted as $1/\kappa$): this is the Donnan situation where the electrostatic potential is constant inside the charged layer and decays to zero value over distances of the order $1/\kappa$ on both sides of the soft layer/electrolyte solution interface [64,70,77,78]. Under such a condition, Ohshima [64] demonstrated the equivalence between PB-derived expression of the interfacial potential drop – the so-called Donnan potential – and the one reported earlier by assuming simple local electroneutrality within the layer [266,267]. Remarkably, it is only recently that a direct support of Donnan potential theory was evidenced by tender-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy measurements on ion-exchange membranes equilibrated with electrolyte solutions [268], while earlier indirect measurements have been reported on charged hydrogels by in-situ microelectrode voltammetry [269]. The Donnan partitioning of ions at charged surfaces and permselective interfaces has major implications in biology, as e.g. it affects the permeability of the

membrane of Gram-negative bacteria to nutrients or antibiotics [236], it contributes to bacterial survival under adverse (osmotic) environments [201] and it connects to biological functions like electric signalling in nervous system [270].

Whereas Donnan potential is achieved in charged surface layers at sufficiently high salt concentrations where the condition of thin electric double layer (EDL) compared to soft surface layer thickness is met, the combined effects of ion size *and* size of layer charges on interfacial Donnan partitioning of ions have – to the best of our knowledge – received little attention, despite the expected increase of the contributions of such effects with increasing electrolyte concentration [32,271,272]. A modification of the mean-field PB equation for soft interfaces and corresponding derivation of Donnan potential expression, have been reported so far for the only restrictive case of symmetrical electrolytes where anions and cations are assumed to have similar size, and considering layer charges as point-like [72,74,273]. Under these conditions, Lesniewska et al. [273] further derived an expression underlying the applicability of the Donnan representation for soft surface layer electrostatics as a function of the nondiluteness of the electrolyte, thereby evidencing that the condition of a sufficiently thin electric double layer is not sufficient to warrant the development of a Donnan potential in a charged soft surface layer.

Here, we further elaborate on this latest development and report an original expression for the Donnan potential in the most generic situation where anions and cations are defined by dissimilar valences and sizes, and where the size of charges carried by the soft surface layer is considered explicitly. This extension calls for the exploitation of an involved expression for the mixture entropy of the {layer charges/ions} system and of the corresponding PB formulation, as derived recently by Lesniewska et al. [273]. In turn, the formalism leads to a rationale of the situations where a Donnan potential cannot develop in the surface layer, even at high salt concentrations, due to limitation in the neutralization of layer charges by ions as a result of excluded volumes of anions, cations and functional groups carried by the layer. Illustrative computations further quantify the effects of electrolyte concentration, size/valence of ions and layer charges on *both* the existence domain and magnitude of the Donnan potential, while evidencing the moderate to severe misevaluation of the Donnan potential by predictions applicable to dilute systems where steric effects are discarded. Among the important results provided in this work is the derivation of the expression for the thickness of the electric double layer operative inside the charged surface layer, as a function of the ions- and shell charges- properties that govern steric effects.

2. Theory

2.1. Electrostatics of soft interfaces

In this section, we recall the basics of the electrostatic formalism recently developed by Lesniewska et al. [273] for soft interfaces in aqueous media. We elaborate below on this formalism with the objective to formulate explicitly the conditions underlying the existence of a Donnan potential in a given shell layer depending on the nondiluteness of the electrolyte. Herein, we consider a spherical core-shell particle with radius $r_p = r_c + \delta$, where r_c (m) and δ (m) are the particle core radius and shell layer thickness, respectively (**Figure 1**). The developments below hold in the electric double layer regime $\kappa r_p \gg 1$ where $1/\kappa$ (m) is the Debye layer thickness defined by $1/\kappa = 1/\sqrt{2F^2 I / (RT \varepsilon_0 \varepsilon_s)}$ with ε_0 the dielectric permittivity of the vacuum, ε_s the relative dielectric permittivity of the aqueous medium, R the gas constant, T the absolute temperature, F the Faraday number, and I (mol m⁻³) the solution ionic strength. Adopting a radial coordinate system where $r = 0$ refers to the centre of the particle, we introduce for convenience the dimensionless radial position X defined by $X = \kappa(r - r_c)$. In the following, we further consider an electrolyte solution with cations and anions of *unsigned valences* z_+ and z_- , and *effective radii* a_+ (m) and a_- (m), respectively, with a_+^3 and a_-^3 their volumes assumed incompressible. The (number) densities of the cations and anions at radial position r are denoted as $c_{+,-}(r)$ (m⁻³), and their bulk concentrations are defined by $c_{+,-}(r \rightarrow \infty) = c_{+,-}^\infty$ with the electroneutrality condition given by $z_+ c_+^\infty - z_- c_-^\infty = 0$ (autoprotolysis of water is neglected). The latter condition is systematically verified upon introduction of the number density c_0 (m⁻³) defined by $c_0 = c_+^\infty / z_- = c_-^\infty / z_+$. In turn, solution ionic strength I is provided by $I = z_+ z_- (z_+ + z_-) c_0 / (2N_A)$ where N_A is the Avogadro number.

to account for the steric effects mediated by the size of the electrolyte ions and shell charges, reads [273]

$$\frac{d^2 y(X)}{dX^2} = \frac{n_-(X) - n_+(X)}{z_+ + z_-} - \frac{\rho_{\text{fix}}(X)}{2IF} \quad (2)$$

where $\psi(r)$ (V) is the electrostatic potential at position r and $y(r) = F\psi(r)/RT$ is the dimensionless potential. Within the framework of this study, Eq. (2) does not involve the terms formulated by Lesniewska et al. [273] that originate from ion-ion correlations and dielectric decrement effect because their respective contributions were shown to be irrelevant for the cases of interest here where Donnan electrostatic representation is applicable [273]. The quantities $n_+(r) = c_+(r)/c_+^\infty$ and $n_-(r) = c_-(r)/c_-^\infty$ in Eq. (2) correspond to the (dimensionless) concentrations of cations and anions at position r , respectively. Discarding ion-ion correlations and dielectric effect, $n_{+,-}(r)$ are defined by (for $a_+ \geq a_-$)

$$\begin{cases} n_+(r) = \frac{e^{-z_+ y(r)}}{g_{\text{cc}}(y(r))} & \text{(a)} \\ n_-(r) = \frac{f_{\text{cc}}(y(r)) e^{z_- y(r)}}{g_{\text{cc}}(y(r))} & \text{(b)} \end{cases} \quad (3)$$

where f_{cc} and g_{cc} are functions of the potential distribution $y(r)$ defined by

$$\begin{cases} f_{\text{cc}}(y(r)) = \left(\frac{1 - \nu + a_-^3 c_0 z_+ e^{z_- y(r)}}{1 - a_+^3 c_0 z_-} \right)^{(a_+/a_-)^3 - 1} & \text{(a)} \\ g_{\text{cc}}(y(r)) = \frac{f_{\text{cc}}(y(r))(1 - \nu) + a_+^3 c_0 z_- e^{-z_+ y(r)} + a_-^3 c_0 z_+ f_{\text{cc}}(y(r)) e^{z_- y(r)}}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix}}(r)} & \text{(b)} \end{cases} \quad (4)$$

with $\nu = \sum_{\text{ion } i} a_i^3 c_i^\infty (< 1)$ a measure of the nondiluteness of the electrolyte. This definition of ν , adopted here for a convenient formulation of the Donnan electrostatic potential (cf. developments below), differs from the one adopted in [273] and originally defined on the basis of geometric arguments by Kilic et al. [15]. Eqs. (3)-(4) hold for $a_+ \geq a_-$, and equivalent formulation for $a_- \geq a_+$ is obtained by interchanging the terms $e^{z_- y}$ and $e^{-z_+ y}$ and the subscripts '+' and '-' in Eqs. (3)-(4). In Eq. (4), the function $g_{\text{cc}}(y(r))$ accounts for the decrease in ion concentrations at position r due to excluded volume effects, as compared to the common mean-field situation where ions and shell charges are point-like [30,273]. In addition, $f_{\text{cc}}(y(r))$ in Eq. (4) reflects the way in which an

asymmetry in anion and cation sizes impacts on the potential distribution $y(r)$, with the limit $f_{cc}(y(r))=1$ achieved for $a_+ = a_-$.

2.2. Donnan potential: the classical picture of point-like charges

For core-shell particles featuring a shell density distribution given by Eq. (1), the Donnan phase (when existing) corresponds to the shell region where the electrostatic field is zero (**Figure 1**). This situation is achieved for soft particulate (and planar) interfaces whose shell dimension well exceeds the thickness of the electrical double layer thickness $1/\kappa$. The corresponding condition $\kappa\delta \gg 1$ thus applies to sufficiently thick shell layers and/or sufficiently high electrolyte concentrations [64]. Under such conditions, Ohshima formulated the potential distribution within the shell layer and at the shell solution interface [65]. He evidenced that the Debye layer thickness operative at the shell side of the interface, denoted as $1/\kappa_m$ (m), generally differs from the conventional Debye screening length $1/\kappa$ according to

$$1/\kappa_m = 1/\left(\kappa\sqrt{\cosh(zy_D)}\right) \quad (5)$$

which is valid for a symmetric $z:z$ electrolyte, with $y_D = F\psi_D/RT$ the dimensionless Donnan potential defined by $y_D = z^{-1}\text{asinh}(z\rho_0/(2IF))$ reached in the bulk shell layer (**Figure 1**) and asinh corresponds to the inverse hyperbolic sine function. The length scale $1/\kappa_m$ basically refers to the distance over which the potential (in absolute value) decreases from $|y_D|$ to the potential value at the interface formed with the outer electrolyte solution (i.e. at $r=r_p$), as schemed in **Figure 1**. Eq. (5) highlights that the electrostatic potential distribution at the shell and water sides of the shell/solution interface becomes asymmetric for sufficiently charged soft systems, as $1/\kappa_m$ differs from $1/\kappa$ with increasing the magnitude of the Donnan potential, and a similar conclusion holds with increasing electrolyte valence z . In turn, a Donnan phase is actually effective within the particle shell provided that the shell thickness δ is significantly larger than the intraparticulate screening distance, i.e. $\kappa_m\delta \gg 1$. As the inequality $\kappa_m \geq \kappa$ (cf. Eq. (5)) is always verified, the true condition $\kappa_m\delta \gg 1$ underlying the applicability of a Donnan potential in the particle shell is commonly replaced by $\kappa\delta \gg 1$, which has the merit to be independent of y_D .

2.3. Conditional existence of a Donnan potential with account of steric effects

Following Lesniewska et al. [273], the steric effects governed by the excluded volumes of ions and shell charges may significantly modulate the electrostatic potential distribution at soft interfaces, as

compared to predictions from classical mean-field PB equation where ions and shell charges are assumed to be point-like. In addition, the screening of the shell charges by electrolyte ions can be either stronger or weaker than that expected from standard point-like electrostatic theory, depending on the respective magnitudes of the steric descriptors of the counterions, coions, and shell charges [273]. Accordingly, we address below how these molecular properties of the electrolyte and shell component of the particle affect the establishment of a Donnan potential. For that purpose, we develop hereafter the expression of the electric double layer thickness that is operative within the shell (§2.3.2) so as to derive the condition that guarantees the existence of a Donnan phase within the soft layer with account of molecular steric effects. Prior to this, we formulate the additional condition required for y_D to be defined in a region where the electrostatic field is zero (§2.3.1).

2.3.1. Impact of steric effects on the neutralization of shell charges by electrolyte counterions in a Donnan phase

Several reports on the electrostatics of soft interfaces provided expressions for the Donnan potential with account of steric effects mediated by electrolyte ions [72,74,273]. To the best of our knowledge, they are however valid only for symmetrical electrolytes and point-like structural charges. Despite of their limited applicability in e.g. complex biological media, these formulations of y_D evidence that the finite size of the ions can, in some cases, prevent the development of a Donnan potential within a given charged soft material as a result of constrained accumulation of the counterions therein, even for situations where $\kappa\delta \gg 1$. Notably, in our previous report [273] we demonstrated that the existence of a Donnan potential is tied to the verification of the inequality $1 - \nu|n_0|z > 0$ that involves the (dimensionless) density of structural charges in the shell, defined by $n_0 = \rho_0 / (2IF)$, and the bulk volume fraction of electrolyte ions, ν . In order to extend this result to more realistic cases where finite size of the shell charges may, in addition to ion steric effects, contribute to limit the accumulation of counterions in the shell, we start from the transcendental equation that governs the magnitude of the Donnan potential

$$n_0 = \frac{n_-(y_D) - n_+(y_D)}{(z_- + z_+)} \quad (6)$$

which derives from the modified soft Poisson-Boltzmann equation (**SMFPB** Eq. (2)) taken in the limit of zero-electrostatic field in the shell. The spatial condition required for such an intra-shell zero-field condition to be achieved will be specifically elaborated in §2.3.2. Then, combining Eq. (6) with Eqs. (3) and (4), it is shown after some algebra that y_D is governed by the following expression valid for symmetrical electrolytes ($a_{+,-} = a$, $z_{+,-} = z$)

$$y_D = z^{-1} \left[\operatorname{asinh} \left(\frac{\frac{\nu n_0 z}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\nu n_0 z}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}} \right)^2}} \right) + \operatorname{asinh} \left(\frac{\frac{(1 - \nu) n_0 z}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\nu n_0 z}{1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}} \right)^2}} \right) \right] \quad (7)$$

where the nondiluteness parameter $\nu = \sum_{\text{ion } i} a_i^3 c_i^\infty$ reduces to $\nu = 2a^3 z c_0$. It is verified that Eq. (7) simplifies into $y_D|_{\nu=0} = z^{-1} \operatorname{asinh}(n_0 z)$ for $\nu = 0$, which correctly corresponds to the classical expression of the Donnan potential recalled in §2 for symmetrical electrolytes with assimilating charges to immaterial points in both electrolyte and shell layer ($a_{+,-} \rightarrow 0$ or, equivalently, $\nu = 0$, and $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$, respectively) [64,65]. Eq. (7) makes it transparent that y_D is properly defined provided that $1 - \nu |n_0| z / (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0})$ is strictly positive, which corresponds to the generalization of our previous result $1 - \nu |n_0| z > 0$ [273] to situations where the excluded volume of the structural shell charges is accounted on top of that of the electrolyte ions. Adopting the 3D representation $(n_0 z; a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}; \nu)$ to identify the existence domain of the Donnan potential, **Figure 2** displays the envelop of equation $1 - \nu |n_0| z / (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) = 0$ which defines a vertical asymptote for the behaviour of y_D versus $n_0 z$ at given $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ and ν (cf. Eq. (7)) : this existence domain of y_D then simply corresponds to the points of coordinates $(n_0 z; a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}; \nu)$ located below the represented 2D envelop. As a brief recall of previous findings valid for $a_{\text{fix}} = 0$ [273], **Figure 2** shows that with increasing $|n_0| z$, y_D is defined for decreasing values of ν . Stated differently, the larger is the amount of structural charges in the shell, the larger is the amount of counterions required to neutralize these charges and, for that very neutralization purpose, the smaller the size of the counterions must be to fit in the overall volume of the shell. With the additional account of the finite size $a_{\text{fix}} > 0$ of the shell charges, **Figure 2** evidences that an increase in a_{fix} lowers the maximum value of $|n_0| z$ for which y_D can be achieved. In line with expectation, this constrain is most pronounced at large $|n_0| z$, i.e. for cases where steric effects mediated both by electrolyte ions and shell charges most severely limit the development of a Donnan potential in the shell particle component.

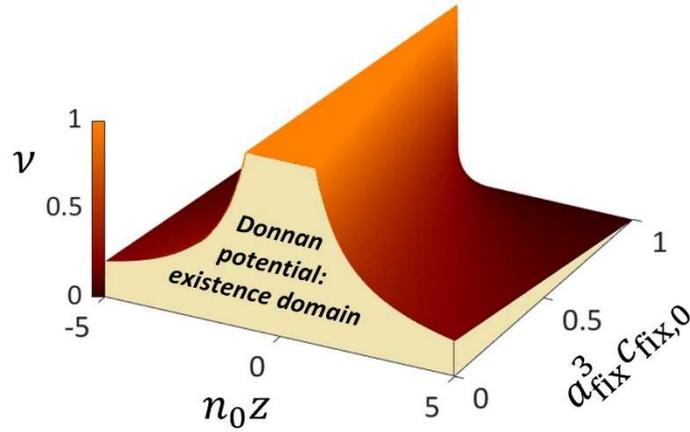


Figure 2. Existence domain of a Donnan potential for a symmetrical electrolyte containing cations and anions of similar size and valence, a and z , respectively, within the 3D representation $(n_0z; a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}; \nu)$. This existence domain (specified in the figure) is materialized by the yellow volume located under the represented envelope defined by the equation $1 - \nu |n_0| z / (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) = 0$, with $n_0 = \rho_0 / (2IF)$ the dimensionless charge density in the shell, $\nu = 2a^3 z c_0$ the parameter reflecting the nondiluteness of the electrolyte, and $c_{\text{fix},0} = |\rho_0| / Ze$ the number density of shell charges with effective volume a_{fix}^3 and valence Z .

For asymmetric electrolytes containing cations and anions of different valence and size, the derivation of a closed form expression for y_D is not possible and numerical solving of Eq. (3), (4) and (6) along the lines set forth in [273] is required to evaluate y_D and, therewith, identify the ranges of ion sizes and valences, and values of density and size of shell charges where y_D is defined. For such electrolytes, Lesniewska et al. [273] evidenced a similar limitation in the accumulation of ions due to steric effects (cf. **Figure 2**) with a dominant role played by the excluded volumes of the counterions. The Donnan potential will be thus evaluated in §3 as a function of n_0 , $a_{+,-}$, $z_{+,-}$ and a_{fix} using a PTC Mathcad Prime 8.0 algorithm based on Levenberg-Marquardt method to solve y_D from Eqs. (3), (4) and (6). The domain of existence of y_D , as constrained by the capability of the counterions to neutralize shell charges due to their excluding volumes and that of the shell charges, will then be specified from location of the vertical asymptotes of the simulated y_D values plotted versus n_0 for prescribed values of the nondiluteness parameter, the density and size of shell structural charges. As argued for symmetrical electrolytes, this asymptote corresponds to the critical physical situation where the volume of the shell is about to be insufficient for hosting enough counterions to properly neutralize the structural charges distributed therein and, thereby, cancel the electrostatic field.

2.3.2. Condition for the establishment of a zero-electrostatic field region within the shell layer

The condition for the existence of y_D as invoked in the preceding section §2.3.1 is derived with – as a starting point – the SMFPB equation modified for steric effects and taken in the limit of zero-

electrostatic field in the shell material. As discussed in §2.2, this latter limit is tied to the verification of the (additional) condition that the shell layer thickness must exceed the screening Debye layer $1/\kappa_m$ that is operative in the shell material [65,71]. The expression of $1/\kappa_m$ is elaborated here for an uncharged particle core surface, i.e. $dy(r)/dr|_{r=r_c} = 0$, because there is no electrostatic contribution from the core surface to the overall potential drop at the very shell/solution interface for the Donnan situations of interest. Then, considering that the potential ‘deep’ inside the shell reaches Donnan potential value, i.e. $y(r \rightarrow r_c^+) \approx y_D$, we search for the spatial dependence of the potential distribution $\Delta y(r) = y(r) - y_D$ for positions ranging from r_c up to the outer layer surface ($r \rightarrow r_p^-$). In turn, adopting an approach similar to that used by Ohshima [65], we seek to characterise at which distance from the surface layer the potential deviates from y_D (**Figure 1**). Substituting $y(r) = \Delta y(r) + y_D$ in the modified SMFPB Eqs. (2)-(4) that define the potential and ion densities distributions, it is shown that the dependence of $\Delta y(X)$ on position for the most generic case of asymmetrical electrolytes ($a_{+,-}$, $z_{+,-}$) is governed – up to second order term in Δy – by the following second order differential equation

$$d^2\Delta y(X)/dX^2 = (\kappa_m/\kappa)^2 \Delta y(X) \quad (8)$$

where κ_m is defined by

$$\kappa_m = \kappa \sqrt{\frac{(1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) f_{\text{cc}}(y_D) \left[z_+ e^{-z_+ y_D} (\nu e^{z_+ y_D} + 1 - \nu)^2 + z_- (1 - \nu) g_{\text{cc}}(y_D) e^{z_- y_D} \right]}{(z_+ + z_-) (g_{\text{cc}}(y_D))^2 (a_-^3 c_-^\infty e^{z_- y_D} + 1 - \nu)}} \quad (9)$$

which is valid for $a_+ \geq a_-$. The defining expression of κ_m for cases where $a_+ \leq a_-$ is obtained by interchanging $e^{z_- y}$ and $e^{-z_+ y}$ and the subscripts ‘+’ and ‘-’ in Eq. (9). It is recalled that y_D in Eq. (9) is given by the numerical solution of Eqs. (3), (4) and (6) (cf. §2.3.1). We further verify that Eq. (9) correctly reduces to Eq. (5) applicable to point-like ions and shell charges, i.e. $a_{+,-} \rightarrow 0$, $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$, and symmetrical electrolytes ($z_{+,-} = z$). For the sake of further comparison between situations where steric effects are and are not accounted for (cf. §3), we denote hereafter as $\kappa_{m,\text{ref}} = \kappa \sqrt{\cosh(z y_D)}$ (Eq. (5)) the reciprocal of the intra-shell Debye length originally formulated by Ohshima [65] for symmetrical electrolytes and point-like charges.

For symmetrical electrolytes defined by $z_{+,-} = z$ and $a_{+,-} = a$, Eq. (9) simplifies into

$$\kappa_m = \kappa \sqrt{\frac{(1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) [(1 - \nu) \cosh(z y_D) + \nu]}{[\nu \cosh(z y_D) + (1 - \nu)]^2}} \quad (10)$$

where y_D is given by Eq. (7). While Eq. (7) involves the joint contributions of the nondiluteness of the electrolyte and of the excluded volume of the shell charges on y_D , Eq. (10) highlights that the Debye layer thickness within the shell, and therewith the electrostatic field at the very shell/solution, is also impacted by steric effects. For immaterial ions ($a_{+, -} \rightarrow 0$), both Eqs. (9) and (10) reduce to $\kappa_m = \kappa \sqrt{(1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) \cosh(z y_D)}$, which pinpoints clearly that the finite excluded volume $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ of the shell charges is able to generate some asymmetry between the potential distributions at the shell and solution sides of the shell/solution interface. In addition, the presence of the term $f_{\text{cc}}(y_D)$ in Eq. (9) reveals that differentiated sizes of the counterions and coions can also contribute to the asymmetry in the potential distribution at the shell/solution interface. In the limit of highly diluted shell component ($c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, implying $y_D \rightarrow 0$), Eq. (9) reduces (for $a_+ \geq a_-$) to

$$\kappa_m^{-1} \underset{c_{\text{fix},0} \rightarrow 0}{\sim} \kappa^{-1} / \sqrt{\frac{z_+ + (1-\nu)z_-}{(z_+ + z_-)(1 - a_+^3 c_+^\infty)}} \equiv \kappa_{\text{mod}}^{-1} \quad (11)$$

which is nothing else than the effective Debye layer thickness operative at the electrolyte side of particle/electrolyte interface and corrected here for ions-mediated steric effects. To avoid confusion, we denote as κ_{mod}^{-1} this modified Debye length pertaining to the solution side of the particle/solution interface. Eq. (11) correctly identifies with the expression given in [273] (Eq. (13) therein). In line with expectation, we have $\kappa_{\text{mod}}^{-1} \rightarrow \kappa^{-1}$ for $\nu \rightarrow 0$ and, remarkably, this limit $\kappa_{\text{mod}}^{-1} \rightarrow \kappa^{-1}$ also applies to the situation $a_+ = a_-$. For cases where $a_+ \neq a_-$, Eq. (11) implies the inequality $\kappa_{\text{mod}}^{-1} \leq \kappa^{-1}$ (a typo mistake in [273] incorrectly indicates the reverse inequality), i.e. the screening Debye length is systematically overestimated if using the expression of κ^{-1} for situations where ion size ratio differs from unity.

For sake of completeness, from Eq. (8), it is straightforward to verify that the potential inside the polyelectrolyte shell can be approximated by $y(r) = y_D + (y_o - y_D) \sinh(\kappa_m(r - r_c)) / \sinh(\kappa_m \delta)$, where $y_o = y(r = r_p)$ is the potential reached at the outer layer surface. Starting from Eqs. (1)-(4) linearized for low potentials $y(r) (\ll 1)$, performing a first integration of the corresponding form of Eq. (2) to evaluate the electric field at both sides of the shell/solution interface ($r = r_p^-$ and $r = r_p^+$), and finally applying the continuity condition for the potential and field at $r = r_p$, we obtain, for $a_+ \geq a_-$

$$y_o = y_D - \frac{y_D^2 (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0})}{2n_0} \left[\frac{z_+ + (1-\nu)z_-}{(z_+ + z_-)(1 - a_+^3 c_+^\infty)} \right] \equiv y_D - \frac{y_D^2 (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0})}{2n_0} \left(\frac{\kappa_{\text{mod}}}{\kappa} \right)^2 \quad (12)$$

where κ_{mod}^{-1} is defined by Eq. (11). Eq. (12) reduces to $y_o = y_D / 2 = n_0 / 2$ for $z_+ = z_-$, $a_{+,-} \rightarrow 0$ and $a_{\text{fix}} \rightarrow 0$, in agreement with point-like results by Ohshima applicable to z:z electrolytes [62]. Remarkably, using the relationship $y_D = n_0 (\kappa / \kappa_{\text{mod}})^2 / (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0})$ between y_D and n_0 , which is derived from Eq. (6) linearized up to first order term in y_D , Eq. (12) simplifies into $y_o = y_D / 2$ for any $a_{+,-}$, $z_{+,-}$ and a_{fix} .

As an intermediate conclusion, the results provided in §2.3 define the conditional existence of a Donnan potential, which is tied to the verification of two criteria: one of these criteria ensures that the required neutralization of the shell charges by counterions, necessary to achieve the Donnan potential value y_D , is not limited by the excluded volumes of the ions and shell charges (cf. §2.3.1 and **Figure 2** that illustrates the case of symmetrical electrolytes), and the other criterion $\kappa_m \delta \gg 1$, with κ_m defined by Eq. (9), relates to the needed condition for the establishment of a zero-electrostatic field region within the shell layer. In the following section, computational examples are reported for a comprehensive evaluation of both the magnitude and domain of existence of Donnan potential in the shell, depending on the valence and size of the electrolyte counterions and coions, and on the excluded volume of the structural shell charges.

3. Results and discussion

In this section, we address the existence domain of a Donnan phase within soft surface layers for a comprehensive set of electrolyte and soft layer electrostatic settings, which includes cases of similar or differentiated cation/anion valences and sizes. For that purpose, the evolution of y_D is computed for increasing values of the structural charge density n_0 of the shell, which in turn allows the specification of the critical values of n_0 for which the congestion of ions within the shell reaches a limit due to their incompressible volumes. Given the definition $n_0 = \rho_0 / (2IF)$, we emphasize that increasing values of $|n_0|$ refer to an increase in the shell charge density (in absolute value) and/or a decrease in the solution ionic strength I , while all remaining parameters ($a_{+,-}^3 c_0$, $z_{+,-}$, and $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$) are kept constant. In addition, y_D is systematically compared to $y_D|_{v=0}$ that refers to the standard point-like situation where $a_{+,-,\text{fix}} \rightarrow 0$. As argued in §2, a complete assessment of the existence domain of y_D further calls for the comparison of the spatial scale $1/\kappa_m$ with the shell layer thickness δ . Accordingly, for each analysed combination of ions and shell descriptors, we hereafter report the dimensionless ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ in the n_0 -interval where y_D is properly defined, the ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ offering the advantage to assess the difference between screening distance inside and outside the

shell (and therewith the asymmetry of the potential distribution at the shell/solution interface). To help physical interpretation of simulations, this ratio is further compared to the ratio $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eq. (5)) formulated by Ohshima for symmetrical electrolytes and point-like ions and shell charges.

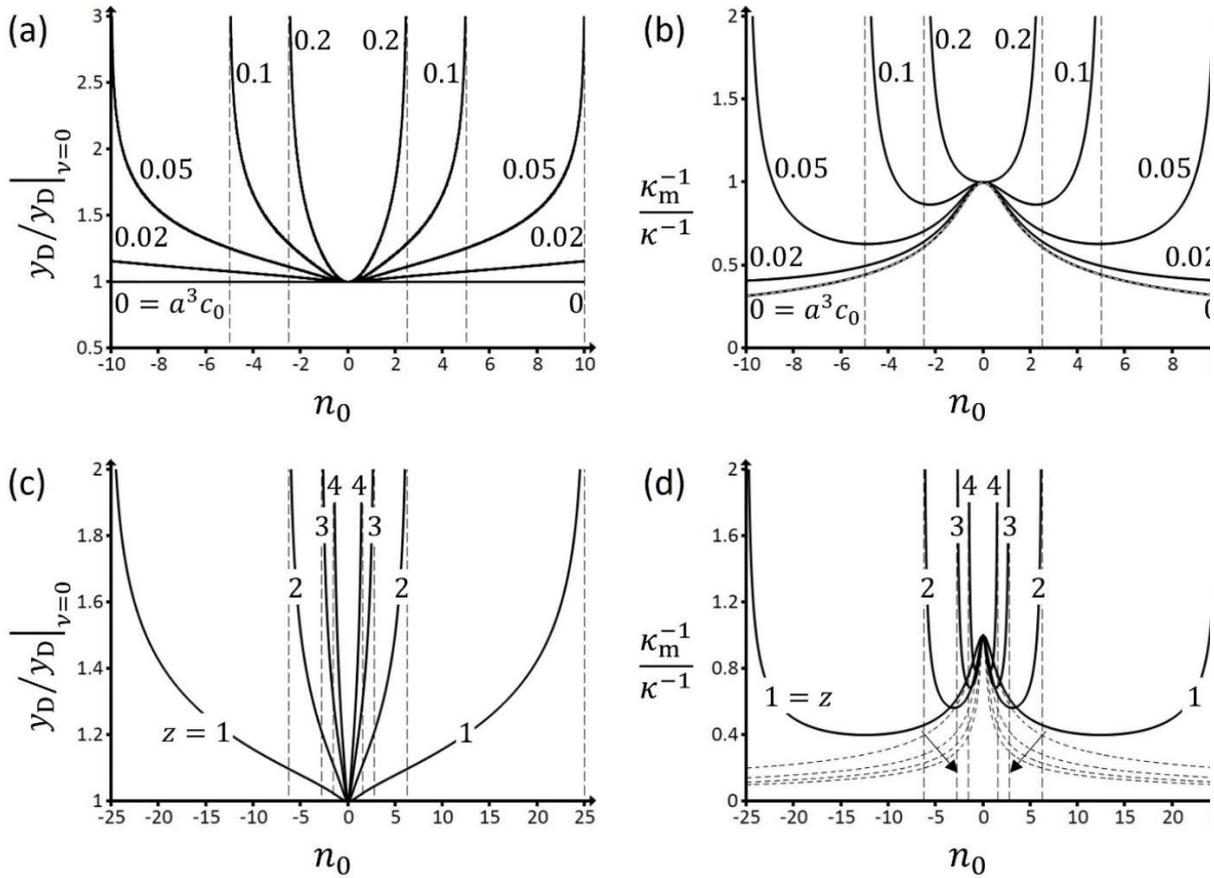


Figure 3. Donnan potential and Debye screening lengths ratios, $y_D / y_D|_{v=0}$ (**a,c**) and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (**b,d**), respectively, as a function of the dimensionless shell charge density n_0 for soft surface layers in contact with a symmetrical aqueous electrolyte defined by (**a,b**) $z_{+,-} = z = 1$ and different ion volumes $a^3 c_0$ (indicated) with $a = a_{+,-}$, and (**c,d**) $a^3 c_0 = 0.02$ and different ion valences z (indicated). Results are here given with neglecting steric effects connected to the size of shell charges, i.e. $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$. The dashed curves in (**b,d**) correspond to $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eq. (5)), and the arrows in (**d**) point to increasing values of z with $z = 1, 2, 3$ and 4 . The vertical dashed lines in all panels indicate the position $n_0 = n_0^*$ of the vertical asymptotes for $y_D / y_D|_{v=0}$ (**a,c**) and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (**b,d**). For a given set of conditions examined, these asymptotes mark the frontier n_0^* of the n_0 -domain below which a Donnan potential is defined within the shell layer, with $|n_0^*| = 1 / (vz)$.

Figure 3 shows the variations of $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ as a function of n_0 for symmetrical electrolytes ($z_{+,-} = z$ and $a_{+,-} = a$) and, for the sake of demonstration, the steric effects due to the finite size of the shell charges are here discarded ($a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$). For this situation, the results corresponding to negatively ($n_0 < 0$) and positively ($n_0 > 0$) charged layers are symmetrical with

respect to the axis $n_0 = 0$, in agreement with the parity of the functions $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eqs. (7) and (10)). For given z and a , **Figure 3a** evidences that $y_D / y_D|_{v=0}$ is larger than unity over the whole range of n_0 , and the deviation of this ratio from unity increases with increasing $|n_0|$. This is so because the excluded volume of the ions impairs their required accumulation in the shell for the establishment of a Donnan potential, which in turn decreases the screening of the particle shell charges by the ions and increases the magnitude of $y_D / y_D|_{v=0}$ (**Figure 2**). Accordingly, this increase of $y_D / y_D|_{v=0}$ becomes more important for increasing values of the excluded volume of the ions at fixed value of $|n_0|$ (**Figure 3a**). The vertical asymptotes appearing in the $y_D / y_D|_{v=0}$ vs. n_0 plots in **Figure 3a** are defined by the equation $n_0 = n_0^*$, with n_0^* marking the frontier between the n_0 -domains where y_D is and is not defined, i.e. $|n_0| < |n_0^*|$ and $|n_0| > |n_0^*|$, respectively. The value of n_0^* and, therewith, the extension of the n_0 -existence domain of y_D depends on the nondiluteness of the bulk electrolyte and ion valence according to $|n_0^*| = 1 / (\nu z)$, in agreement with predictions from Eq. (7) that applies to symmetrical electrolytes (cf. **Figure 2**).

For point-like ions (i.e. $a^3 c_0 = 0$ or, equivalently, $\nu = 0$), **Figure 3b** confirms that $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ reduces to $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eq. (5)), which corresponds to the outcome of Ohshima's model [65]. In details, $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ decreases with $|n_0|$, in agreement with Eq. (5) that involves the Donnan potential defined, for point-like ions, by $y_D|_{v=0} = z^{-1} \text{asinh}(n_0 z)$. This decrease in $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ simply features that the drop of the potential from y_D to y_0 (surface potential of the shell layer defined by Eq. (12)) within the shell spans over a distance shorter than that over which the potential drops in solution from y_0 to 0 (**Figure 1**). In turn, the potential distribution at the shell/solution interface features a marked asymmetry as the shell gets increasingly charged or, equivalently, y_D gets higher (in absolute value). Hereafter, we denote as ' y_D -effect' this effect that underlies a pronounced asymmetry of the potential distribution at the shell/solution interface as the shell gets increasingly charged (and $|y_D|$ larger). Like $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$, the ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ decreases with $|n_0|$ for $\nu \ll 1$ (i.e. low $a^3 c_0$) and/or sufficiently low $|n_0|$ (**Figure 3b**), basically because these conditions refer to a modest accumulation of the electrolyte ions inside the shell, i.e. the contribution of the excluded volume effects on ion partitioning is not dominant. For moderate values of the excluded ion volume $a^3 c_0$ (i.e. $a^3 c_0 = 0.05$ in **Figure 3b**), the monotonous decrease of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with $|n_0|$ as achieved at lower $a^3 c_0$ is replaced by a non-monotonous dependence with the apparition of a minimum at sufficiently low $|n_0|$. This minimum is the signature of a significant

contribution of the excluded volume of the ions as they become increasingly packed within the shell to neutralize the structural shell charges. It is even so that for extreme values of a^3c_0 , the underlying increasing branch of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with $|n_0|$ dominates the overall dependence of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ on $|n_0|$ with the ensuing disappearance of the minimum invoked previously (cf. case $a^3c_0 = 0.2$ in **Figure 3b**). In other words, the larger is a^3c_0 (or ν) and/or $|n_0|$, the more the steric effects mediated by ions size dominate the impacts of the aforementioned ‘ y_D -effect’ on $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ which – if solely considered – would translate into a continuous decrease of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with increasing $|n_0|$ or, equivalently, $|y_D|$. A noticeable consequence of such marked ions-related steric effects is that they may lead to a ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ which exceeds unity, a finding that cannot be predicted on the basis of point-like -based derivations [65] (Eq. (5)): steric effects then severely limit the screening power of the ions in moderate to highly charged shell layers as compared to that at the electrolyte side of the shell/solution interface. For extreme values of $|n_0|$, the resulting ‘abrupt’ increase in $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ is materialized by a vertical asymptote $\kappa_m^{-1} \rightarrow \infty$, and this asymptote identifies with the $|n_0|$ -boundary above which the Donnan potential y_D is no longer defined (cf. **Figure 3a**) due to severely constrained accumulation of ions within the shell. Last, for any fixed values of n_0 , $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ increases with the ion size a^3c_0 , and it remains strictly superior to $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eqs. (5) and (10)), as expected.

Figures 3c,d illustrate how the valence z of the counterions and coions of given volume fraction a^3c_0 affect the dependence of $y_D / y_D|_{\nu=0}$ (**Figure 3c**) and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (**Figure 3d**) on $|n_0|$. In addition to the ion size effect captured by **Figure 3a** and leading to increasing values of $y_D / y_D|_{\nu=0}$ with $|n_0|$, **Figure 3c** shows that $y_D / y_D|_{\nu=0}$ significantly increases with z at fixed $|n_0|$. In turn, the positioning of the vertical asymptotes $n_0 = n_0^*$ defining the existence domain of the Donnan potential (i.e. $|n_0| < |n_0^*|$), is shifted to lower values of n_0^* in agreement with $|n_0^*| = 1 / (\nu z) = 1 / (2a^3c_0z)$ applicable to symmetrical electrolytes. **Figure 3d** shows that at low $|n_0|$ and $\nu \ll 1$ ($a^3c_0 = 0.02$ is adopted in **Figures 3c,d**), $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ decreases with $|n_0|$ and correctly follows the predictions by Eq. (5) (cf. dashed curves in **Figure 3d**), in line with the manifestation of the ‘ y_D -effect’ defined from the discussion of **Figure 3b**. This decrease of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ gets stronger with increasing z as the asymmetry of the potential distribution at the shell/solution interface is more pronounced for multivalent electrolytes, a feature that also emerges from Eq. (5) (cf. the argument of the hyperbolic cosine function in Eq. (5)). For larger $|n_0|$, and similarly to **Figure 3b**, the excluded volume of the ions lead to a minimum in the curves $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ versus

n_0 , and this minimum marks the onset of establishment of the vertical asymptote for $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$. In further agreement with **Figure 3c**, the threshold value $|n_0^*|$ defining this asymptote decreases significantly as ion valence gets higher: qualitatively, z acts on $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ in a way comparable to that discussed for the ion volume $a^3 c_0$ in **Figures 3a,b**. In the scenario treated by **Figures 3c,d**, the increase of the individual charge carried by the ions thus drives a higher accumulation of the counterions in shells defined by low charge density $|n_0|$, which tends to increase the screening of the potential within the shell and to decrease $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (' y_D -effect'). At larger $|n_0|$, ion steric effects become important and ultimately generate the vertical asymptote $\kappa_m^{-1} \rightarrow \infty$, which reflects a significant decrease in the screening of the electrolyte ions in the shell. The valence z thus effectively increases the excluded volume of the ions which is given by $a^3 c_0 z$ [273]. In turn, steric exclusion of counterions from the shell is enhanced for multivalent electrolytes, which significantly lowers the corresponding $|n_0^*|$ -boundary that defines the existence domain of y_D .

Overall, getting back to the condition $\kappa_m \delta \gg 1$ for establishment of a Donnan phase, an increase in size and/or valence of the ions of a given symmetrical electrolyte basically leads to an increase in the minimum layer thickness required for the potential distribution to reach a Donnan plateau value y_D (when defined) in comparison to classical point-like predictions (result valid for significantly charged particle shell). This condition adds to the fulfilment of the criterion $|n_0| < 1 / (vz)$ defining the existence domain of y_D (**Figure 2**).

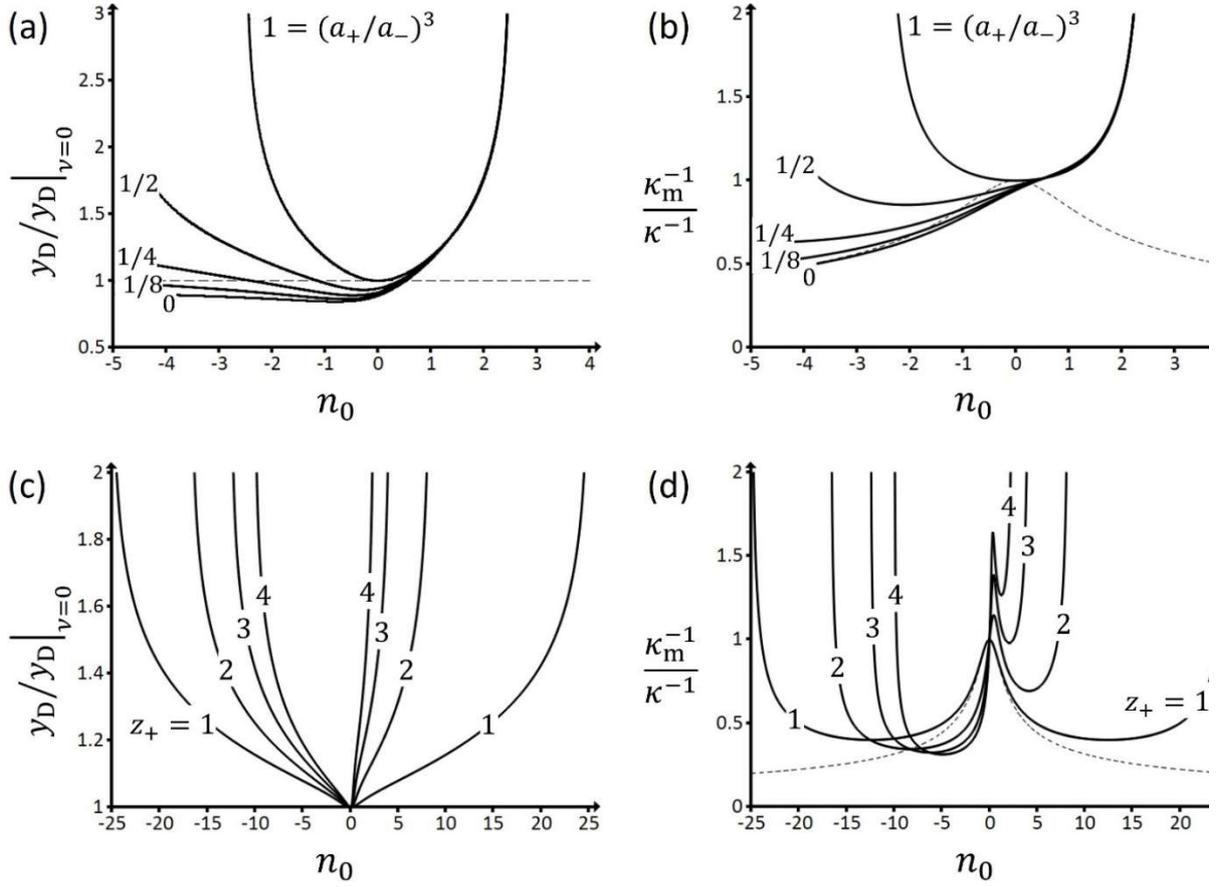


Figure 4. Donnan potential and Debye screening lengths ratios, $y_D / y_D|_{v=0}$ **(a,c)** and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ **(b,d)**, respectively, as a function of the dimensionless structural charge density n_0 for soft surface layers in contact with asymmetrical electrolytes defined by : **(a,b)** $z_{+,-}=1$ and different cation/anion volume ratios $(a_+ / a_-)^3$ (indicated) at fixed anion size $a_-^3 c_0 = 0.2$, and **(c,d)** $a_{+,-}^3 c_0 = 0.02$ and different cation valences z_+ (indicated) at fixed anion valence $z_- = 1$. Results are here given with neglecting the steric effects connected to the size of the shell charges, i.e. $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$. Dashed curves in **(b,d)** refer to the ratio $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eq. (5)) for $z_{+,-}=1$. The horizontal dashed line in **(a)** helps the reader identifying the interval of n_0 values for which $y_D < y_D|_{v=0}$, depending on the ion size ratio a_+ / a_- .

For electrolytes where the cation/anion size ratio a_+ / a_- differs from unity, and further considering $z_{+,-}=1$ and $a_-^3 c_0 = 0.2$ (the latter condition marks a significant contribution of ions excluded volume, cf. **Figures 3a,b**), **Figures 4a,b** evidence that the dependences of $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ on n_0 become strongly asymmetric, and the minimum reached by $y_D / y_D|_{v=0}$ (**Figure 4a**) is now shifted to higher $|n_0|$ with decreasing a_+ / a_- . Starting with the case $a_+ / a_- = 1$, a decrease in the size of the cations a_+ at fixed anion size a_- generates insignificant changes in $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ for $n_0 > 0$

simply because the cations then act as coions and are thus the minor ionic species within the charged shell, and even more so as n_0 gets more positive. In contrast, a decrease of a_+ / a_- at fixed a_- leads to a decrease of the excluded volume effects pertaining to the counterions for negatively charged shell layers of given n_0 (and a companion increase of their screening of the shell charge), thereby lowering both $y_D / y_D|_{v=0}$ (**Figure 4a**) and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (**Figure 4b**). Remarkably, as long as $a_+ / a_- < 1$, the quantity $y_D / y_D|_{v=0}$ becomes lower than unity at sufficiently low $|n_0|$ and, within this range of $|n_0|$ values, $y_D / y_D|_{v=0}$ reaches a minimum for the reasons already invoked in **Figure 3a**. For $a_+ / a_- \rightarrow 0$ and very large $|n_0|$ in line with a complete exclusion of the coions (anions) from the negatively charged shell, the limit $y_D / y_D|_{v=0} \rightarrow 1$ is properly retrieved (not shown). As far as the ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ is concerned, it is lower than $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (dashed curves in **Figure 4b**) over a range of $|n_0|$ values that expands upon lowering a_+ / a_- . In the limit $a_+ / a_- \rightarrow 0$, κ_m^{-1} correctly approaches the point-like limit $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1}$ for $|n_0| \gg 1$ (with $n_0 < 0$) where coions are then entirely excluded from the shell layer. The above scenarios where $y_D / y_D|_{v=0} < 1$ and $\kappa_m^{-1} < \kappa_{m,\text{ref}}^{-1}$ (applicable for given ranges of $n_0 (< 0)$ and $a_+ / a_- < 1$ at fixed a_-) may appear counterintuitive as the point-like description of ions partitioning at the shell/solution interface should a priori refer to the situation where screening effects by the ions in the shell are most pronounced as their accumulation therein is not constrained by their size. However, the developments in §2.3.2 (Eq. (11)) evidenced that such screening effects are achieved not only for $a_{+,-} = 0$ but also for $a_+ = a_-$ at $|n_0| \ll 1$ recalling that the limit $\kappa_m^{-1} \rightarrow \kappa^{-1}$ is obtained under such conditions (**Figure 3b**). In turn, for ratios a_+ / a_- strictly lower than unity and at sufficiently low $|n_0|$, the screening power of the counterions in the shell is necessarily enhanced as compared to that expected on the basis of ‘point-like’ considerations, which leads to the aforementioned situations where $y_D / y_D|_{v=0} < 1$ and $\kappa_m^{-1} < \kappa_{m,\text{ref}}^{-1}$. The same argument explains the inequality $\kappa_{\text{mod}}^{-1} \leq \kappa^{-1}$ given in §2.3.2.

In **Figures 4c,d**, we consider electrolytes where $a_+ = a_- (\neq 0)$ and we vary the value of $z_+ (\geq z_-)$ at fixed $z_- = 1$. While displaying – for a given z_+ – a dependence of $y_D / y_D|_{v=0}$ on $|n_0|$ that is qualitatively similar to that commented in **Figure 3c**, **Figure 4c** further shows that $y_D / y_D|_{v=0}$ increases with z_+ at fixed $|n_0|$. For $n_0 < 0$ (range where cations are the counterions), the magnitude of this increase in $y_D / y_D|_{v=0}$ is significantly smaller than that observed for $n_0 > 0$, which generates a marked asymmetry of the plots $y_D / y_D|_{v=0}$ versus n_0 with respect to the line of equation $n_0 = 0$. This finding relates to

the respective dependence of the excluded volumes of cations and anions defined by $a^3 c_+^\infty = a^3 c_0 z_-$ and $a^3 c_-^\infty = a^3 c_0 z_+$, respectively. In turn, increasing z_+ at fixed $a^3 c_0$ and fixed z_- will most significantly reduce the screening of the shell charge by electrolyte ions for $n_0 > 0$ where anions are the counterions. This is materialized by an increase of $y_D / y_D|_{v=0}$ with z_+ at given $|n_0|$ which is steeper for $n_0 > 0$ than it is for $n_0 < 0$, with a resulting reduction of the range of n_0 values where y_D is defined.

Figure 4d provides the ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ as a function of n_0 under the conditions examined in **Figure 4c**. For a negatively charged shell, starting from the reference situation $z_+ = z_- = 1$ already discussed in **Figure 3d**, the minimum reached by $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ decreases here with increasing z_+ and is shifted to decreasing values of $|n_0|$. This change in the position of the minima with varying z_+ is consistent with the positioning of the vertical asymptotes defining the frontier of the n_0 -domain where y_D exists in **Figure 4c**. The origin of the decrease of the minimum in $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with increasing z_+ is similar to that predicted by Eq. (5) for increasing values of the valence of symmetrical electrolytes. For $n_0 > 0$, the vertical asymptotes are again in agreement with the results provided in **Figure 4c**, and so is the positioning of the minima in $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with increasing z_+ . The new feature is the increase of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with increasing n_0 from 0 to $n_0 \sim 0.5$, and this increase is more important as z_+ gets higher. Then, similarly to the cases tackled in **Figure 3d**, $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ decreases at larger n_0 , and reaches a minimum that precedes the asymptotic behaviour at $n_0 = n_0^*$. The initial increase of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ at low (positive) n_0 stems from anions-excluded volume effects that are enhanced with increasing z_+ at fixed $a^3 c_0$ and z_- , as argued previously (cf. **Figure 4c**). For moderate values of n_0 , the decrease in $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with n_0 (or y_D) is explained by a stronger asymmetry of the potential profiles at both sides of the shell/solution interface (the ' y_D -effect' captured by Eq. (5)). For extreme values of n_0 , the steric limit of anions accumulation in the shell is approached, which gives rise to the increase of $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ and to the associated apparition of the vertical asymptote.

As a last remark on **Figure 4** and following the discussion in §2.3.2 (cf. Eq. (11)), for electrolytes where cations and anions differ in size, κ_{mod}^{-1} may appear as a better descriptor (compared to κ^{-1}) of the electrical double layer thickness operative at the electrolyte side of the shell/electrolyte interface. Therefore, we provide in **Figure S1** (Supplementary Material) the ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ for some of the conditions examined in **Figures 4b,d**. Basically, there are no new features emerging from **Figure S1** while quantitative differences between data in **Figure S1** and **Figure 4b,d** are simply explained by the very dependence of κ_{mod}^{-1} on cations and anions sizes (cf. Eq. (11)). The reader is referred to **SM** for

further details. For the sake of completeness, we mention that varying the size ratio $a_- / a_+ (< 1)$ at fixed a_+ for $z_- > z_+$ and $z_+ = 1$ generate evolutions of $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ with n_0 that are the symmetric (with respect to the axis $n_0 = 0$) of those displayed in **Figure 4**, because roles of cations and anions are then interchanged.

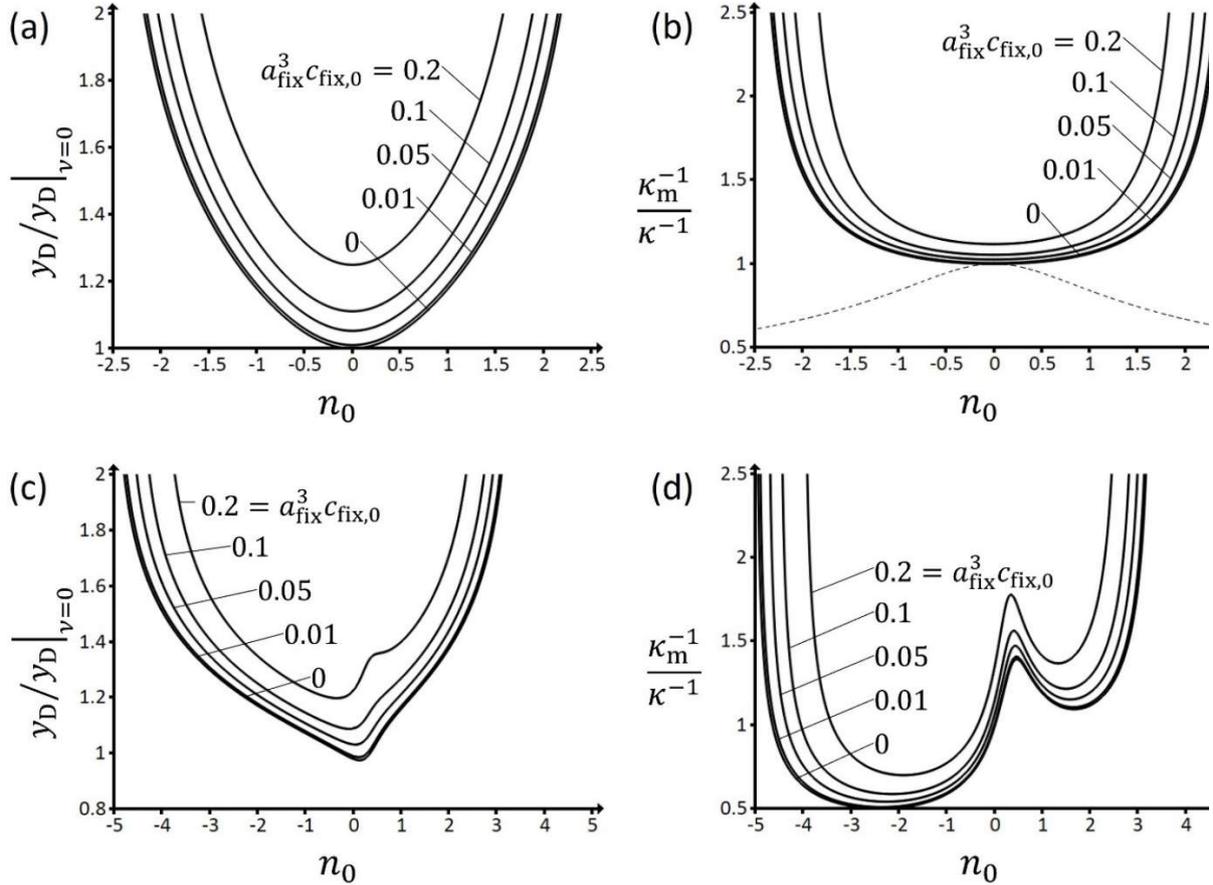


Figure 5. Donnan potential and Debye screening lengths ratios, $y_D / y_D|_{v=0}$ (**a,c**) and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ (**b,d**), respectively, as a function of the dimensionless structural charge density n_0 for soft surface layers whose charges are defined by a dimensionless excluded volume $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ (indicated), and which are in contact with: (**a,b**) a symmetrical electrolyte defined by $a^3 c_0 = 0.2$ and $z = 1$, and (**c,d**) an asymmetrical electrolyte defined by $z_- = 1$, $z_+ = 3$, $a_+^3 c_0 = 0.05$ and $a_-^3 c_0 = 0.025$. Dashed curve in (**b**) refers to the ratio $\kappa_{m,\text{ref}}^{-1} / \kappa^{-1}$ (Eq. (5)) for $z_{+,-} = 1$.

Finally, **Figure 5** illustrates the impact of the excluded volume of the shell charges, $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$, on $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ for both symmetrical (**Figures 5a,b**) and asymmetrical (**Figures 5c,d**) electrolytes in terms of cations/anions size and valence. For all treated cases, the shapes of the curves $y_D / y_D|_{v=0}$ and $\kappa_m^{-1} / \kappa^{-1}$ versus n_0 conform to those discussed in **Figure 3** and **Figure 4** for $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$ (symmetrical and unsymmetrical electrolyte conditions, respectively), and **Figure 5** shows that an

increase in $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ leads to a shift of both $y_{\text{D}} / y_{\text{D}}|_{v=0}$ and $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa^{-1}$ to larger values over the whole range of n_0 conditions. Indeed, larger volume fractions of structural charges in the shell necessarily imply lower densities of electrolyte ions therein (regardless of their valence and size), which reduces the screening of the shell charges by the ions accumulated therein. In turn, the account of a finite $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}$ systematically results in a narrower n_0 -domain where a Donnan potential can be established in the shell, in agreement with e.g. the equation of the boundary $|n_0^*| = (1 - a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0}) / (vz)$ applicable to symmetrical electrolytes (cf. **Figure 2** and Eq. (7)).

4. Conclusions

In this work, we discuss the conditional existence of a Donnan potential within a charged polyelectrolytic particle shell with explicit account of steric effects mediated by the size and valence of the electrolyte ions and the size of the structural charges carried by the shell. Based on recent corrections of mean-field Poisson-Boltzmann theory for steric effects [273], we develop a formalism that addresses both the existence and magnitude of the Donnan potential in the shell over a large spectrum of electrolyte conditions in terms of (a)symmetry of counterions/coions size and/or valence. The results evidence that a Donnan potential is achieved in a given shell layer pending the fulfilment of two criteria: (i) the accumulation of counterions in the shell leading to neutralization of the structural charges therein is not limited by steric effects, and (ii) the layer thickness is sufficient for the establishment of a zero-electric field region (the Donnan phase) in the particle shell. The first criterion (i) is defined from systematic evaluation of the dependence of the Donnan potential on a dimensionless shell charge density involving solution ionic strength, for various molecular properties of the electrolyte and shell layer. The method then identifies the conditions where shell charge neutralization is physically possible and those where it is not. The second criterion (ii) involves the characteristic screening Debye length operative in the shell layer that we formulate explicitly as a function of the excluded volumes of the electrolyte ions and shell charges. In turn, a zero-electric field is reached in the shell provided that the shell thickness well exceeds this intra-shell screening Debye length. Additional comparison of criteria (i) and (ii) to outcomes where ions and shell charges are assimilated to immaterial points makes it further possible to identify and explain the situations where the Donnan potential and the magnitude of electrolyte screening is over- or under-estimated by classical mean field electrostatic theory for soft surfaces. To summarize, for symmetrical electrolytes (cations/anions featuring similar size *and* valence), the excluded volumes of the counterions in the shell lead to a decrease of screening of the shell charges, an increase in Donnan potential (in absolute value) and a reduction of the interval of shell density values for which a Donnan phase is established.

These effects, depending on the magnitude of the Donnan potential and molecular descriptors of the electrolyte, may associate with a marked asymmetry of the potential distribution at the shell/solution interface. For asymmetrical electrolytes, the differentiated contributions of the excluded volumes pertaining to the counterions and coions may lead to situations where the shell charge screening exceeds the one predicted by point-like electrostatic theory.

Given the importance of Donnan theory for the electrostatics and electrokinetics of soft particles and soft macroscopic surfaces [65,71,274], the current work may be valuable to address the domain of validity of this theory, especially for biological particles under high salt concentration conditions where steric effects can be significant. In another context, binding of metal ions and protons to particulate organic matter is commonly evaluated by equilibrium Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan model [275]. While the limits of that model have been identified and alternatives proposed [176,276], the results reported in this work allow a refined identification of the conditions underlying the applicability of the Donnan electrostatic framework depending on particle size and charge, solution ionic strength, size and valence of the background electrolyte ions. Future follow-up of this work includes the extension of the here-reported formalism to complex electrolyte mixtures – as required for the analysis of particle electrostatics in natural waters – so as to decipher the impacts of asymmetries in size and valence of the different types of involved coions and counterions on the overall ion-accumulation capacity of the particle soft component. Finally, it is believed that the formalism can offer a valuable mechanistic framework to analyse the partitioning of ions in hydrogels depending on outer electrolyte composition, which is required in e.g. polymer-based applications for the removal of contaminants in water and wastewater treatment [277].

CRedit authorship contribution statement.

Nicolas Lesniewska: Methodology, Software, Formal analysis, Validation, Investigation, Writing - original draft. **Audrey Beaussart:** Investigation, Writing - review & editing, Supervision. **Jérôme F.L. Duval:** Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Glossary of symbols.

Latin symbols

a_+, a_-, a_{fix} effective radii of cations, anions and shell charges (m), respectively

$c_+(r), c_-(r)$ number densities of cations and anions (m^{-3}) at position r , respectively, with corresponding bulk solution values defined by $c_+^\infty = c_0 z_-$ and $c_-^\infty = c_0 z_+$

$c_{\text{fix}}(r)$ number density of shell charges at position r , defined by $c_{\text{fix}}(r) = |\rho_{\text{fix}}(r)| / (Ze)$

$c_{\text{fix},0}$ defined by $c_{\text{fix},0} = c_{\text{fix}}(r = r_c)$

I solution ionic strength (mol m^{-3})

n_0 dimensionless density of structural charges in the shell

n_0^* frontier of the n_0 -domain for which a Donnan potential is defined within a shell layer

$n_+(r), n_-(r)$ dimensionless densities of cations and anions at position r , respectively

r radial coordinate (m)

r_c hard particle core radius (m)

r_p soft particle radius (m), with $r_p = r_c + \delta$

X dimensionless space variable defined by $X = \kappa(r - r_c)$

$y(r)$ dimensionless potential at position r

y_D dimensionless Donnan potential

y_0 dimensionless potential at the position $r = r_p$ (cf. Figure 1)

z_+, z_-, Z unsigned valences of cations, anions and shell charges respectively

Greek symbols

δ soft layer thickness (m)

ϵ_0 dielectric permittivity of vacuum (F m^{-1})

ϵ_s relative dielectric permittivity of the solvent (water)

$1/\kappa$ Debye length in solution, without account of steric effects (m)

$1/\kappa_m$ Debye length operative in the shell region, with account of steric effects (m) (Eqs. (9)-(10))

$1/\kappa_{m,\text{ref}}$ Debye length operative in the shell region, without account of steric effects (m) (Eq. (5))

$1/\kappa_{\text{mod}}$ Debye length in solution corrected for ion steric effects (m) (Eq. (11))

ν measure of the nondiluteness of the electrolyte, $\nu = a_+^3 c_+^\infty + a_-^3 c_-^\infty$

ρ_0 density of structural charges homogeneously distributed within the shell (C m^{-3})

$\rho_{\text{fix}}(r)$ density of structural charges at position r (C m^{-3}), as defined by Eq. (1)

$\psi(r)$ electrostatic potential at position r (V)

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Conditional existence of Donnan potential in soft particles and surfaces: dependence on steric effects mediated by electrolyte ions and structural charges.

Nicolas Lesniewska*, Audrey Beaussart, Jérôme F.L. Duval*

Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR 7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

*Corresponding authors: nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, jerome.duval@univ-lorraine.fr

This document contains 2 pages, 1 equation, 1 reference and 1 figure.

A. Impacts of differentiated size of counterions and coions on the screening Debye length at the solution side of the particle/solution interface.

The expression of the Debye layer thickness operative at the solution side of the particle/solution interface with account of ion excluded volume effects, denoted as κ_{mod}^{-1} , reads for $a_+ \geq a_-$

$$\kappa_{\text{mod}}^{-1} = \kappa^{-1} / \sqrt{\frac{z_+ + (1-\nu)z_-}{(z_+ + z_-)(1-a_+^3c_+^\infty)}} \quad (\text{S1})$$

where the nondiluteness of the bulk electrolyte is defined by $\nu = a_-^3c_-^\infty + a_+^3c_+^\infty$. The expression of κ_{mod}^{-1} for $a_+ \leq a_-$ is simply obtained by interchanging in Eq. (S1) the subscripts ‘-’ and ‘+’. In both limits $a_+ = a_-$ and $\nu \rightarrow 0$, it is easily verified that κ_{mod}^{-1} reduces to κ^{-1} . Under the condition prevailing in **Figure S1a**, there is basically no difference between the ratios $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ and $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa^{-1}$ as long as $\nu \ll 1$. For $a_+ \neq a_-$ and cases where contributions of ion steric effects become significant (cf. conditions adopted in **Figure 4b**), **Figure S1b** replots the data of **Figure 4b** in the form of the ratio between Debye screening distances operative in the shell layer and in the electrolyte, $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$, as a function of the dimensionless structural density n_0 of charges carried by the shell. For the sake of comparison, the ratio $\kappa_{\text{m,ref}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ is further reported. Over the entire range of n_0 conditions, $\kappa_{\text{m,ref}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ slightly increases with decreasing a_+ / a_- due to the associated decrease of κ_{mod}^{-1} (we recall that $\kappa_{\text{m,ref}}^{-1}$ refers to predictions from point-like model by Ohshima and $\kappa_{\text{m,ref}}^{-1}$ is thus independent of a_+ / a_- [65]). In situations where cations are the counterions ($n_0 \leq 0$) (**Figure S1b**), the dependence of $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ on n_0 is similar to that discussed in the main text (**Figure 4b**) from the analysis of the ratio $\kappa_{\text{m}}^{-1} / \kappa^{-1}$. For cases where cations act as co-ions ($n_0 \geq 0$) and for n_0 values lower than n_0^* where the vertical

asymptote is approached, **Figure S1b** pictures a slight increase of $\kappa_m^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ with decreasing a_+ / a_- , which is the result of the decrease in κ_{mod}^{-1} .

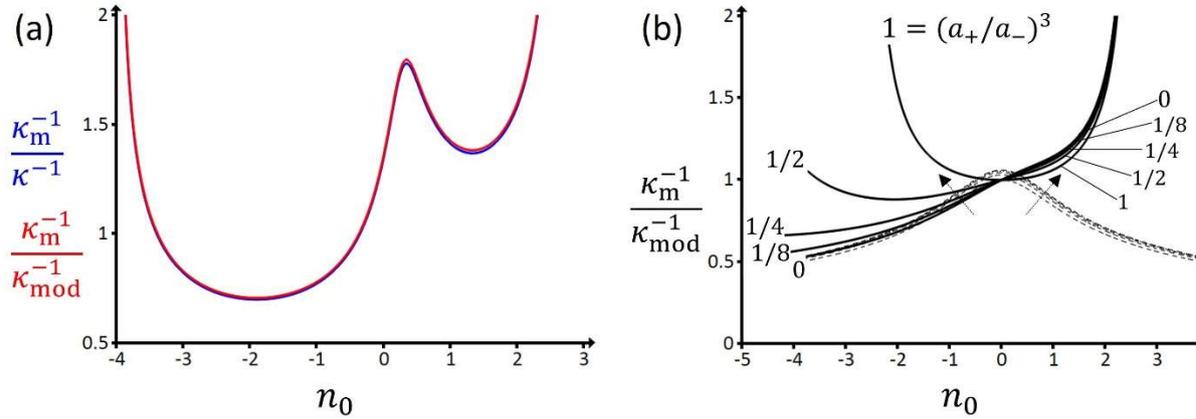


Figure S1. (a) Ratio between the Debye screening length inside the shell (κ_m^{-1}) and Debye layer thickness in the electrolyte solution without (κ^{-1} , blue curve) and with (κ_{mod}^{-1} , red curve) correcting the expression of screening length in solution for ion steric effects, as a function of the dimensionless structural charge density n_0 . Model parameters: $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} = 0.2$, $a_+^3 c_0 = 0.05$, $a_-^3 c_0 = 0.025$, $z_- = 1$ and $z_+ = 3$. **(b)** Ratio $\kappa_m^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ as a function of n_0 for soft surface layers in contact with symmetrical electrolytes defined by $z_{+,-} = 1$ and different cations/anions volume ratios $(a_+ / a_-)^3$ (indicated) at fixed anion size $a_-^3 c_0 = 0.2$ and for $a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$. Dashed curves in **(b)** refer to the ratio $\kappa_{\text{m,ref}}^{-1} / \kappa_{\text{mod}}^{-1}$ (Eqs. (5), (11)) and the arrows point to decreasing values of $(a_+ / a_-)^3$.

Chapitre 5 :

Energie d'interaction électrostatique entre deux particules molles suivant le modèle champ moyen de Poisson-Boltzmann corrigé des effets stériques des ions et charges structurales, du décrétement diélectrique et des corrélations ion-ion.

Nicolas Lesniewska*, Audrey Beaussart, Jérôme F.L. Duval*

Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR7360, 54000 Nancy, France

*Auteurs correspondants : nicolas.lesniewska@univ-lorraine.fr, jerome.duval@univ-lorraine.fr

Abstract

Dans un milieu électrolytique, le recouvrement des doubles couches électriques de deux particules ou macro-surfaces chargées génère une interaction électrostatique entre ces deux corps. La nature attractive ou répulsive de cette interaction dépend notamment de la charge de surface de chacun des objets en interaction et de la façon dont les ions de l'électrolyte écrantent ces charges. Dans le cas de particules dites *molles*, les charges structurales à l'interface avec la solution se répartissent dans un volume perméable aux ions de l'électrolyte. Le modèle de Poisson-Boltzmann (PB) permet alors de décrire l'organisation des doubles couches électriques, en prenant en compte l'effet de la distribution tridimensionnelle de charges structurales sur la distribution du potentiel électrostatique à l'interface molle et au-delà dans la solution électrolytique. En cherchant à repousser les limitations du formalisme classique de PB, les développements récents de ce modèle pour des interfaces molles isolées (i.e. qui n'interagissent pas) ont montré l'importance des effets moléculaires générés par la taille finie des ions et des charges structurales, par le décrétement diélectrique et les corrélations ion-ion, sur l'organisation spatiale de la double couche électrique à la surface d'une particule molle chargée. Dans la continuité

de ces travaux, nous montrons ici comment ces effets interviennent dans la distribution de potentiel électrostatique entre deux interfaces molles en interaction. Puis, en nous basant sur les considérations énergétiques à l'équilibre thermodynamique, nous déterminons la pression disjointe liée aux interactions électrostatiques entre deux surfaces chargées avec l'inclusion des effets moléculaires précités. Enfin, nous utilisons la méthode d'Intégration des Eléments de Surface (SEI) pour évaluer l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules sphériques de tailles différentes, ce qui permet de s'affranchir des approximations liées à l'utilisation de la méthode classique de Derjaguin. La prise en compte des corrélations ion-ion dans le modèle de PB permet notamment d'expliquer une contribution attractive des interactions électrostatiques entre deux particules présentant une charge de surface de signe identique.

Mots clés: Interfaces molles, Electrostatique, Théorie de Poisson-Boltzmann modifiée, Interaction particulaire, Corrélations ioniques, Effets stériques

1. Introduction

Les interactions électrostatiques jouent un rôle déterminant dans le comportement des colloïdes [28,85,87]. Dans la représentation classique de la théorie DLVO (cf. revue [88] et les références citées), les interactions électrostatiques contribuent ou s'opposent à l'agrégation de suspensions colloïdales [43,230,278], conjointement avec d'autres forces d'interactions (ex. Van der Waals, hydratation) [279–282]. Cette composante électrostatique des interactions colloïdales résulte du recouvrement des doubles couches électriques des particules positionnées 'à portée d'interactions', i.e. lorsque la distance de séparation entre leurs interfaces respectives est de l'ordre deux fois l'épaisseur de Debye des doubles couches électriques [10,279]. La description de la distribution des ions et du potentiel électrostatique aux abords des surfaces particulières chargées est donc un prérequis pour pouvoir évaluer les interactions électrostatiques médiées par l'électrolyte entre les interfaces.

Plusieurs approches sont proposées dans la littérature pour évaluer les interactions électrostatiques entre surfaces chargées et parmi les plus courantes figurent le Modèle Primitif Restreint (RPM), la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la théorie de Poisson-Boltzmann (PB) [283,284]. La méthode RPM consiste à décrire au niveau moléculaire l'organisation des doubles couches électriques (DCE) en simulant 'directement' les interactions entre les composants du milieu : ions, molécules du solvant, charges structurales [283,284]. Intrinsèquement, le modèle RPM met en évidence l'importance des effets des corrélations ioniques qui sont souvent négligés dans les représentations classiques des DCE [26]. En contrepartie les techniques numériques employant cette approche semblent difficilement adaptables aux cas des électrolytes asymétriques et des milieux avec des densités de charges (mobiles ou fixes) importantes [285]. Dans l'approche par DFT, l'énergie

d'interaction entre deux particules est obtenue à partir de la différence entre l'énergie libre dans l'électrolyte à proximité des surfaces chargées et celle dans le milieu *bulk* – i.e. électriquement neutre – où les ions et le solvant sont considérés comme non interagissant [283,284]. L'énergie libre excédentaire s'exprime en fonction de la densité locale des ions et du solvant pour laquelle l'énergie libre du système est minimale et l'une des difficultés majeures de la DFT est de déterminer le profil de cette densité [286]. Par ailleurs, il existe d'autres méthodes numériques qui se basent également sur la discrétisation du milieu (cf. ex. HNC [287]), mais celles-ci sont souvent restreintes au cas des interactions électrostatiques entre surfaces planes. Enfin, la méthode PB consiste à établir 'directement' le profil de distribution des ions et du potentiel entre les surfaces chargées en suivant le formalisme champ-moyen de Poisson-Boltzmann [2], pour ensuite évaluer l'énergie d'interaction électrostatique entre particules [95]. Les méthodes numériques précédentes (RPM, DFT) sont souvent comparées à la méthode PB et apparaissent comme étant plus 'exactes' d'un point de vue physique, car contrairement au modèle PB classique [2], elles prennent en compte les effets des interactions locales ion-ion, ion-charges structurales et ion-solvant. Malgré ses limitations connues [8,26], la méthode PB demeure très communément utilisée (cf. ex. [208]), car son formalisme est plus simple et efficace dans sa mise en œuvre que les méthodes numériques précitées [283,284].

Pour le cas des interactions entre particules possédant une distribution 2D de charges structurales, des modifications du modèle PB ont été proposées pour intégrer des effets moléculaires liés aux ions, par exemple, le changement de permittivité diélectrique dans l'électrolyte entre deux surfaces chargées [288], les effets liés à la taille des ions [245] ou ceux liés aux corrélations ions-ions [284]. En complément, on peut aussi inclure dans le modèle PB les effets de régulation et de renormalisation des charges structurales (résultant des interactions ions-charges structurales) qui vont alors influencer la charge apparente de surface des particules [283,289]. Ainsi, ces différentes corrections et modifications du modèle PB avec la prise en compte d'effets moléculaires liés aux ions permettent de retrouver les prédictions fournies par des méthodes plus sophistiquées telles que la DFT (cf. ex. [290]) et même, dans certains cas, de contribuer à améliorer les prédictions de ces dernières (cf. ex. [291]).

La majeure partie des méthodes employées dans les articles cités précédemment se base sur la représentation de particules présentant une distribution surfacique (2D) de charges structurales. Néanmoins, dans le cas de particules possédant une interface perméable aux ions de l'électrolyte, les travaux d'Ohshima et d'autres ont montré qu'il est plus approprié de considérer une distribution tridimensionnelle de charges structurales à leur interface avec le milieu électrolytique [68,81]. Ces particules dites *molles*, incluent les biocolloïdes (ex. microalgues (cf. chapitre sur les *C. vulgaris*), bactéries [135], virus [96]), bioparticules arborant des surstructures fibrillaires [214], des particules enrobées d'une couche polyélectrolyte [213], ou encore des particules zwitterioniques [175]. Le

volume de charges structurales va alors pour partie déterminer la distribution de potentiel électrostatique à l'interface entre l'enveloppe molle (couronne) de la particule et la solution externe, et ce selon l'amplitude de l'écrantage des charges structurales par les ions de l'électrolyte [273,292]. Le potentiel à l'interface entre la couche molle d'une particule donnée et la solution bulk conditionne alors les interactions électrostatiques qu'entretient cette particule avec d'autres colloïdes (ou macro-surfaces) dans son voisinage [166,264]. Par ailleurs, les récents développements de Lesniewska et al. [273,292] pour des particules molles isolées ont mis en évidence que certains effets moléculaires liés à la taille des ions, effets de décrétement diélectrique et de corrélations ion-ion impactent plus significativement la composition de la DCE à une interface molle que dans le cas d'une interface dure (i.e. imperméables aux ions) [30]. Cependant, à notre connaissance, les méthodes PB développées jusqu'alors pour évaluer l'interaction électrostatique entre particules molles (cf. e.g. [75,175,293]) n'incluent pas de manière aussi exhaustive les effets moléculaires liés aux ions et aux charges structurales [273].

Que ce soit dans le cas d'interactions entre deux particules dures [88] ou molles [175], le plus souvent les approches s'appuyant sur la théorie de champ moyen de Poisson-Boltzmann consistent d'abord à se ramener à un système unidimensionnel (1D) d'interaction entre deux surfaces planes semi-infinies ayant des propriétés électrostatiques équivalentes à celles des particules d'intérêt. Cette représentation 1D permet d'établir l'énergie d'interaction électrostatique (surfactive) entre éléments discrets des deux surfaces (planes). Suivant la méthode commune de Derjaguin [89], l'énergie d'interaction totale correspond alors à la somme (l'intégrale) des énergies d'interactions entre des sections planes discrètes des surfaces incurvées des deux particules. Ces contributions additives correspondent à l'énergie d'interaction (1D) précitée entre les sections planes discrètes des surfaces des deux particules (anneaux concentriques de largeur infinitésimale) [12]. Cependant, dans le cas des interactions électrostatiques l'approximation de Derjaguin n'est valable que si les rayons de courbure des surfaces en interaction (rayons particuliers) sont très supérieurs à l'épaisseur de Debye des DCE – notée κ^{-1} (m) – et pour une distance de séparation minimale entre surfaces très inférieure aux rayons de courbure [91]. Pour corriger les limitations de l'approximation de Derjaguin, la méthode d'Intégration des Éléments de Surface (SEI) tient compte de l'effet de courbure des surfaces sur les énergies d'interactions, et cet effet est d'autant plus important que le rayon de courbure d'une des surfaces en interaction est proche de κ^{-1} [90]. Dans le cas d'interaction entre particules sphériques, la méthode SEI consiste à intégrer sur toute la surface de la particule la plus incurvée l'énergie d'interaction entre chaque élément discret de cette surface et l'élément discret de surface correspondant sur la particule la moins incurvée, en prenant en compte l'orientation respective de chacun de ces éléments de surfaces (par rapport à la direction de centre à centre) [93]. L'énergie

d'interaction entre éléments surfaciques discrets des deux particules est également obtenue à partir de l'énergie d'interaction (1D) précitée (cf. ex. [175]).

Dans ce travail, nous proposons une représentation de l'interaction électrostatique basée sur la théorie PB adaptée aux cas des particules molles sphériques et qui prend en compte des effets moléculaires liés aux ions et aux charges structurales. Pour cela, nous étendons le formalisme de champ moyen PB développé par Lesniewska et al. [273] afin de décrire la distribution du potentiel électrostatique entre deux interfaces molles dans un électrolyte multivalent avec l'implémentation des effets associés aux tailles finies des ions et des charges structurales, au décrément diélectrique et aux corrélations ion-ion. Ce formalisme nous permet alors de décrire le recouvrement spatial des DCE des deux interfaces molles en interaction – i.e. lorsque leur distance de séparation est de l'ordre de κ^{-1} – et d'exprimer analytiquement la pression disjointe résultante. Puis, nous déterminons l'énergie d'interaction électrostatique entre éléments des deux surfaces présentant une couche polyélectrolyte. Dès lors, suivant la méthode SEI que nous adaptons explicitement ici au cas de deux particules sphériques molles [92], nous en déduisons l'énergie d'interaction totale entre ces deux particules en tenant compte de leur courbure respective. L'ensemble du formalisme est alors évalué à l'aide d'une méthode numérique que nous avons développée sur la base d'un algorithme de résolution flexible et robuste. Dans un premier temps, nous analysons les effets moléculaires des ions et des charges structurales sur la distribution de potentiel dans le cas d'interactions entre particules molles identiques (homo-interaction). Au travers de simulations numériques illustratives, nous nous intéressons alors aux relations entre distributions des ions du potentiel (aux interfaces cœur/couronne/solution) et l'énergie d'interaction électrostatique, et plus particulièrement aux scénarios s'écartant le plus des prédictions classiques où les charges sont approximées à des points immatériels. Dans un second temps, la flexibilité des modèles numériques et analytiques développés dans ce travail nous permet d'étudier comment la courbure de chacune des deux particules molles sphériques influe sur leurs interactions électrostatiques avec la prise en compte des effets moléculaires des ions et des charges structurales.

1.1. Paramétrisation du système de deux interfaces molles en interaction électrostatique

Dans cette section, nous reprenons les bases du formalisme électrostatique développé par Lesniewska et al. [273] pour les interfaces molles en milieu aqueux, en l'adaptant de façon générique au cas d'interaction électrostatique entre deux particules molles sphériques (**Figure 1**). En accord avec les développements classiques [68,264], chaque particule molle (**Figure 1a**) est représentée par un cœur dur (imperméable aux ions) enrobé par une couronne polyélectrolyte (perméable aux ions) (**Figure 1b**). Dès lors, nous considérons deux particules sphériques cœur-couronne, l'une à *gauche* (L)

et l'autre à droite (R) (**Figure 1a**), de rayon $r_{p,L,R} = r_{c,L,R} + \delta_{L,R}$, où $r_{p,L,R}$ (m) est le rayon particulaire incluant l'épaisseur de la couche molle périphérique (couronne) $\delta_{L,R}$ (m) et le rayon du cœur dur $r_{c,L,R}$ (m), pour la particule (L) et (R) respectivement. Par la suite et par convention, nous considérons systématiquement que le rayon de courbure de la particule (L) est plus important que celui de la particule (R), i.e. $r_{p,L} \geq r_{p,R}$. On note D (m) la distance de séparation entre la surface des deux particules selon l'axe de centre à centre (**Figure 1a**). Suivant une représentation commune [212], nous considérons que les deux particules molles possèdent chacune une distribution homogène de charges structurales selon leurs directions latitudinale et longitudinale respectives (**Figure 1a**). Nous adoptons un système de coordonnées sphériques dont l'origine est le centre de la particule molle sphérique (L) (**Figure 1a**).

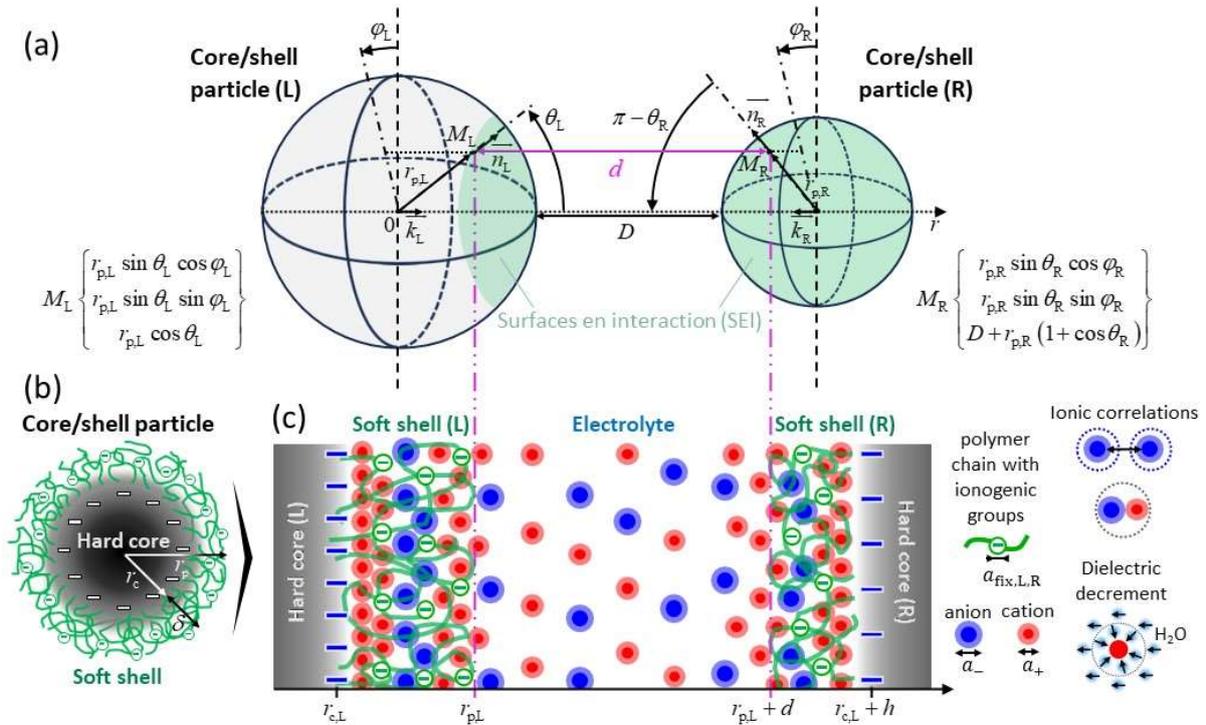


Figure 4. (a) Paramétrisation géométrique d'un système de deux particules sphériques (L) et (R) (cœur-couronne) en interaction, de rayon $r_{p,L}$ et $r_{p,R}$, respectivement, espacées d'une distance minimale notée D . On adopte ici un modèle de coordonnées sphériques (r, θ, φ) dont l'origine est le centre de la particule (L). \vec{k}_L et \vec{k}_R sont les deux vecteurs unitaires pointant dans la direction de centre à centre, dans le sens (L)-(R) et (R)-(L), respectivement avec $\vec{k}_L = -\vec{k}_R$. Dans la méthode SEI adoptée ici [92], l'énergie d'interaction est déterminée entre l'ensemble de la surface de la particule la plus incurvée (R) et une surface projetée sur (L) selon la direction de centre à centre (colorées en vert). Ainsi, chaque point M_R de la surface de la particule (R) est associé à sa projection M_L sur la surface de (L) selon la direction de centre à centre, tel que $\vec{M}_R \vec{M}_L = d \cdot \vec{k}_R$ et $\|\vec{M}_L \vec{M}_R\| = d$. On note \vec{n}_L et \vec{n}_R les vecteurs normaux de la surface des sphères (L) et (R) aux points M_L et M_R , respectivement. **(b)** Représentation schématique d'une particule cœur-couronne où le rayon

particulaires (r_p), le rayon du cœur de la particule (r_c) et l'épaisseur de la couronne (δ) sont spécifiés. **(c)** Représentation 1D des DCE des interfaces molles (L) et (R) séparées par un électrolyte aqueux, pour $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$. Dans ce travail, le formalisme de champ moyen PB de la distribution du potentiel électrostatique aux interfaces molles (Eq. (10)) prend en compte les effets des tailles finies des cations (a_+), des anions (a_-) et des charges structurales ($a_{\text{fix},L,R}$) portées par les chaînes polymères constituant les deux couronnes de (L) et (R), ainsi que les effets du décrétement diélectrique et des corrélations ion-ion (illustrés). Dans **(c)**, les deux couches polyélectrolytes possèdent des charges structurales négatives identiques, mais distribuées de façon homogène sur des épaisseurs de couronne différentes. Suivant la méthode SEI [92], il est d'abord nécessaire de déterminer l'énergie d'interaction surfacique entre les deux interfaces molles séparées d'une distance d dans une représentation 1D **(c)**. Cf. détails dans le texte.

La stratégie classique [95,175,264] mise en place ici pour déterminer l'énergie d'interaction entre deux particules (molles) chargées, consiste d'abord à déterminer la distribution de potentiel $\psi(r)$ (V) dans une représentation unidimensionnelle de leur interface (molle) respective (**Figure 1c**). Pour cela, nous considérons— par souci de simplification — un système d'interaction entre deux particules chargées vérifiant ici $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$: la distribution de potentiel entre les deux surfaces chargées est alors équivalente à celle entre deux interfaces (molles) planes semi-infinies [12,95], les lignes de champs étant perpendiculaires aux deux interfaces en interaction et ce quelle que soit leur distance de séparation. La représentation SEI développée dans cette étude demeure générique et valable quelle que soit les tailles des particules par rapport à κ^{-1} , indépendamment de l'expression de la distribution du potentiel et du champ électrique.

Nous introduisons la position x (m) définie par $x = r - r_{c,L}$, h (m) la distance entre les deux surfaces dures intérieures et d (m) la distance entre la 'surface' des deux couches molles, définie telle que $d = h - \delta_L - \delta_R$ pour des couronnes homogènes (i.e. $\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$, comme détaillé ci-dessous). En complément, on définit également la position sans dimension $X = \kappa(r - r_{c,L})$ où $\kappa^{-1} = 1 / \sqrt{2F^2 I / (RT \varepsilon_0 \varepsilon_s)}$ avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_s la permittivité diélectrique relative du milieu aqueux, R la constante des gaz, T la température absolue, et F le nombre de Faraday.

La distribution de charges structurales dans la couronne de la particule (L) est représentée suivant un modèle classique [81] par

$$\rho_{\text{fix},L}(r) / \rho_{0,L} = 2^{-1} \omega_L \left\{ 1 - \tanh \left[\alpha_L^{-1} (r - r_{p,L}) \right] \right\} \quad (1)$$

où α_L (m) caractérise la diffusivité spatiale (radiale) de la distribution de densité du matériau mou qui supporte les charges structurales de la couronne (L). Dans l'équation (2), ω_L est défini de telle sorte que la quantité totale de charges structurales de particules molles soit invariante avec le changement

de α_L et/ou δ_L [81]. De même, pour l'interface en interaction (R), dont la surface dure intérieure est positionnée à $r = r_{c,L} + h$ (**Figure 1**), la distribution de charges structurales s'exprime selon une expression symétrique à l'équation (1) par rapport à la position $(r_{c,L} + h/2)$, i.e.

$$\rho_{\text{fix,R}}(r) / \rho_{0,R} = 2^{-1} \omega_R \left\{ 1 + \tanh \left[\alpha_R^{-1} (r - r_{c,L} - h + \delta_R) \right] \right\} \quad (2)$$

Pour la suite, on pose $f_L(r) = \rho_{\text{fix,L}}(r) / \rho_{0,L}$ et $f_R(r) = \rho_{\text{fix,R}}(r) / \rho_{0,R}$ définies à partir des équations (2) et (3), où $\rho_{0,L}$ et $\rho_{0,R}$ (C m^{-3}) sont les densités de charges structurales lorsque celles-ci sont distribuées de façon homogène dans le volume des couronnes des particules (L) et (R), respectivement, i.e. $\rho_{\text{fix,L,R}}(r) \rightarrow \rho_{0,L,R}$ pour $\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$ et $\omega_{L,R} \rightarrow 1$. Pour des charges structurales de valences (non signées) $Z_{L,R}$, on introduit $c_{\text{fix,L,R}}(r)$ (m^{-3}) les densités volumiques (en nombre) de charges structurales à la position r et définies par $c_{\text{fix,L,R}}(r) = |\rho_{\text{fix,L,R}}(r)| / (Z_{L,R} e)$ (m^{-3}). Enfin, on considère $a_{\text{fix,L}}$ et $a_{\text{fix,R}}$ (m) les tailles de charges structurales portées par les couronnes (L) et (R), respectivement, ainsi que $a_{\text{fix,L}}^3$ et $a_{\text{fix,R}}^3$ les volumes incompressibles correspondants.

Nous considérons que les deux particules molles sont dans un milieu électrolytique aqueux comportant un type de cations et d'anions de *valences non signées* z_+ et z_- , et de rayons effectifs a_+ (m) et a_- (m), respectivement, avec a_+^3 et a_-^3 leurs volumes supposés incompressibles. Les densités volumiques des cations et des anions à la position radiale r sont notées $c_{+,-}(r)$ (m^{-3}), et leurs densités dans le bulk de la solution (au-delà des DCE des deux interfaces molles) sont définies par $c_{+,-}(r \rightarrow \infty) = c_{+,-}^\infty$ avec la condition d'électroneutralité donnée par $z_+ c_+^\infty - z_- c_-^\infty = 0$. Pour s'assurer que cette condition soit vérifiée analytiquement, on introduit la densité c_0 (m^{-3}) définie par $c_0 = c_+^\infty / z_- = c_-^\infty / z_+$. La force ionique de l'électrolyte I (mol m^{-3}) est alors donnée par $I = (c_+^\infty + c_-^\infty) / (2N_A)$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

Dans la continuité du travail de Lesniewska et al. [273], on considère que la permittivité diélectrique du milieu dépend de la densité des ions de l'électrolyte à une position donnée r , selon la relation déterminée empiriquement [38]

$$\varepsilon_r(r) = \varepsilon_s - \gamma_+ c_+(r) - \gamma_- c_-(r) \quad (3)$$

où les coefficients de décrément électrique γ_+ et γ_- (m^3) sont assimilés aux volumes de la couronne d'hydratation des cations et anions [223], respectivement. Des valeurs de $\gamma_{+,-}$ ont été tabulées pour différents types d'ions et pour des électrolytes aqueux de concentration inférieure à 2 M [38].

Enfin, nous désignons par ℓ_c (m) la longueur caractéristique des interactions électrostatiques ion-ion dans le milieu électrolytique. Le paramètre ℓ_c peut être assimilé à l'épaisseur de la double couche électrique pour un ion [48], laquelle dépendrait de la concentration ionique *et* de la taille des ions [49]. A travers les simulations réalisées par Lesniewska et al. [273], il apparaît que ℓ_c gouverne l'amplitude et la portée du régime pseudo-oscillatoire décrit par la distribution spatiale des ions et du potentiel lorsque l'on prend en compte les effets des corrélations ion-ion [44].

1.2. Distribution de potentiel électrostatique entre deux interfaces molles

Dans cette section, nous formalisons la distribution de potentiel $\psi(x)$ entre deux particules molles vérifiant $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$. Par ailleurs, nous considérons systématiquement les situations où les particules molles ne sont pas en contact physique ($d > 0$). Dans le cas contraire, la prise en compte de la compression des couches polyélectrolytes nécessiterait des hypothèses supplémentaires sur la composition et le comportement des matériaux mous composant les couronnes [293].

Tout d'abord, nous exprimons l'énergie libre d'Helmholtz par unité de volume G ($J m^{-3}$) pour un système unidimensionnel délimité par les surfaces dures de chacune des deux interfaces molles, en prenant en compte les contributions des charges structurales et les effets moléculaires précités (**Figure 1c**). L'énergie libre volumique est définie par $G = U - TS$, où U ($J m^{-3}$) est l'énergie interne volumique et S ($J K^{-1} m^{-3}$) l'entropie volumique. En étendant le formalisme développé pour le cas d'une interface molle isolée [273], l'entropie volumique S pour deux interfaces molles en interaction s'exprime en fonction des tailles finies des ions et des charges structurales des deux couronnes molles selon l'expression

$$S(c_+, c_-) = k_B \left[\frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}}}{a_+^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}}}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+} \right) - c_+ \ln \left(\frac{a_+^3 c_+}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+} \right) - c_- \ln \left(\frac{a_-^3 c_-}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+} \right) - \frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-}{a_-^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+} \right) \right] \quad (4)$$

qui est valable pour $a_+ \geq a_-$. En effet, S (Eq. (4)) prend en compte les différents micro-états configurationnels en termes d'occupation des ions aux interfaces molles et dans l'électrolyte (**Figure 1c**) pour un système (interfaces molles et solution) à l'équilibre avec une entropie maximale [41]. L'expression équivalente de l'équation (4) pour $a_+ \leq a_-$ est simplement obtenue par substitution des sous-indices '+' et '-'.

L'énergie interne volumique U prend en compte l'énergie électrostatique additionnelle générée par la distribution de charges structurales des deux couronnes molles ($\rho_{\text{fix,L,R}}$), les effets du décrément diélectrique (ε_r , Eq.(3)) et la contribution énergétique des corrélations ion-ion (associée à ℓ_c)

$$U = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \ell_c^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)^2 \right] + z_+ e c_+ \psi - z_- e c_- \psi + \rho_{\text{fix,L}} \psi + \rho_{\text{fix,R}} \psi \quad (5)$$

Ensuite, on considère que les deux interfaces molles sont à l'équilibre avec l'ensemble du milieu électrolytique, ce qui implique une égalité des potentiels électrochimiques des ions, définis par $\mu_{+,-} = \partial G / \partial c_{+,-}$, en toute position x dans le système, i.e. $\mu_{+,-}(x) = \mu_{+,-}(x \rightarrow \infty)$. On déduit alors les densités de cations et d'anions adimensionnées (cf. [30,273]), avec $n_{+,-}(r) = c_{+,-}(r) / c_{+,-}^\infty$ et pour $a_+ \geq a_-$, il vient

$$\begin{cases} n_+(r) = \frac{e^{y_+(y)}}{g_{\text{cc}}(y)} & \text{(a)} \\ n_-(r) = \frac{f_{\text{cc}}(y) e^{y_-(y)}}{g_{\text{cc}}(y)} & \text{(b)} \end{cases} \quad (6)$$

où y_+ et y_- dépendent du potentiel adimensionné y à la position X défini par $y = \frac{F\psi}{RT}$, tels que pour $a_+ \geq a_-$,

$$\begin{cases} y_+(y) = -z_+ y + \frac{z_+ z_- (z_+ + z_-) c_0}{2\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_r(c_+, c_-)}{\partial c_+} \left(\left(\frac{dy}{dX} \right)^2 + L_c^2 \left(\frac{d^2 y}{dX^2} \right)^2 \right) & \text{(a)} \\ y_-(y) = z_- y + \frac{z_+ z_- (z_+ + z_-) c_0}{2\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_r(c_+, c_-)}{\partial c_-} \left(\left(\frac{dy}{dX} \right)^2 + L_c^2 \left(\frac{d^2 y}{dX^2} \right)^2 \right) & \text{(b)} \end{cases} \quad (7)$$

Les fonctions f_{cc} et g_{cc} figurant dans l'équation (6) dépendent également de y (et donc de r ou X) et s'expriment, pour $a_+ \geq a_-$,

$$\begin{cases} f_{\text{cc}}(y) = \left(1 + \frac{a_-^3 c_0 z_+ (e^{y_-(y)} - 1)}{1 - a_+^3 c_0 z_-} \right)^{(a_+/a_-)^3 - 1} & \text{(a)} \\ g_{\text{cc}}(y) = \frac{f_{\text{cc}}(y) + a_+^3 c_0 z_- (e^{y_+(y)} - f_{\text{cc}}(y)) + a_-^3 c_0 z_+ f_{\text{cc}}(y) (e^{y_-(y)} - 1)}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}}} & \text{(b)} \end{cases} \quad (8)$$

Dans l'équation (8), g_{cc} quantifie la réduction de la densité d'ions accumulés aux interfaces molles, en raison de leur taille finie et des effets stériques des charges structurales des deux couronnes. f_{cc} rend compte de l'effet de l'asymétrie des tailles des ions sur leurs distributions aux interfaces molles. Par

exemple pour des contre-ions moins volumiques que les co-ions, f_{cc} quantifie l'augmentation du pouvoir d'écrantage des charges structurales de la couronne et/ou du cœur dur par les contre-ions par rapport à la situation où les ions sont considérés comme des charges ponctuelles [273,292].

Enfin, on considère un système à l'équilibre où l'énergie libre volumique G est minimale vis-à-vis de la distribution de potentiel électrostatique (adimensionné) $y(X)$, du module du champ électrostatique (adimensionné) $-dy(X)/dX$, et du Laplacien du potentiel (adimensionné), $d^2y(X)/dX^2$, ce qui se traduit selon l'expression d'Euler-Poisson par

$$\sum_{k=0}^2 (-1)^k \frac{d^k}{dX^k} \left[\frac{\partial G}{\partial (d^k y / dX^k)} \right] = 0 \quad (9)$$

Combinant l'équation (9) avec les équations (4) et (5), nous obtenons une expression modifiée de Poisson-Boltzmann dans le cas d'interactions entre deux interfaces molles

$$\frac{d}{dX} \left(\varepsilon_r(X) \frac{dy(X)}{dX} \right) - L_c^2 \frac{d^2}{dX^2} \left(\varepsilon_r(X) \frac{d^2 y(X)}{dX^2} \right) = \varepsilon_s \left(\frac{n_-(X) - n_+(X)}{z_+ + z_-} - n_{0,L} f_L(X) - n_{0,R} f_R(X) \right) \quad (10)$$

où L_c est la longueur adimensionnée de corrélation ion-ion définie par $L_c = \kappa \ell_c$. L'équation (10) gouverne la distribution recherchée de potentiel et explicite la contribution de la distribution de charges structurales de chacune des deux interfaces molles ($n_{0,L} f_L(X)$, $n_{0,R} f_R(X)$) en fonction de la densité de l'électrolyte.

1.3. Conditions limites aux deux interfaces molles en interaction

De manière similaire au cas des interfaces molles isolées [273], pour évaluer $y(X)$ à chaque position X entre les interfaces molles chargées nous résolvons (numériquement) l'équation différentielle (10) du quatrième ordre, en fonction des conditions limites aux deux bornes du système 1D (**Figure 1c**). Le formalisme développé ici nous permet de différencier les propriétés électrostatiques des deux surfaces dures couvertes (ou non) par une couche polyélectrolyte. Nous considérons à la surface du cœur dur de la particule (L) positionnée à $X = 0$ une valeur imposée de potentiel de surface $\psi_{c,L}$ (V) ou de densité surfacique de charges $\sigma_{c,L}$ (C m⁻²). Cela se traduit sous la forme adimensionnée de l'équation (10) par $y(X=0) = y_{c,L}$ ou bien $(\varepsilon_r(X) \times dy(X)/dX)|_{X=0} = -\Sigma_{c,L}$, où les paramètres adimensionnés $y_{c,L}$ et $\Sigma_{c,L}$ sont définis par $y_{c,L} = F\psi_{c,L} / RT$ et $\Sigma_{c,L} = \sigma_{c,L} F / (RT\varepsilon_0\kappa)$. Indépendamment des propriétés de (L), pour la surface du cœur dure de la particule (R) positionnée à $X = \kappa h$ on considère de façon analogue soit $y(X = \kappa h) = F\psi_{c,R} / RT = y_{c,R}$ ou bien

$(\varepsilon_r(X) \times dy(X) / dX) \Big|_{X=\kappa h} = \sigma_{c,R} F / (RT \varepsilon_0 \kappa) = \Sigma_{c,R}$. Ensuite, dans la continuité des travaux de Lesniewska et al. [273] et en accord avec des hypothèses classiques [16,44], on néglige les effets de corrélations entre les ions et les charges sur les cœurs des deux particules, ce qui implique nécessairement que $L_c^2 \partial(\varepsilon_r(X) \partial^2 y(X) / \partial X^2) / \partial X \Big|_{X=\{0,\kappa h\}} = 0$

1.4. Énergie d'interaction électrostatique entre deux particules molles

Dans cette section, nous appliquons la méthode SEI pour établir l'énergie d'interaction électrostatique totale entre deux particules molles sphériques [92]. En premier lieu, nous déterminons l'énergie d'interaction surfacique entre deux interfaces molles considérées comme des plans semi-infinis, à l'équilibre avec le milieu électrolytique, et où la distribution de potentiel entre les deux surfaces chargées est gouvernée par l'équation (10) (§1.4). Lorsque les DCE des deux interfaces se recouvrent (i.e. quand d est de l'ordre de $2 \kappa^{-1}$), la pression locale dans l'électrolyte à proximité des deux surfaces chargées diffère de celle de la solution *bulk*, ce qui génère une pression disjointe entre les deux surfaces [12,95,288]. Pour accéder à l'expression de cette pression locale, on s'intéresse alors à la variation discrète de l'enthalpie volumique – énergie libre volumique de Gibbs – par rapport à la distance entre les deux surfaces chargées, [95]. D'après les résultats classiques de la thermodynamique [88,294], à l'équilibre, la pression locale d'une unité de volume du système {interface(L)/électrolyte/interface(R)} dépend de son énergie interne, de l'entropie et des contraintes extérieures, i.e. les transferts d'ions et les forces électrostatiques extérieures générées par les charges des deux surfaces en interaction. Pour déterminer l'expression de la pression locale à une position donnée (dans la solution *bulk* ou à proximité des surfaces chargées), nous nous inspirons de la démarche de Ben-Yaakov et al. (pour des interfaces dures) [88,295]. On décrit d'abord l'énergie libre d'une unité de volume de l'électrolyte (à une position x) en fonction des contraintes (électrostatiques) extérieures qui lui sont appliquées à *volume* et température constants, ce qui revient à étudier les variations de G par rapport à x qui est la dimension spatiale de notre système (1D), à savoir

$$\frac{dG}{dx} = \frac{\partial G}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial \psi} \psi^{(1)} + \frac{\partial G}{\partial \psi^{(1)}} \psi^{(2)} + \frac{\partial G}{\partial \psi^{(2)}} \psi^{(3)} \quad (11)$$

où $\psi^{(i)} = d^i \psi / dx^i$ avec $i \in \llbracket 1; 4 \rrbracket$, ce qui donne après minimisation de l'énergie libre (Eq. (9)),

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \frac{d}{dx} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{\partial G}{\partial \psi^{(i)}} \psi^{(i)} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial \psi^{(2)}} \right) \psi^{(1)} \right) - \frac{dG}{dx} = 0 \quad (12)$$

En se plaçant dans le cas le plus générique de représentation de deux surfaces chargées en interaction, on considère que l'énergie libre n'a pas de dépendance explicite avec la position x ($\partial G / \partial x = 0$). En

prenant la primitive de l'équation (12), il vient alors pour toute position x entre les deux interfaces molles,

$$\frac{\partial G}{\partial \psi^{(1)}} \psi^{(1)} + \frac{\partial G}{\partial \psi^{(2)}} \psi^{(2)} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial \psi^{(2)}} \right) \psi^{(1)} - G = K \quad (13)$$

où la constante K (J m^{-3}), d'après l'expression de l'énergie de Gibbs pour un système à l'équilibre, est liée à la pression locale et aux transferts d'ions dans le milieu [295]. Dans l'équation (13), les termes dérivés de G correspondent aux variations de l'énergie libre dues aux effets du champ électrique généré par les surfaces chargées (terme en $\psi^{(1)}$) et des contraintes 'locales' liées aux corrélations ion-ion (termes en $\psi^{(2)}$) à une position x . Ainsi, l'équation (13) exprime l'équilibre pour chaque unité de volume du système, entre l'énergie libre (G) et le travail des forces électrostatiques extérieures qui y sont appliquées. D'autre part, pour déterminer la constante K il faut considérer qu'à l'équilibre la pression locale doit être égale en chaque unité de volume dans les deux couches polyélectrolytes et dans la phase aqueuse qui les sépare [288]. Or, les charges structurales des deux interfaces génèrent des distributions spatiales hétérogènes des ions de l'électrolyte dans et à proximité des couches polyélectrolytes par rapport à la situation dans la solution bulk. Ces variations de composition de l'électrolyte résultent de transferts d'ions entre les milieux proches des interfaces chargées et la solution bulk, et induisent des variations de l'énergie libre (volumique) correspondant aux potentiels électrochimiques des ions ($\mu_{+,-} = \partial G / \partial c_{+,-}$). En conséquence pour le système considéré (**Figure 1c**), la pression locale en une position x , noté $P(x)$ (N m^{-2}), doit s'équilibrer avec ces variations, ce qui implique

$$P(x) - \sum_{\text{ion } i} \mu_i(x) c_i(x) = K \quad (14)$$

où les termes $\mu_i c_i$ traduisent les changements d'enthalpie libre volumique (comprenant G) résultant des transferts d'ions entre chaque unité de volume du système [88,294] – ici, $\mu_- c_-$ et $\mu_+ c_+$ pour les anions et cations, respectivement. Ainsi, en accord avec des résultats classiques de la thermodynamique [12,88,95,294], on déduit l'expression de la pression locale en faisant apparaître les contributions précitées – en égalant les équations (13) et (14) combinées avec les équations (3-5) –

$$\begin{aligned} P = & -\frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_r - \gamma_+ c_+ - \gamma_- c_-)}{2} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \ell_c^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)^2 \right] + \ell_c^2 \varepsilon_0 \frac{d}{dx} \left(\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \frac{d\psi}{dx} - (\rho_{\text{fix,L}} + \rho_{\text{fix,R}}) \psi \\ & + k_B T \left(1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} \right) \left[\frac{1}{a_+^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}}}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{a_-^3} \ln \left(\frac{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+}{1 - a_{\text{fix,L}}^3 c_{\text{fix,L}} - a_{\text{fix,R}}^3 c_{\text{fix,R}} - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-} \right) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression est valide pour $a_+ \geq a_-$ et l'expression équivalente à l'équation (15) pour $a_+ \leq a_-$ est simplement obtenue par substitution des sous-indices '+' et '-'. Nous avons vérifié qu'à partir de l'équation (15), nous retrouvons les expressions de la pression locale pour des configurations plus restreintes, ex. dans le cas de l'interaction entre interfaces dures ($\rho_{\text{fix,L/R}} = 0$ et donc $c_{\text{fix,L/R}} = 0$), pour une taille d'ion unique ($a_{+,-} = a$) et sans considérer les corrélations ioniques ($\ell_c \rightarrow 0$): $P = -\frac{\varepsilon_0}{2}(\varepsilon_r - \gamma_+ c_+ - \gamma_- c_-) \left(\psi^{(1)} \right)^2 + \frac{k_B T}{a^3} \ln(1 - a_+^3 c_+ - a_-^3 c_-)$ (Eq. (13) de la ref. [39]). L'expression (15) fait apparaître explicitement la contribution des charges structurales dans la pression locale dans les couches polyélectrolytes. Par simulation numérique, nous avons aussi vérifié que la pression locale est effectivement constante [279] dans la phase d'électrolyte aqueuse séparant les deux couches polyélectrolytes. Ensuite, nous nous intéressons ici à la répulsion/attraction électrostatique entre deux interfaces et donc seule la pression locale dans la phase aqueuse séparant les deux couches polyélectrolytes rentre en compte dans les interactions [264,288]. En outre, nous choisissons arbitrairement une position x^* dans la phase aqueuse pour évaluer la pression locale (constante) partout dans la région entre (L) et (R) ($\delta_L < x^* < h - \delta_R$), et de fait à cette position x^* on a $\rho_{\text{fix,L/R}}(x^*) \rightarrow 0$ et $c_{\text{fix,L/R}}(x^*) \rightarrow 0$. Ainsi, l'expression de la pression disjointe $\Pi_{\text{el}}(d)$ entre les deux interfaces molles est donnée par $\Pi_{\text{el}}(d) = P(x^*) - P(x \rightarrow \infty)$ où $P(x \rightarrow \infty)$ est la pression locale dans le reste de la solution électriquement neutre. A partir de l'équation (15) et pour $a_+ \geq a_-$, il vient alors

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{el}}(d) = & -\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r - \gamma_+ c_+(x^*) - \gamma_- c_-(x^*))}{2} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=x^*} \right)^2 + \ell_c^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \Big|_{x=x^*} \right)^2 \right] + \ell_c^2 \varepsilon_0 \frac{d}{dx} \left(\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \Big|_{x=x^*} \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=x^*} \\ & + k_B T \left[\frac{1}{a_+^3} \ln \left(\frac{1 - a_+^3 c_+^\infty}{1 - a_+^3 c_+(x^*)} \right) + \frac{1}{a_-^3} \ln \left(\frac{1 - a_+^3 c_+(x^*)}{1 - a_+^3 c_+(x^*) - a_-^3 c_-(x^*)} \cdot \frac{1 - a_+^3 c_+^\infty - a_-^3 c_-^\infty}{1 - a_+^3 c_+^\infty} \right) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

où x^* , les valeurs du potentiel et de ces dérivées évaluées en x^* dépendent de d la distance de séparation entre les deux couches molles dans la représentation 1D (**Figure 1c**). L'expression de la pression disjointe entre interfaces molles telle que définie dans l'équation (16) ne montre pas explicitement la contribution des charges structurales dont l'effet se traduit sur la distribution de potentiel [273]. Ainsi, l'expression de Π_{el} (Eq. (16)) pour des interfaces molles en interaction est formellement similaire aux cas d'interfaces dures en interaction. À partir de l'équation (16), on retrouve l'expression de la pression disjointe pour des électrolytes symétriques et sans prise en

compte des effets moléculaires – pour $z_{+,-} = z$, $a_{+,-} \rightarrow 0$, $a_{\text{fix,L/R}} \rightarrow 0$, $\gamma_{+,-} \rightarrow 0$, et $\ell_c \rightarrow 0$, et donc $c_{+,-}(x) = c_0 z e^{\mp zy(x)}$ (Eqs. (6-8)) – dans le cas d'interaction électrostatique entre interfaces molles ou dures (cf. équation (20) ref. [264]) et équation (3.6.9) ref. [95], respectivement) :

$$\Pi_{\text{el}}(d) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{2} \left(\frac{RT}{F} \right)^2 \left(\frac{dy}{dx} \Big|_{x=x^*} \right)^2 + 2RT \frac{c_0}{N_A} z \left[\cosh(zy(x^*)) - 1 \right].$$

À partir de l'expression de la pression disjointe Π_{el} (Eq. (16)), on détermine l'énergie d'interaction électrostatique entre éléments de surface des deux interfaces planes semi-infinies $E_{\text{p-p}}$ (J m⁻²) en fonction de leur distance de séparation d ,

$$E_{\text{p-p}}(d) = \int_d^\infty \Pi_{\text{el}}(\Delta) d\Delta \quad (17)$$

Suivant la méthode d'Intégration des Éléments de Surface (SEI) proposée par Bhattacharjee et al. [90], nous pouvons alors évaluer l'énergie totale d'interaction électrostatique entre deux particules molles sphériques (système 3D) à partir de $E_{\text{p-p}}$ (système 1D). À la différence de la méthode de Derjaguin [264], SEI est applicable y compris aux particules dont les rayons sont de l'ordre de κ^{-1} et/ou pour des distances de séparation entre particules comparables ou supérieures aux rayons particuliers [90].

Sur la base du formalisme de SEI [92,296], on considère que l'énergie d'interaction entre la particule la plus incurvée (R) et la particule (L) correspond à l'énergie d'interaction entre l'intégralité des éléments de surface de (R) et la surface projetée sur (L) selon la direction de centre à centre (**Figure 1a**), en tenant compte de la courbure des deux surfaces [92]. Dans le système de coordonnées radiale adoptée dans ce travail (**Figure 1a**), l'énergie d'interaction électrostatique $E_{\text{s-s}}$ (J) entre deux sphères, pour $r_{\text{p,L}} \geq r_{\text{p,R}}$, s'écrit alors

$$E_{\text{s-s}}(D) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi E_{\text{p-p}}(d) (\overline{n_L} \cdot \overline{k_L}) (\overline{n_R} \cdot \overline{k_R}) r_{\text{p,R}}^2 \sin(\theta_R) d\theta_R d\varphi_R \quad (18)$$

où $\overline{n_R}$ et $\overline{n_L}$ sont les vecteurs normaux d'éléments de surface infinitésimaux des sphères (L) et (R), respectivement. $\overline{k_L}$ et $\overline{k_R}$ sont les vecteurs unitaires dans le sens de centre à centre, (L) vers (R) et (R) vers (L), respectivement. Les produits scalaires $(\overline{n_L} \cdot \overline{k_L})$ et $(\overline{n_R} \cdot \overline{k_R})$ (Eq. (18)), correspondent à l'angle entre la normale et la direction de centre à centre d'un élément de surface de (R) et son projeté sur (L), respectivement. Ces deux scalaires rendent compte de la courbure des surfaces de (L) et (R) dans l'évaluation de l'énergie d'interaction. Dans la géométrie du système présenté en **Figure 1**, la relation entre les coordonnées d'un point (élément de surface infinitésimale) de la surface de (R), noté M_R et repéré par les angles θ_R et φ_R , et son projeté sur la surface (L), noté M_L et repéré par les angles θ_L et

φ_L , implique que $\varphi_R = \varphi_L$ et que $\theta_L = \text{asin}\left(\left(r_{p,R} / r_{p,L}\right) \sin(\theta_R)\right)$. À noter que par construction, un point projeté M_L sur la surface de (L) est toujours associé à deux points de la surface de (R) symétriques par rapport au plan normal à l'axe de centre à centre et comprenant le centre de (R). Ainsi, l'équation (18) prend en compte l'interaction des deux hémisphères de (R) (définies par $\theta_R \in [-\pi/2; \pi/2]$ et $\theta_R \in [\pi/2; 3\pi/2]$) avec la même surface projetée sur (L). En faisant la relation entre les représentations 1D (§1.2) et 3D (Figure 1a), d (m) correspond dès lors à la distance entre un point M_R de (R) et son projeté M_L sur (L) selon la direction de centre à centre, de sorte que $d = D + r_{p,L}(1 - \cos(\theta_L)) + r_{p,R}(1 - \cos(\pi - \theta_R))$ où $D = \min(d)$ (pour $\theta_R = \pi$) (Figure 1). En supposant que la distribution des charges structurales des deux particules (L) et (R) soient invariante selon (φ_L) et (φ_R) , l'équation (18) se réécrit alors plus explicitement selon

$$E_{s-s}(D) = 2\pi \int_0^\pi E_{p-p} \left(D + r_{p,L}(1 - \cos(\theta_L)) + r_{p,R}(1 - \cos(\pi - \theta_R)) \right) \cos(\theta_L) \cos(\pi - \theta_R) r_{p,R}^2 \sin \theta_R d\theta_R \quad (19)$$

avec $\cos(\theta_L) = \sqrt{1 - \left[\left(r_{p,R} / r_{p,L} \right) \sin(\theta_R) \right]^2}$. Dans l'équation (19), E_{p-p} correspond à l'énergie d'interaction électrostatique fournie par les équations (16,17). Les équations (15-19) sont un résultat majeur de ce travail, car elles permettent d'évaluer l'énergie d'interaction électrostatique en prenant en compte les effets de taille des ions et des charges structurales, du décrément diélectrique et des corrélations ion-ion, pour des particules molles sphériques. Par extension, ce formalisme est aussi applicable aux cas des homo-interactions (entre particules identiques), aux interactions impliquant des particules dures ($\rho_{\text{fix,L}} \rightarrow 0$ et/ou $\rho_{\text{fix,R}} \rightarrow 0$), et/ou sans la prise d'un ou plusieurs des effets moléculaires précités. Par la suite, pour mieux appréhender ce que signifient les valeurs numériques de E_{s-s} vis-à-vis des interactions colloïdales en général, on introduit l'expression adimensionnée $\overline{E_{s-s}} = E_{s-s} / (k_B T)$, qui est le ratio entre l'énergie d'interaction électrostatique entre particules sphériques et la quantité d'énergie $k_B T$ (J) caractérisant l'agitation thermique du milieu (représentation usuelle, cf. ex. [91]). Enfin, le formalisme de l'énergie d'interaction (équations (18,19)) peut tout à fait être adapté de façon plus générique pour inclure des contributions additionnelles dans l'expression de E_{p-p} telles que l'énergie des interactions de type Van der Waals (cf. ex. [296]).

1.5. Modèle numérique pour le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique sphère-sphère

En premier lieu, nous évaluons la distribution de potentiel électrostatique $y(X)$ à la position X entre deux interfaces molles planes semi-infinie pour différentes valeurs des paramètres caractérisant

l'électrolyte et les deux interfaces en interaction, i.e. $a_{+,-}$, $z_{+,-}$, $\gamma_{+,-}$, L_c , c_0 , $\kappa\delta_{L/R}$, $a_{\text{fix},L/R}$, $y_{c,L/R}$, $\Sigma_{c,L/R}$, $n_{0,L/R}$ et h . Pour cela, les équations. (6)-(8) et (10) sont résolus au moyen d'un algorithme développé sur la base du solveur COLSYS [224] dans le langage FORTRAN. Les valeurs numériques du potentiel et de ces dérivés à la position $X^* = \kappa x^*$ choisie arbitrairement dans l'électrolyte entre les surfaces des deux couches molles (cf. §2.4) nous permettent de déterminer la valeur de la pression disjointe en fonction de la distance de séparation des surfaces des couches molles (Eq. (16)), en vérifiant bien que pour $d \rightarrow \infty$ on a $\Pi_{\text{el}} \rightarrow 0$. En étape intermédiaire, nous avons vérifié que les résultats numériques de l'équation (16) étaient cohérents avec ceux fournis par d'autres expressions de la pression disjointe établie pour des cas plus restreints d'interaction électrostatique entre surfaces chargées [175,264] incluant également le cas des interfaces dures [39,95], où le plus souvent les effets moléculaires mentionnés précédemment sont négligés (§1.4). Ensuite, en interpolant numériquement la relation entre la pression disjointe et l'écartement (via une méthode de 'spline' [297]) pour une configuration d'interfaces molles (planes) donnée, nous calculons par intégration, l'énergie d'interaction électrostatique surfacique entre les deux éléments infinitésimaux des surfaces chargées (Eq. (17)). A partir de cette énergie surfacique (1D) et suivant la méthode SEI [90,93] (Eqs. (18,19)), nous évaluons alors l'énergie d'interaction électrostatique totale entre les deux sphères (L) et (R) (§1.4).

Nous avons comparé les résultats de l'équation (19) (méthode SEI) et ceux fournis suivant l'approximation de Derjaguin pour calculer l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules (molles) sphériques (cf. [264]),

$$E_{s-s,\text{Derj}}(D) = \frac{2\pi r_{p,L} r_{p,R}}{r_{p,L} + r_{p,R}} \int_D^\infty E_{p-p}(\Delta) d\Delta \quad (20)$$

avec D la distance entre les surfaces molles des deux particules sur l'axe de centre à centre (**Figure 1a**), et E_{p-p} définie par l'équation (17). À partir de l'équation (20), on définit également l'énergie

normalisée $\overline{E}_{s-s,\text{Derj}}(\kappa D) = E_{s-s,\text{Derj}}(\kappa D) / (k_B T)$.

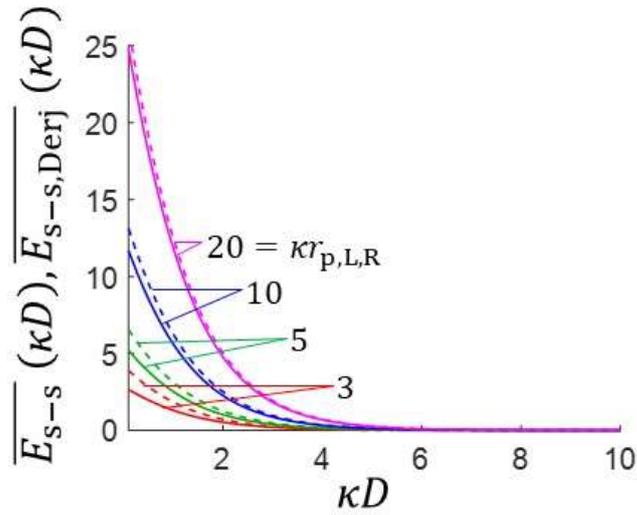


Figure 2. Énergie d'interaction électrostatique (normalisée) selon la méthode SEI (Eq. (19)) $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ (traits pleins) et selon l'approximation de Derjaguin (Eq. (20)) $\overline{E_{s-s,Derj}}(\kappa D)$ (traits tiretés), entre deux particules dures identiques, en fonction de leur distance de séparation κD et pour différentes valeurs (adimensionnelles) de rayon particulaire $\kappa r_{p,L,R}$. Les particules possèdent un potentiel de surface $\gamma_{c,L,R} = 1$ et sont en contact avec un électrolyte symétrique ($z_{+,-} = 1$), sans prise en compte des effets moléculaires. Autres paramètres du modèle : $Z_{L,R} = 1$, $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10$ mM.

La **Figure 2** montre les prédictions de l'énergie d'interaction électrostatique totale entre deux particules selon la méthode SEI (équation (19)) et selon l'approximation de Derjaguin (équation (20)), pour différents rayons particulaires. Comme attendu [90], pour $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$ les prédictions des deux modèles convergent. Puis, lorsque la valeur des rayons particulaires diminue tout en restant supérieure à la longueur de Debye κ^{-1} (cas traité dans ce travail), l'écart relatif entre les résultats des deux modèles augmente et l'approximation de Derjaguin (Eq. (20)) surestime alors l'amplitude de l'énergie d'interaction électrostatique entre les particules [90].

2. Résultats et discussion

Dans les développements suivants, nous analysons les effets moléculaires des ions et charges structurales sur la distribution de potentiel $y(r)$ et leurs conséquences sur l'énergie d'interaction électrostatique E_{s-s} , dans le cas d'homo-interactions entre particules molles sphériques, en fonction de la distance de séparation entre interfaces (molles) et des propriétés de charges des interfaces cœur/couronne. Ensuite, à partir des scénarios identifiés où les effets moléculaires génèrent une déviation significative par rapport aux prévisions du modèle classique (i.e. sans prise en compte des effets moléculaires), nous nous intéressons aux cas des hétéro-interactions en faisant varier les

dimensions des particules (rayon et/ou épaisseur de couche molle) (§2.2). Ainsi, nous mettons en évidence comment les différences de rayon de courbure influent sur les interactions électrostatiques entre particules molles sphériques, pour des paramètres de charges données. Enfin, nous précisons que les gammes de valeurs choisies pour les paramètres sans dimension décrivant les effets de taille ionique (ou stérique, $a_{+,-}^3 c_0$), le décrétement diélectrique ($\gamma_{+,-} c_0$) et les corrélations ion-ion ($L_c = \kappa \ell_c$) sont en accord avec celles définies ailleurs pour des cas d'intérêts pratiques [38,225,226]. De même, pour les propriétés structurales des particules molles considérées ($\delta_{L,R}$, $r_{p,L,R}$, $\rho_{0,L,R}$) nous nous sommes inspirés de valeurs issues de cas d'études expérimentales (Chapitre 2 et refs [73,135,175]).

2.1. Homo-interaction de particules molles

Dans cette section, nous nous intéressons aux modulations de $y(r)$ et $E_{s-s}(D)$ dues aux effets de taille des ions (§2.1.1), du décrétement diélectrique (§2.1.2), des corrélations ion-ion (§2.1.3), et de l'ensemble de ses effets avec la prise en compte des tailles des charges structurales (§2.1.4). Pour faciliter la compréhension, nous évaluons ces effets moléculaires dans le cas 'simple' d'homo-interaction de particules molles avec des rayons particulières vérifiant $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$. Les modulations de $y(r)$ par les effets moléculaires des ions et charges structurales ont été discutées exhaustivement dans les travaux de Lesniewska et al. pour des interfaces molles isolées [273,292], et notamment en ce qui concerne l'influence du potentiel (imposé) à la surface du cœur sur la distribution $y(r)$ dans la couronne. Pour simplifier l'analyse des résultats, nous nous limiterons principalement aux modulations de $y(r)$ dans la phase électrolytique séparant les deux couches molles et nous ne nous attarderons pas sur les effets des propriétés de charges des cœurs durs sur $y(r)$ à l'intérieur des couronnes de (L) et (R). Subséquemment, nous considérons le plus souvent – sauf indications contraires – une densité surfacique de charges nulle à l'interface du cœur (dur) avec la couronne (molle), i.e. $\Sigma_{c,L,R} = 0$. De surcroît, on considèrera principalement des conditions où l'épaisseur des couronnes et la dilution de l'électrolyte permettent l'établissement d'une phase de Donnan aux interfaces molles [292].

2.1.1. Effets des tailles finies des ions

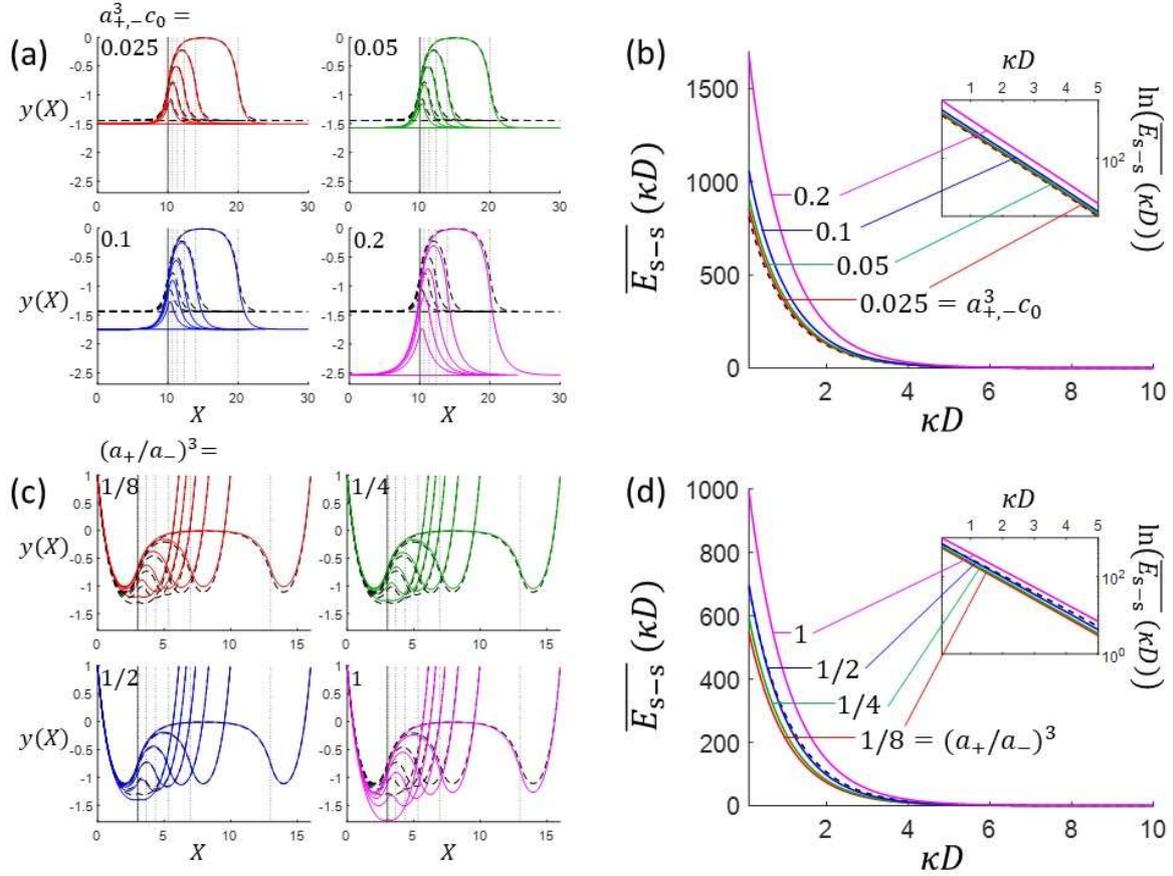


Figure 3. (a) Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et (b) énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$ entre deux particules molles identiques possédant une densité surfacique de charge du cœur $\Sigma_{c,L,R} = 0$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 10$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -2$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$), en contact avec un électrolyte symétrique ($z_{+,-} = 1$) et pour différentes tailles d'ions $a_{+,-}^3 c_0$ (identique pour les anions et cations). (c) Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et (d) énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$, entre deux particules molles identiques possédant un potentiel de surface du cœur $y_{c,L,R} = 1$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 3$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -2$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$), en contact avec un électrolyte symétrique ($z_{+,-} = 1$), pour différents ratios de tailles de cations et anions $(a_+ / a_-)^3$. Les encadrés en (b,d) représentent $\ln(\overline{E}_{s-s}(\kappa D))$ où \ln est la fonction logarithme népérien. En (a,c), $y(X)$ est exprimée pour différentes valeurs de distance de séparation κd entre interfaces molles (planes). (a,c) La position de la surface de couche molle de l'interface de gauche (L) est repérée par un trait gris plein vertical (a,c) et les positions de la surface de couche molle de l'interface de droite (R) pour différents κd sont repérées par des traits gris pointillés verticaux. (a,c) Les courbes tiretées noires se réfèrent aux prédictions de (a,c) l'équation (10) et (b,d) l'équation (19), non corrigées des effets moléculaires. (a,c) Les positions $X = \kappa h$ repérant la surface du cœur de (R) pour différents κd correspondent simplement aux dernières valeurs des courbes de $y(X)$ dans le sens des X

croissants. Autres paramètres du modèle : $Z_{L,R} = 1$, $r_{p,L,R} = 2 \text{ } \mu\text{m}$, $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} \rightarrow 0$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 10 \text{ mM}$.

La **Figure 3** présente les effets des tailles des ions ($a_+^3 c_0$, $a_-^3 c_0$) sur $y(X)$ (**Figures 3a,c**) et sur $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ (**Figures 3b,d**) en l'absence des effets stériques des charges structurales ($a_{\text{fix},L,R} \rightarrow 0$), du décrétement diélectrique ($\gamma_{+,-} \rightarrow 0$) et des corrélations ion-ion ($\ell_c \rightarrow 0$). Dans la **Figures 3a,b**, on considère le cas d'homo-interactions entre deux couches molles (homogènes) anioniques avec $\Sigma_{c,L/R} = 0$, en contact avec un électrolyte symétrique en termes de tailles et de valences des ions. Dans les conditions de la **Figure 3a**, une phase de Donnan est établie à chacune des interfaces molles, et l'on note y_D la valeur du potentiel de Donnan (adimensionné) [292]. (**Figure 3a**) Pour des ions considérés comme des charges ponctuelles ($a_{+,-} \rightarrow 0$) et pour $\kappa d \gg 1$, les deux interfaces molles sont isolées l'une de l'autre du fait de l'écrantage des charges structurales par les ions de l'électrolyte. Lorsque les deux surfaces chargées se rapprochent (κd décroissant), il apparaît un minimum de potentiel non nul à la position $X = \kappa h / 2$, en accord avec la symétrie du système. Par la suite, on note ce potentiel 'milieu' (adimensionné) y^* , défini par $y(\kappa h / 2) = y^*$ (**Figure 3a**). Ce potentiel y^* augmente (en valeur absolue) avec la diminution de la distance de séparation κd entre la surface des couches molles jusqu'à la limite $\kappa d \rightarrow 0$ où le potentiel est constant partout dans le système (en accord avec la continuité du milieu entre les deux couches molles identiques). Ensuite, pour une taille d'ions non nulle et commune aux anions et cations et $\kappa d \gg 1$, l'amplitude de la distribution de potentiel $|y(X)|$ aux interfaces molles est plus importante du fait de la diminution de l'écrantage des charges structurales par les ions de l'électrolyte. Cette diminution de l'écrantage est due à la limitation de l'accumulation des (contre-)ions à cause de leur taille et cet effet augmente avec $a_{+,-}^3 c_0$ [292] (**Figure 3a**). Pour $\kappa d \gg 1$, le choix d'une taille *commune* des anions et cations n'impacte pas la distance de décroissance de $|y(X)|$ (i.e. κ^{-1}) par rapport au cas $a_{+,-} \rightarrow 0$ [292]. Lorsque que les DCE des deux interfaces molles se recouvrent, la croissance de $|y^*|$ avec la diminution de κd est d'autant plus forte que la taille des ions est importante (**Figure 3a**), effet qui est gouverné par l'augmentation du potentiel (en valeur absolue) dans les couches molles suite à l'écrantage plus faible des charges structurales mentionné plus haut. La distance de séparation en deçà de laquelle $|y^*|$ devient non nulle pour des valeurs décroissantes de κd , reste sensiblement la même que pour le cas $a_{+,-} \rightarrow 0$.

Lorsque les deux interfaces sont isolées l'une de l'autre (pour $\kappa D \gg 1$), l'énergie d'interaction électrostatique est évidemment nulle (**Figure 3b**). Avec la diminution de la distance de séparation κD

, $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ augmente et ce à partir de $\kappa D \leq 5$ (**Figure 3b**). Par ailleurs, en accord avec les prédictions de la théorie PB classique [13], $\overline{E_{s-s}}$ évolue exponentiellement avec κD pour des valeurs relativement faibles du potentiel (cf. encadré **Figure 3b**) et/ou des distances de séparation interparticulaire suffisamment grandes. $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ étant positif, la répulsion électrostatique entre les deux particules de charge similaire augmente avec la diminution de la distance qui les séparent (κD). L'augmentation de $a_{+,-}^3 c_0$ (depuis la situation où $a_{+,-} \rightarrow 0$) accentue la croissance de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ en fonction de la diminution de κD , principalement à cause de l'augmentation correspondante du potentiel intra-couche molle. En conséquence, les valeurs décroissantes de κd à partir desquelles les DCE des deux interfaces (planes) se recouvrent (**Figure 3a**) ($\kappa d \leq 5$) correspondent directement aux valeurs décroissantes de κD à partir desquelles $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ croît exponentiellement (cf. encadré **Figure 3b**). De même, pour une distance de séparation donnée entre interfaces molles où les DCE se recouvrent, l'augmentation de $|y(x)|$ avec l'augmentation de $a_{+,-}^3 c_0$ produit une augmentation de $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$ (**Figure 3b**).

Les **Figures 3c,d** montrent l'effet de l'asymétrie des tailles des anions et cations dans le cas d'homointeraction entre deux interfaces molles possédant la même densité de charges structurales que dans les **Figures 3a,b**, mais avec une épaisseur plus fine ($\kappa \delta_{L,R} = 3$) et un potentiel positif de la surface du cœur dur des particules ($y_{c,L/R} = 1$) (**Figure 3c**). Dans ces conditions (**Figures 3c,d**) et pour $a_{+,-} \rightarrow 0$, l'amplitude du potentiel autour de la surface des couches molles est plus faible que dans la configuration de la **Figures 3a,b**, et cela vaut également pour $|y^*|$ lorsque les DCE se recouvrent. Pour une taille d'anions/cations commune non nulle, $|y(X)|$ aux interfaces couronne/solution ($X = \kappa \delta_L$ et $X = \kappa(h - \delta_R)$ pour (L) et (R) respectivement) est plus important que selon la prédiction du modèle classique ($a_{+,-} \rightarrow 0$) pour les raisons évoquées en **Figure 3a**. Cependant, lorsque la taille des contre-ions des charges structurales des couronnes (cations) diminue par rapport à la taille des co-ions (anions), le pouvoir d'écrantage de ces premiers augmente et l'amplitude de la distribution de potentiel diminue à l'intérieur des couronnes [273]. Pour $(a_+ / a_-)^3 \leq 1/2$, les prédictions de $|y(X)|$ à l'interface couronne/solution deviennent même inférieures à celles du modèle PB sans prise en compte des effets stériques des ions, indépendamment de κd , comme expliqué en [273,292]. En outre, la distance de décroissance de $|y(X)|$ à l'interface couronne/solution diminue légèrement avec la diminution de $(a_+ / a_-)^3 < 1$ [273]. De même que dans la **Figure 3a**, les modulations de $y(X)$ dues aux effets de tailles des ions sont localisées principalement dans et aux abords des couronnes. Par

ailleurs dans les conditions de la **Figure 3c**, la distribution du potentiel à proximité des surfaces cationiques des cœurs ($X \leq 1$ et $X \geq \kappa h - 1$ pour (L) et (R), respectivement) n'est affectée ni par la diminution de $a_+^3 c_0$ (avec $a_-^3 c_0$ fixe), ni par la diminution de κd .

De façon similaire à la relation entre la **Figure 3a et 3b**, les modulations de la distribution de potentiel aux interfaces couronnes/solution dues aux effets des tailles des ions (**Figure 3c**) se répercutent directement sur l'énergie d'interaction électrostatique entre particules (**Figure 3d**), en fonction de la distance de séparation entre interfaces molles. Ainsi, $\left| \overline{E_{s-s}}(\kappa D) \right|$ diminue avec l'accroissement de l'effet d'écrantage des charges structurales anioniques des deux couronnes par les cations moins volumiques que les anions (diminution de $(a_+ / a_-)^3$ avec $a_-^3 c_0$ fixe [273]). Plus encore avec la diminution du ratio de tailles contre-ions/co-ions (pour les couronnes) et pour $(a_+ / a_-)^3 < 1/2$, l'énergie d'interaction devient également inférieure à la prédiction basée sur le modèle PB non corrigé des effets stériques des ions. En complément, pour $(a_+ / a_-)^3 (< 1)$ décroissant, l'encadré dans la **Figure 3d** montre une légère augmentation de la pente des courbes présentant l'évolution de $\ln(\overline{E_{s-s}}(\kappa D))$ en fonctions de κD . Cette évolution indique que la portée de l'interaction électrostatique entre les deux interfaces molles – liée à l'épaisseur de la double couche électrique dans le milieu – diminue légèrement avec le ratio $(a_+ / a_-)^3 (< 1)$ du fait de l'augmentation de l'écrantage du potentiel aux interfaces couronne/solution. Ce résultat est en accord avec les développements récents de Lesniewska et al. [273,292] qui ont établi l'expression analytique de la longueur de Debye tenant compte de l'effet d'asymétrie des tailles des anions et cations, longueur qui est alors inférieure à κ^{-1} .

En résumé de cette partie, la **Figure 3** montre explicitement que les effets stériques des ions sur la distribution de potentiels aux abords des interfaces couronne/solution se répercutent sur l'amplitude et la portée de l'interaction électrostatique interparticulaire. Ainsi, la prise en compte des effets de tailles des contre/co-ions des couches polyélectrolytes sur la distribution de potentiel produit des déviations significatives par rapport au modèle PB classique, lequel modèle peut générer une sous-estimation ou une surestimation de l'amplitude de l'énergie d'interaction électrostatique entre particules molles selon la composition/nature de l'électrolyte.

2.1.2. Effet du décrément diélectrique

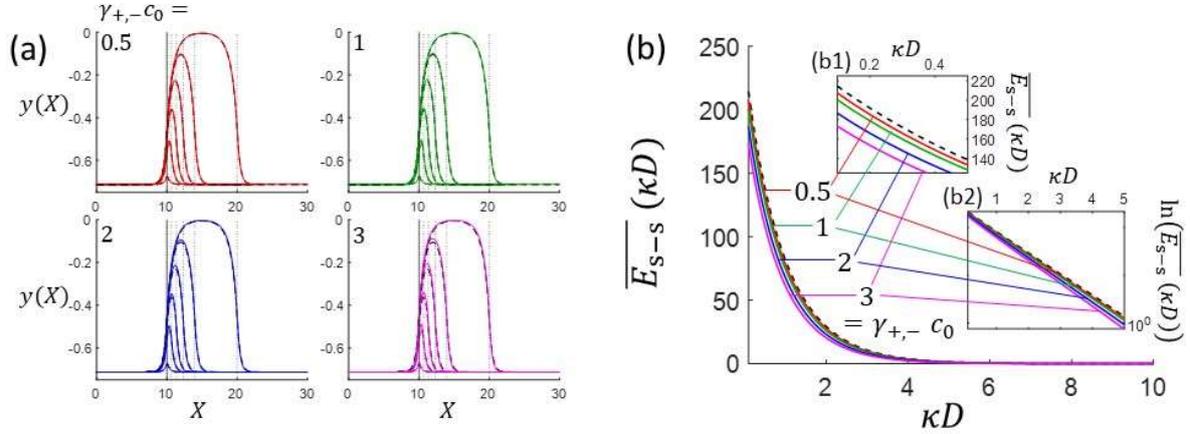


Figure 4. (a) Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et (b) énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$, entre deux particules molles identiques possédant par une densité surfacique de charge du cœur $\Sigma_{c,L,R} = 0$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 10$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -2$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$), en contact avec un électrolyte asymétrique ($z_+ = 3$, $z_- = 1$), pour différentes valeurs de coefficient de décrément diélectrique $\gamma_{+,-} c_0$ (identique pour les anions et cations). . En (a), $y(X)$ est exprimée pour différentes valeurs de distance de séparation κd entre interfaces molles (planes). (a) La position de la surface de couche molle de l'interface de gauche (L) est repérée par un trait gris plein vertical (a) et les positions de la surface de couche molle de l'interface de droite (R) pour différents κd sont repérées par des traits gris pointillés verticaux. (a) Les courbes tiretées noires se réfèrent aux prédictions de (a) l'équation (10) et (b) l'équation (19), non corrigées des effets moléculaires. (a) Les positions $X = \kappa h$ repérant la surface du cœur de (R) pour différents κd correspondent simplement aux dernières valeurs des courbes de $y(X)$ dans le sens des X croissants. L'encadré (b1) montre une vue élargie sur la variation de $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$ pour différents $\gamma_{+,-} c_0$ et pour des distances de séparation très faibles. L'encadré (b2) représente $\ln(\overline{E}_{s-s}(\kappa D))$ (où \ln est la fonction logarithme népérien). Autres paramètres du modèle : $Z_{L,R} = 1$, $r_{p,L,R} = 2 \text{ } \mu\text{m}$, $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $L_c \rightarrow 0$, $I = 200 \text{ mM}$.

La Figure 4 montre la distribution de potentiel $y(X)$ et l'énergie d'interaction électrostatique associée $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$ entre particules molles, en fonction de leur distance de séparation et pour différente valeur du coefficient de décrément diélectrique $\gamma_{+,-} c_0$, sans prendre en compte les effets stériques des charges ($a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$) et les effets des corrélations ion-ion ($L_c \rightarrow 0$). La Figure 4 représente le cas de deux cœurs durs avec chacun une densité surfacique de charge nulle ($\Sigma_{c,L,R} = 0$), recouverts d'une couronne anionique, dans les conditions d'établissement d'une phase de Donnan [292]. On considère également un électrolyte asymétrique dense ($I = 200 \text{ mM}$) où la valence des cations ($z_+ = 3$) est supérieure à celle des anions ($z_- = 1$): ces conditions correspondent à des

effets du décrément diélectrique significatifs [39]. Dans le cas d'interfaces isolées ($\kappa D \gg 1$), prenant pour référence la situation $\gamma_{+,-}c_0 \rightarrow 0$, le décrément diélectrique ($\gamma_{+,-}c_0 > 0$) affecte $y(X)$ principalement au voisinage des interfaces couronne/solution en accentuant la variation spatiale du potentiel depuis sa valeur dans la couche molle (y_D) jusqu'à sa valeur en solution (**Figure 4a**). En conséquence, par rapport au modèle classique, la distance de séparation à partir de laquelle les DCE des deux interfaces molles se recouvrent ($|y^*| > 0$ pour κd décroissant) est (légèrement) plus faible avec la prise en compte du décrément diélectrique et cette tendance est d'autant plus grande que $\gamma_{+,-}c_0$ augmente. Conjointement, avec l'augmentation de $\gamma_{+,-}c_0$ on observe une 'translation' des valeurs de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ vers des κD plus faibles. En complément, l'encadré dans la **Figure 4b** montre une augmentation de la pente des courbes présentant l'évolution de $\ln(\overline{E_{s-s}}(\kappa D))$ en fonction de κD . Ainsi, l'augmentation de l'effet du décrément diélectrique diminue la portée d'interaction électrostatique entre les interfaces molles. Cette conclusion est en accord avec la décroissance de la permittivité diélectrique à l'interface cœur/couronne pour des valeurs croissantes de $\gamma_{+,-}c_0$ [35].

2.1.3. Effet des corrélations ion-ion

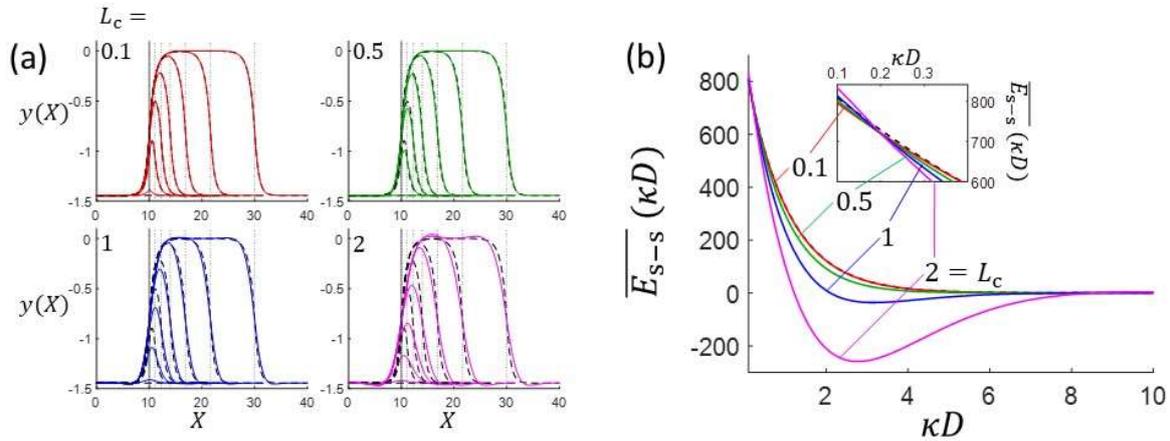


Figure 5. (a) Distribution de potentiel électrostatique 1D (adimensionnée) $y(X)$ et (b) énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$, entre deux particules molles identiques possédant par une densité surfacique de charge du cœur $\Sigma_{c,L,R} = 0$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 10$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -2$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$), en contact avec un électrolyte symétrique ($z_{+,-} = 1$), pour différentes longueurs de corrélation L_c . En (a), $y(X)$ est exprimée pour différentes valeurs de distance de séparation κd entre interfaces molles (planes). (a) La position de la surface de couche molle de l'interface de gauche (L) est repérée par un trait gris plein vertical (a) et les positions de la surface de couche molle de l'interface de droite (R) pour différents κd sont repérées par des traits gris pointillés verticaux. (a) Les courbes tiretées noir se réfèrent aux prédictions de (a) l'équation (10) et (b) l'équation (19), non

modifiées pour les effets moléculaires. **(a)** Les positions $X = \kappa h$ repérant la surface du cœur de (R) pour différents κd correspondent simplement aux dernières des courbes de $y(X)$ dans le sens des X croissants. L'encadré en **(b)** montre une vue élargie sur la variation de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ pour différents L_c et pour des distances de séparation très faibles. Autres paramètres du modèle : $Z_{L,R} = 1$, $r_{p,L,R} = 2 \mu\text{m}$, $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$, $\gamma_{+,-} c_0 \rightarrow 0$, $I = 10 \text{ mM}$.

La **Figure 5** montre les effets des corrélations ion-ion sur $y(X)$ et sur $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ en négligeant les effets stériques des ions et charges structurales ($a_{\text{fix}}^3 c_{\text{fix},0} \rightarrow 0$, $a_{+,-}^3 c_0 \rightarrow 0$) et du décrément diélectrique ($\gamma_{+,-} \rightarrow 0$) dans la même configuration d'interfaces molles que dans la **Figure 3 (Figure 5a)**. Dans la situation où les deux interfaces molles (symétriques par rapport à $\kappa h / 2$) sont isolées l'une de l'autre, on constate que les corrélations ion-ion affectent la distribution de potentiel principalement aux environs de la surface des couches molles, en générant des pseudo-oscillations du potentiel [273] (**Figure 5a**). Pour $L_c \neq 0$ et pour $\kappa d \gg 1$, $y(X)$ passe par des extrema de part et d'autre de la position correspond à la surface des couches molles (i.e. $X = \kappa \delta_L$ et $X = \kappa(h - \delta_R)$ pour (L) et (R) respectivement), avec un pic de valeur négative dans les couches polyélectrolytes anioniques ($n_{0,L,R} = -2$), et un pic positif dans l'électrolyte : il y a donc inversion de signe du potentiel (**Figure 5a**). La présence de ces extrema de potentiel aux abords de chacune des interfaces couronne/solution s'accompagne d'un élargissement du domaine spatial dans lequel $y(X)$ varie de y_D dans la couche polyélectrolyte jusqu'à sa valeur dans l'électrolyte. Ces modulations de $y(X)$ deviennent plus significatives avec l'augmentation de L_c , et la distance de variation du potentiel à l'extérieur des couches molles (concomitante à l'apparition des extrema) dépasse (largement) κ^{-1} dans les conditions adoptées. En conséquence, la valeur de κd à partir de laquelle les DCE se recouvrent devient (beaucoup) plus grande que selon les prédictions du modèle classique, et celles dans les cas des **Figure 3 et 4** où la distance de variation de $y(X)$ à l'extérieur des couronnes n'excède pas κ^{-1} (ex. recouvrement des DCE à partir de κd de l'ordre de 10 pour $L_c = 2$) (**Figure 5a**). Pour des valeurs 'intermédiaires' de κd où les DCE se recouvrent, les deux extrema de $y(X)$ identifiées pour $\kappa d \gg 1$ disparaissent au profit d'un seul extremum local positif localise en $\kappa h / 2$ et ayant pour valeur positive y^* , ce qui ne peut être prédit par modèle PB classique. Enfin, pour des distances de séparation plus faibles ($\kappa d < 5$), la tendance s'inverse (i.e. y^* devient négatif) et dès lors $|y^*|$ augmente pour des κd décroissants avec la prise en compte des corrélations ioniques.

La **Figure 5b** met en évidence que pour des distances de séparations intermédiaires entre les deux interfaces ($1 < \kappa D < 8$), l'effet des corrélations ion-ion génère une diminution de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ et même,

pour $L_c \geq 1$, provoque l'apparition d'un minimum négatif de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$. Cette inversion du signe de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ signifie que les corrélations ion-ion engendrent une attraction électrostatique entre deux particules (molles) de charges identiques, pour une distance de séparation $\kappa D > 1$. À l'inverse, pour $\kappa D \ll 1$, $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ augmente avec L_c à κD donné et $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ croît plus fortement (pour κD décroissant) par rapport à la prédiction du modèle PB sans prise en compte des corrélations ion-ion (cf. inset **Figure 5b**). Par ailleurs, l'amplitude de l'énergie d'interaction électrostatique (attractive) et la portée de cette interaction augmentent avec L_c . Ainsi, la corrélation ion-ion, pertinente à l'échelle moléculaire, induit une corrélation attractive à l'échelle particulaire.

Les corrélations ion-ion génèrent un 'surécranage' [16] des charges structurales à la surface des couches molles, ce qui correspond à une sur-représentation de la proportion de contre-ions et une sous-représentation de co-ions dans cet espace par rapport aux prédictions du modèle PB sans prise en compte de cet effet moléculaire (**Figure 5a**). Pour (L) et (R) et $\kappa d \gg 1$, la 'strate' de contre-ions ainsi formée à l'interface couronne/solution engendre à son tour un (sur)écranage de la part des co-ions (etc). Ainsi, les corrélations ion-ion entraînent une 'stratification' des contre-ions et co-ions aux abords des interfaces entre les couches polyélectrolytes et le milieu électrolytique, ce qui se traduit par des extrema locaux de $y(X)$ [273]. Pour une distance de séparation intermédiaire ($1 < \kappa d < 8$), une strate de co-ions des charges structurales (anions) des deux couches polyélectrolytes se forme entre les deux interfaces (autour de la position $\kappa h / 2$), 'encadrée' par les strates de contre-ions formées aux interfaces couronne/solution. En conséquence (**Figure 5b**), pour les deux particules molles les interactions électrostatiques attractives entre ces strates consécutives d'ions de signes opposés (pour $L_c \geq 1$) sont en mesure de surmonter l'interaction électrostatique répulsive entre les deux macros-surfaces chargées [284]. En revanche, lorsque la distance de séparation devient de plus en plus faible, les ions ont alors de moins en moins d'espace pour s'organiser en strates de polarités opposées et l'attraction électrostatique correspondante diminue alors (**Figure 5b**). Pour $\kappa D \leq 3$ et κD décroissant, $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ augmente alors vers des valeurs plus positives (répulsions) avec la diminution de l'attraction 'locale' entre strates de contre-/co-ions (ex. pour $L_c = 2$, $\overline{E_{s-s}}(\kappa D) \geq 0$ pour $\kappa D < 1$). Par ailleurs, pour $L_c > 0$ et $\kappa D \ll 1$ la répulsion électrostatique entre particules devient même supérieure à la prédiction du modèle sans prise en compte des corrélations ion-ion ($L_c = 0$). Dans cette situation extrême, la surreprésentation de contre-ions (et la sous-représentation de co-ions) aux deux interfaces couronne/solution amplifie la répulsion électrostatique entre particules molles de charge similaires.

En conclusion intermédiaire, la **Figure 5** montre que l'interaction électrostatique entre les deux particules de charge similaire peut être dominée par la contribution des interactions (attractives) entre les ions de l'électrolyte, qui s'étend au-delà de la portée classique des DCE (κ^{-1}).

2.1.4. Effets moléculaires combinés

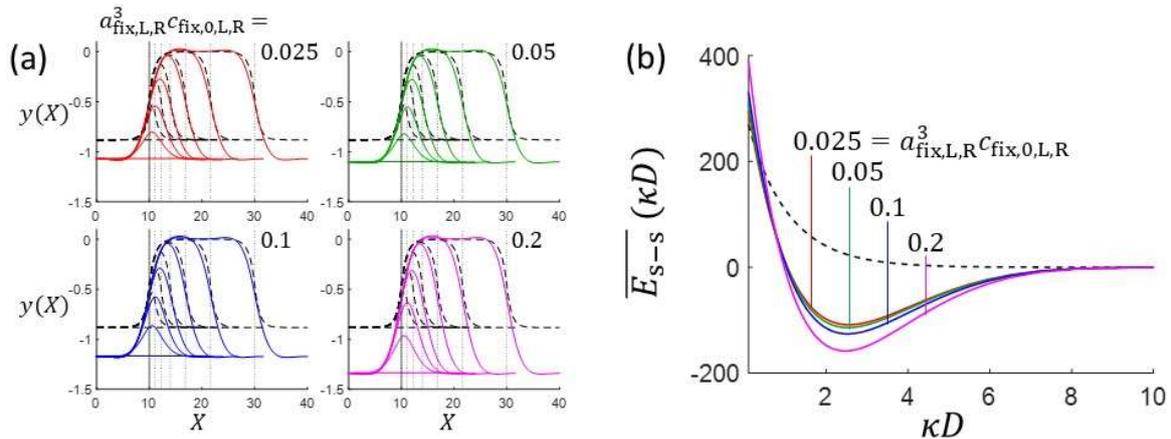


Figure 6. (a) Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et (b) énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$, entre deux particules molles identiques possédant par une densité surfacique de charge du cœur $\Sigma_{c,L,R} = 0$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 10$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -1$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$) et pour différentes tailles de charges structurales $a_{\text{fix,L,R}}^3 c_{\text{fix,0,L,R}}$. L'électrolyte en contact avec les deux surfaces est caractérisé par une valence des ions $z_{+,-} = 1$, une taille d'ion $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$, un coefficient de décrément diélectrique $\gamma_{+,-} c_0 = 3$ et une longueur de corrélation $L_c = 2$. En (a), $y(X)$ est exprimée pour différentes valeurs de distance de séparation κd entre interfaces molles (planes). (a) La position de la surface de couche molle de l'interface de gauche (L) est repérée par un trait gris plein vertical (a) et les positions de la surface de couche molle de l'interface de droite (R) pour différents κd sont repérées par des traits gris pointillés verticaux. (a) Les courbes tiretées noires se réfèrent aux prédictions de (a) l'équation (10) et (b) l'équation (19), non corrigées des effets moléculaires. (a) Les positions $X = \kappa h$ repérant la surface du cœur de (R) pour différents κd correspondent simplement aux dernières des courbes de $y(X)$ dans le sens des X croissants. L'encadré en (b) montre une vue élargie sur la variation de $\overline{E}_{s-s}(\kappa D)$ pour différents L_c et pour des distances de séparation entre particules κD très faibles. Autres paramètres du modèle : $Z_{L,R} = 1$, $r_{p,L,R} = 2 \mu\text{m}$, $I = 200 \text{ mM}$.

La **Figure 6** combine l'ensemble des contributions des effets moléculaires présentés précédemment, avec la prise en compte supplémentaire des effets stériques des charges structurales, pour le cas d'homo-interaction entre deux particules couvertes chacune d'une couche polyélectrolyte anionique (identique). Tout d'abord, pour des charges structurales ponctuelles ($a_{\text{fix,L,R}} \rightarrow 0$) (**Figure 6a**), l'effet de la taille des ions diminue l'écrantage de $y(X)$ dans les couches polyélectrolyte, et l'effet

des corrélations ion-ion génère des extrema locaux du potentiel autour des interfaces couronne/solution – avec une inversion de signe de $y(X)$ dans l'électrolyte. Dans la **Figure 6b**, l'effet important des corrélations ion-ion résulte également dans l'apparition d'une énergie d'interaction d'abord attractive puis répulsive dans le sens du rapprochement entre les deux particules (cf. **Figure 5**). L'augmentation de la taille des charges structurales, $a_{\text{fix,L,R}}^3 c_{\text{fix,0,L,R}}$, diminue in fine leur écrantage – i.e. cela conduit à une augmentation de $|y(X)|$ – en raison de la limitation résultante de l'accumulation des (contre-)ions dans les couches molles. Cet effet se superpose (et est qualitativement similaire) à celui associé à la taille des ions $a_{+,-}^3 c_0$ [273,292]. A κD donné, l'augmentation de $a_{\text{fix,L,R}}^3 c_{\text{fix,0,L,R}}$ entraîne ainsi une augmentation de $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$ que l'interaction électrostatique soit attractive ou négative. La **Figure 6** confirme que la magnitude de l'énergie d'interaction – quel que soit le signe de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ – augmente avec celle du potentiel aux abords et dans l'électrolyte entre les interfaces couronne/solution.

2.2. Hétéro-interaction de particules molles

Dans cette section, nous analysons comment les différences de charge et de dimensions entre deux particules molles influent sur leur énergie d'interaction électrostatique. Nous considérons ici des propriétés des ions de l'électrolyte et des distributions des charges structurales pour lesquelles le modèle PB dévie significativement des prédictions classiques (prédictions sans prise en compte des effets moléculaires) : la situation où les effets de corrélations ion-ion génèrent une attraction électrostatique entre particules de charges (périphériques) similaires. Nous présentons d'abord l'impact de la différence de densité de charges structurales entre particules sur leur interaction pour le cas de particules zwitterioniques. Puis, nous nous intéressons aux effets des courbures (différentes) des deux particules sur leur interaction électrostatique.

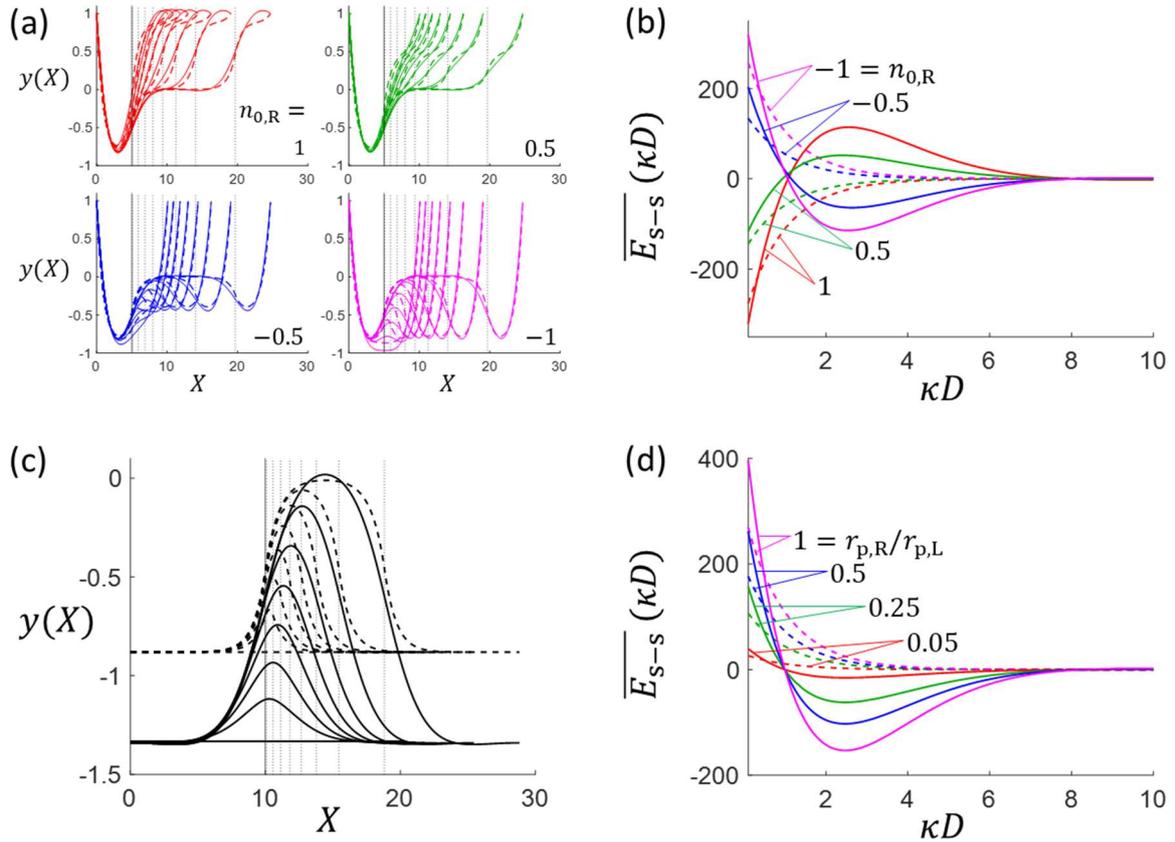


Figure 7. **(a)** Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et **(b)** énergie d'interaction électrostatique (adimensionnée) $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ entre deux particules molles (L) et (R) de rayon $r_{p,L,R} = 2 \mu\text{m}$, avec un potentiel de surface du cœur $y_{c,L,R} = 1$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 5$, avec pour (L) une densité homogène ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$) de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L} = -1$ et pour (R) différentes valeurs de $n_{0,R}$. On considère une taille des charges fixes $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} = 0.05$. Les deux particules molles sont dans un électrolyte monovalent ($z_{+,-} = 1$) caractérisé par une taille des cations $a_+^3 c_0 = 0.025$, une taille des anions $a_-^3 c_0 = 0.2$, un coefficient de décrément diélectrique des anions/cations $\gamma_{+,-} c_0 = 1$, une longueur de corrélation ionique $L_c = 2$ et une force ionique $I = 100 \text{ mM}$. **(c)** Distribution de potentiel (adimensionnée) $y(X)$ et **(d)** énergie d'interaction électrostatique $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ et **(b)** $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ entre deux particules molles possédant une densité surfacique de charge du cœur $\Sigma_{c,L,R} = 0$, une couche molle d'épaisseur $\kappa\delta_{L,R} = 10$ avec une densité homogène de charges structurales (adimensionnée) $n_{0,L,R} = -1$ ($\alpha_{L,R} / \delta_{L,R} \rightarrow 0$) et pour différents ratios de valeurs de rayons particulières $r_{p,R} / r_{p,L}$ avec $r_{p,L} = 2 \mu\text{m}$. On considère une taille des charges fixes $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} = 0.2$. L'électrolyte en contact avec les deux surfaces est caractérisé par $I = 200 \text{ mM}$, $z_{+,-} = 1$, $a_{+,-}^3 c_0 = 0.2$, $\gamma_{+,-} c_0 = 3$ et $L_c = 2$. En **(a,c)**, $y(X)$ est exprimée pour différentes valeurs de distance de séparation κd entre interfaces molles (planes). **(a,c)** La position de la surface de couche molle de l'interface de gauche (L) est repérée par un trait gris plein vertical **(a,c)** et les positions de la surface de couche molle de l'interface de droite (R) pour différents κd sont repérées par des traits gris pointillés verticaux. **(a,c)** Les courbes tiretées noires se réfèrent aux prédictions de **(a,c)** l'équation (10) et **(b,d)** l'équation (19), non corrigées des effets moléculaires. **(a,c)** Les positions $X = \kappa h$ repérant la surface du cœur de (R) pour différents κd correspondent

simplement aux dernières valeurs des courbes de $y(X)$ dans le sens des X croissants. Autres paramètres du modèle : $Z_{LR} = 1$, $r_{p,L,R} = 2 \text{ } \mu\text{m}$.

Les **Figures 7a,b** mettent en évidence l'importance de la charge d'une couche molle fine vis-à-vis des effets moléculaires liés aux ions et charges structurales, dans l'interaction électrostatique entre deux particules (L) et (R) de même dimension ($r_{p,L} = r_{p,R}$ et $\delta_{p,L} = \delta_{p,R}$) et présentant le même potentiel de surface du cœur. Dans la configuration des **Figures 7a,b**, les particules molles (L) et (R) possèdent un potentiel de surface du cœur $y_{c,L,R} = 1$, et une couche molle fine ($\kappa\delta_{p,L,R} = 5$) caractérisée par une densité (adimensionnée) de charges structurales positives $n_{0,L} = -1$ et par différentes valeurs de $n_{0,R}$. On considère l'ensemble des effets moléculaires précédemment présentés, notamment des tailles de cations et d'anions asymétriques avec $a_+^3 c_0 = 0.2$ et $(a_+ / a_-)^3 = 1/8$. Pour $\kappa d \gg 1$, $y(X)$ entre les interfaces molles est similaire au cas décrit en **Figure 6a**, i.e. avec la présence d'extrema locaux du potentiel générés par le surécrantage des charges structurales des couches molles. Pour les interfaces molles (L) et (R), conjointement avec l'effet des corrélations ion-ion, le volume plus important des anions (par rapport aux cations) induit un écrantage plus faible du potentiel aux abords de la surface du cœur, indépendamment de κd (**Figure 7a**). Pour des densités de charges structurales (adimensionnées) importantes ($|n_{0,L,R}| = 1$), les effets moléculaires (principalement les effets des corrélations ion-ion) génèrent un extremum de potentiel (par rapport au modèle classique) d'amplitude supérieure à $|y_{c,L,R}| = 1$ dans la couche molle fine. Puis, aux abords de l'interface couche/solution, pour $n_{0,L,R} = -1$ on retrouve un profil de distribution du potentiel similaire à celui décrit dans la **Figure 6a**. Pour $n_{0,R} = 1$ et $\kappa d \leq 5$ (recouvrement des DCE), $y(X)$ augmente de façon monotone de sa valeur maximale négative dans la couche molle (L) jusqu'à sa valeur maximale positive dans la couche molle de (R), et cette variation spatiale s'accroît avec la diminution de κd . Par ailleurs pour $|n_{0,L,R}| = 1$, $y(X)$ à proximité de la surface des deux cœurs durs n'est pas altéré par la diminution de κd . Pour $n_{0,R} = -0.5$ (**Figure 7a**), le surécrantage de la surface cationique du cœur participe à diminuer l'écrantage des charges structurales anioniques de la couronne, ce qui augmente $|y(X)|$ à l'interface couronne/solution, par rapport aux prédictions du modèle classique (**Figure 7a**). A l'inverse, pour $n_{0,R} = 0.5$, le surécrantage de la surface cationique du cœur accentue l'écrantage des charges structurales cationique de la couronne, ce qui diminue $|y(X)|$ à l'interface couronne/solution (**Figure 7a**). Ainsi, pour des densités de charges structurales adimensionnées faibles ($|n_{0,L,R}| = 0.5$) et

pour une couche molle fine ($\kappa\delta_{p,L,R} = 5$), l'influence de la surface chargée du cœur sur la DCE devient plus significative avec la prise en compte des effets moléculaires.

De même que pour les **Figures 5 et 6**, la prédominance des effets de corrélations ion-ion induit une inversion du signe de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ pour des valeurs de κD intermédiaires (**Figure 7b**). Pour $n_{0,L} = -1$ et $n_{0,R} = -1$ (et $y_{c,L,R} = 1$, **Figure 7b**), $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ est similaire au cas de la **Figure 6b**. Pour $n_{0,L} = -1$ et $n_{0,R} = 1$, $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ est (quasiment) symétrique par rapport à l'axe des abscisses. La diminution (en valeur absolue) de la densité de charges structurales de la particule (R) (de $|n_{0,R}| = 1$ à $|n_{0,R}| = 0.5$) entraîne une diminution de $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$ alors que la valeur de κD pour laquelle $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ change de signe reste inchangée (oscillations déterminées par la valeur de L_c , cf. **Figure 5**). Cependant, pour $n_{0,R} = 0.5$, $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$ est plus faible que pour $n_{0,R} = -0.5$. Plus encore, pour $\kappa D < 1$ et $n_{0,R} = 0.5$, $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$ devient même significativement inférieure à la prédiction du modèle classique pour (en valeur absolue, **Figure 7b**). Cette 'asymétrie' entre le cas $n_{0,R} = 0.5$ et $n_{0,R} = -0.5$ (qui n'apparaît pas entre les cas $n_{0,R} = 1$ et $n_{0,R} = -1$), provient de l'influence de la charge de surface du cœur (R), qui est accentuée par la prise en compte des effets moléculaires. Par ailleurs, la **Figure 7b** montre que les corrélations ioniques peuvent générer des répulsions entre particules dont les charges structurales 'périphériques' sont de signes opposés.

Les **Figure 7c,d** montrent l'effet du ratio des rayons particulaires ($r_{p,R} / r_{p,L}$) sur l'interaction électrostatique entre deux particules (L) et (R) possédant la même épaisseur de couche molle et une densité de charges structurales équivalente (définie par les équations (1) et (2), respectivement). Dans le cas d'homo-interaction (pour $r_{p,L} / r_{p,R} = 1$), $y(X)$ et $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ sont similaires à la situation décrite en **Figure 6** pour $a_{\text{fix},L,R}^3 c_{\text{fix},0,L,R} = 0.2$ (courbes roses, **Figures 7c,d**). Ensuite, les différentes valeurs de ratios $r_{p,R} / r_{p,L}$ choisies vérifient toujours la condition $\kappa r_{p,L,R} \gg 1$ (**Figures 7c,d**). En conséquence, la distribution de potentiel entre les particules molles n'est pas affectée par les variations de valeurs de $r_{p,R} / r_{p,L}$ (**Figure 7a**), et celle-ci reste similaire à celle présentée dans le cas d'homo-interaction (cf. **Figure 6a**). La **Figure 7d** montre l'évolution de l'énergie totale d'interaction $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ entre une particule molle sphérique (L) de rayon fixe $r_{p,L} \gg \kappa^{-1}$ et une particule sphérique molle (R) de rayon $r_{p,R} \leq r_{p,L}$ (avec $\kappa r_{p,R} \gg 1$), en fonction de κD la distance de séparation selon l'axe centre à centre (**Figure 1a**). La diminution de $r_{p,R} / r_{p,L}$ entraîne une diminution de $|\overline{E_{s-s}}(\kappa D)|$, mais ne modifie pas les valeurs de κD correspondant au minima d'énergie (négative) et à une inversion de signe de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$

. La diminution de $\overline{E_{s-s}}(\kappa D)$ avec $r_{p,R} / r_{p,L}$ (pour $r_{p,L}$ fixe) résulte simplement de la diminution de l'aire des surfaces effectives participant à l'interaction électrostatique entre particules, i.e. l'ensemble de l'aire de (R) et l'aire de la surface projetée sur (L) (Eqs. (18,19)).

3. Conclusions

Dans ce travail, nous étudions les homo- et hétéro- interactions entre particules molles en se basant sur la théorie Poisson-Boltzmann corrigée pour prendre en compte des effets stériques des ions et des charges structurales, des effets de décrétement diélectrique et de corrélation ion-ion. Cette théorie corrigée étend le formalisme de Lesniewska et al. [273] précédemment établi pour des interfaces molles isolées (non-interagissante). En combinant cette théorie PB étendue et la méthode SEI [92], nous avons développé une méthode permettant d'évaluer l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules molles sphériques avec des dimensions et des propriétés de charges identiques ou distinctes (cas des homo- et hétéro-interactions, respectivement).

La modulation de la distribution de potentiel au voisinage des interfaces couronne/solution suite aux effets moléculaires liés à la taille des ions se répercute directement sur l'énergie d'interaction électrostatique. Les effets des tailles des ions de l'électrolyte peuvent générer une énergie d'interaction inférieure ou supérieure par rapport à la prédiction du modèle PB classique, en fonction du pouvoir d'écrantage des contre-ions des charges structurales des couronnes des particules molles. De façon similaire, l'effet stérique des charges structurales contribue à réduire l'écrantage des charges structurales et à augmenter l'énergie d'interaction. La diminution de la permittivité diélectrique du milieu due à l'accumulation des ions aux interfaces molles des deux particules réduit la portée de l'interaction électrostatique. Enfin, les effets des corrélations ion-ion peuvent dominer l'interaction électrostatique entre interfaces chargées et générer une attraction entre particules portant des charges de même signe.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux effets d'asymétrie de la densité de charges structurales et des tailles des particules molles en interaction. En considérant des couches molles fines, les tailles différenciées des anions et cations et les effets des corrélations ion-ion accentue le rôle de la charge de surface du cœur sur la DCE de particules zwitterioniques. En complément, ces simulations montrent que les effets des corrélations peuvent également induire une attraction entre particules de charges périphériques opposées. Concernant l'effet des tailles des particules, en partant d'une situation d'homo-interaction, la diminution du rayon d'une des particules molles (dans la limite $r_{p,L,R} \gg \kappa^{-1}$) entraîne seulement une diminution de l'amplitude de l'interaction électrostatique. Dans un futur proche, les effets des rayons particuliers sur l'interaction électrostatique seront développés plus en détails, et ce notamment pour le cas des nano-colloïdes. En première approche, la méthode SEI, qui

s'appuie sur une formulation PB unidimensionnelle du potentiel (dépendance radiale), peut aussi être appliquée au cas de particules dont le rayon est de l'ordre de la longueur de la DCE (κ^{-1}) voire inférieur, puisque l'on considère uniquement la composante normale aux surfaces particulières des interactions [92,93]. Cependant, pour des particules de taille nanométriques, la distribution du potentiel ne peut plus être approximée à l'aide d'un modèle équivalent d'interaction entre surfaces planes. Ainsi, rigoureusement, il faudra redévelopper la formulation de PB pour le potentiel et l'énergie d'interaction qui en dépend, avec l'inclusion des effets moléculaires, afin de prendre en compte la dépendance angulaire (en plus de la dépendance radiale) de la distribution de potentiel aux abords des nanoparticules sphériques (système bidimensionnel) en interaction (recouvrement significatif de leur DCE respective). Ces développements seront certes très lourds d'un point de vue calculatoire, mais ils permettront peut-être d'affiner la représentation de l'interaction électrostatique entre particules molles sur laquelle se base le formalisme de la méthode SEI [90].

Les résultats ci-dessus peuvent encore être étoffés à partir de l'analyse d'autres scénarios basés sur le formalisme développé (et du code numérique, très flexible/adaptable, qui a été élaboré) dans ce travail, avant qu'il ne soit proposé pour publication. Nous prévoyons, par exemple, d'explorer comment l'hétérogénéité radiale de distribution des charges structurales de particules molles peut influencer les homo-/hétéro- interactions. Enfin, en accord avec les modèles classiques [12,95] et pour faciliter les développements, nous restons ici dans ce chapitre dans le cadre théorique où les propriétés électrostatiques d'un élément de surface sont moyennées sur toute la superficie de la particule (surfaces considérées homogènes selon les directions latitudinale et longitudinale). Pour rendre compte de la complexité de l'interface d'objets colloïdaux réels, il sera possible dans le modèle PB de discrétiser les propriétés d'une surface chargée pour rendre compte des effets de rugosité [93,96] et/ou d'hétérogénéité de la distribution des charges structurales selon la latitude et/ou la longitude de la surface [289,298]. Au vu des développements préliminaires présentés ici, nous pouvons déjà conclure qu'à l'aide du modèle PB modifié avec l'inclusion d'effets moléculaires liés aux charges, nous pouvons retrouver – au moins qualitativement – les prédictions d'autres modèles numériques 'plus sophistiqués' utilisés pour évaluer les interactions électrostatiques [26,283–287]. Par la variété des effets qu'il permet d'étudier et sa facilité de mise-en-œuvre, ce nouveau formalisme constitue un apport vis-à-vis d'outils analytiques existant et peut même contribuer à améliorer ces méthodes pour affiner notre compréhension des interactions électrostatiques colloïdales, par exemple, en utilisant le modèle PB modifié [273] et une méthode basée sur la DFT [291]. Par ailleurs, l'approche SEI nous permet d'incorporer de façon 'triviale' la contribution d'interactions colloïdales autres qu'électrostatiques (ex. Van der Waals, hydratation) [12,95] pour proposer une analyse élargie des interactions entre particules molles [175].

Glossaire des symboles.

Symboles latins

a_+ , a_- , $a_{\text{fix,L}}$, $a_{\text{fix,R}}$ rayons effectifs des cations, anions et charges structurales de la particule (L) et (R) respectivement (m)

$c_+(r)$, $c_-(r)$ densités numériques des cations et anions à la position r (m^{-3}) définie par $c_+^\infty = c_0 z_-$ et $c_-^\infty = c_0 z_+$

$c_{\text{fix,L}}(r)$, $c_{\text{fix,R}}(r)$ densités numériques des charges structurales des particules (L) et (R) à la position (m^{-3}), définies par $c_{\text{fix,L}}(r) = |\rho_{0,L}| f_L(r) / Z_L e$ et $c_{\text{fix,R}}(r) = |\rho_{0,R}| f_R(r) / Z_R e$

$c_{\text{fix,0,L}}$ et $c_{\text{fix,0,R}}$ (m^{-3}), définies par $c_{\text{fix,0,L}} = c_{\text{fix,L}}(r = r_{\text{c,L}})$ et $c_{\text{fix,0,R}} = c_{\text{fix,R}}(r = r_{\text{c,L}} + h)$

d distance entre les surfaces des couches molles de (L) et (R) dans la représentation 1D (m)

D distance entre les surfaces des couches molles des particules sphériques (L) et (R) selon l'axe de centre à centre représentation 1D (m)

h distance entre les surfaces dures de (L) et (R) dans la représentation 1D (m)

I force ionique de la solution (mol m^{-3})

$n_{0,L}$, $n_{0,R}$ densités adimensionnées des charges structurales des particules (L) et (R), respectivement

$n_+(r)$, $n_-(r)$ densités adimensionnées des cations et anions à la position r , respectivement

r coordonnée radiale (m)

$r_{\text{c,L}}$, $r_{\text{c,R}}$ rayon des cœurs durs des particules (L) et (R) radius (m)

$r_{\text{p,L}}$, $r_{\text{p,R}}$ rayon des particules molles (L) et (R) (m), avec $r_{\text{p,L}} = r_{\text{c,L}} + \delta_L$ et $r_{\text{p,R}} = r_{\text{c,R}} + \delta_R$

X variable spatiale adimensionnée définie par $X = \kappa(r - r_{\text{c,L}})$

$y(r)$ potentiel adimensionné à la position r

y_D potentiel adimensionné de Donnan

z_+ , z_- , Z_L , Z_R valences non signées des cations, anions et charges structurales des particules (L) et (R), respectivement

Symboles grecques

δ_L , δ_R épaisseur des couches molles des particules (L) et (R) (m)

ϵ_0 permittivité diélectrique du vide (F m^{-1})

ϵ_s permittivité diélectrique du solvant (eau)

$1/\kappa$ Longueur de Debye (m)

$\rho_{0,L}$, $\rho_{0,R}$ densités des charges structurales distribuées homogènement dans les couches molles des particules (L) et (R), respectivement (C m^{-3})

$\rho_{\text{fix,L}}(r)$, $\rho_{\text{fix,R}}(r)$ densités des charges structurales à la position r (C m^{-3}) telle que définie par les équations (1) et (2), respectivement

$\psi(r)$ potentiel électrostatique à la position r (V)

Matériels et méthodes

1. Microorganisme étudié pendant la thèse : *Chlorella vulgaris*

1.1. Présentation des microalgues *C. vulgaris*

Chlorella vulgaris (*C. vulgaris*) est une espèce de microalgues vertes appartenant à la branche des *Chlorophytes*, laquelle suscite un grand intérêt au niveau industriel et dans les sciences s'intéressant aux propriétés des bioparticules (cf. revue et références citées dedans [149]). *Chlorella vulgaris* (SAG211-11B) est une algue unicellulaire eucaryote d'eau douce, qui possède un noyau et d'autres organites intracellulaires tels que les mitochondries, les gouttelettes lipidiques et le chloroplaste (**Figure 1**) [173]. *C. vulgaris* est de forme sphérique avec un diamètre d'environ 2 à 7 micromètres [133]. Au cours de leur croissance, la paroi des *C. vulgaris* s'épaissit, passant de 20 nm à 70 nm (environ), et une structure à trois couches apparaît : deux couches internes fines et une couche externe dense et épaisse [172]. La paroi cellulaire des *C. vulgaris* est composée de polysaccharides (environ 40 %), de protéines (environ 40 %) et de lipides (environ 20 %) [174]. En fonction des conditions de culture, il apparaît que ces composés forment en surface des *C. vulgaris* une enveloppe micro-fibrillaire rigide [133].

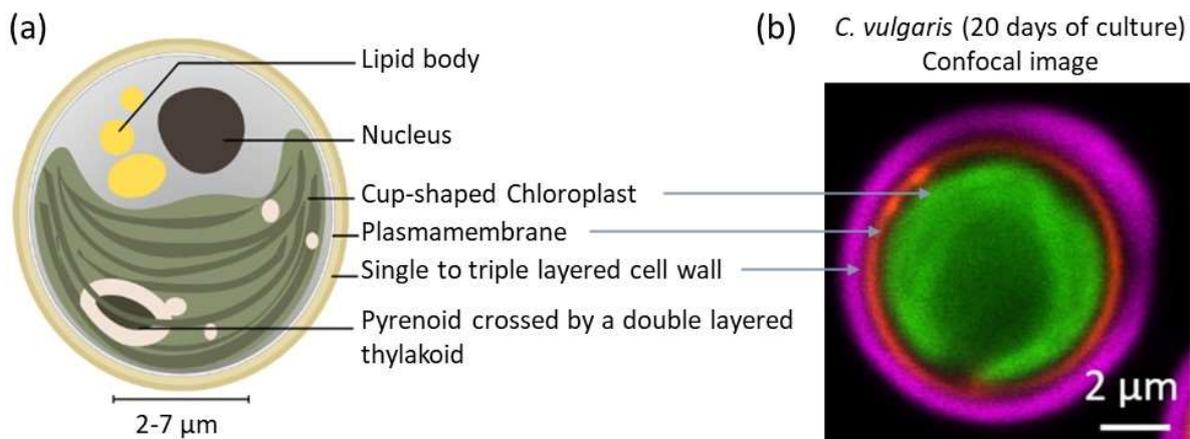


Figure 1. (a) Schéma de la structure des *Chlorella vulgaris*, tiré de Baudalet et al. [173]. (b) Image en microscopie confocale d'une microalgue *C. vulgaris* tirée de Duval et al. [133]. Sur l'image apparaît le signal d'autofluorescence du chloroplaste de l'algue (coloré numériquement en vert). Les couches périphériques de la microalgue ont été marquées : la membrane lipidique par le colorant FM4-64 (signal coloré en rouge) et la couche fibrillaire par la lectine WGA-FITC (signal coloré en rose) [133].

1.2. Culture des microalgues *C. vulgaris*

Au laboratoire, les *Chlorella vulgaris* (SAG211-11B) sont cultivées dans un erlenmeyer de 250 mL bouché avec un filtre à air en coton, contenant 100 mL de milieu de culture LC (**Figure 2**). La croissance

des cultures s'effectue à l'intérieur d'un incubateur Innova 42 (Eppendorf) thermostaté à 23°C, sous un cycle jour/nuit de 16 h/8 h et sous agitation permanente à 94 RPM. A partir d'une culture au 7^{ème} jour de croissance, on réalise par dilution une culture nouvelle de microalgues avec une densité initiale de 10⁵ cellules par millilitre (cf. détails sur la mesure de la densité cellulaire ci-dessous). Ce volume est ensuite réintroduit dans 100 mL de milieu LC (stérile) afin de relancer un nouveau cycle de culture.

Substance nutritive	Fournisseur	Concentration dans le milieu
Ca(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	Sigma-Aldrich	40 mg/L
KNO ₃	Sigma-Aldrich	100 mg/L
MgSO ₄ , 7 H ₂ O	Sigma-Aldrich	30 mg/L
K ₂ HPO ₄	Merck	40 mg/L
CuSO ₄ , 5 H ₂ O	VWR	15 µg/L
(NH ₄) ₆ Mo ₇ , 4 H ₂ O	VWR	30 µg/L
ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	Merck	30 µg/L
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	VWR	30 µg/L
Mn(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	Sigma-Aldrich	30 µg/L
C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O	Merck	30 µg/L
H ₃ BO ₃	Merck	30 µg/L
C ₆ H ₅ FeO ₇	Sigma-Aldrich	812.5 µg/L
FeSO ₄ , 7 H ₂ O	Merck	312.5 µg/L
FeCl ₃ , H ₂ O	Sigma-Aldrich	312.5 µg/L

Figure 2. Composition du milieu de culture LC pour les microalgues.

La densité cellulaire d'un échantillon aqueux contenant des *C. vulgaris* est contrôlée par spectrométrie d'absorption à l'aide du spectromètre UV-2501PC (Shimadzu). Pour cela, on mesure le spectre d'absorption de la lumière visible par l'échantillon aqueux contenant des *C. vulgaris*. Les résultats sont fournis sous forme de valeurs de densité optique (DO) de l'échantillon (i.e. sa capacité à absorber une partie du spectre lumineux) en fonction de la longueur d'absorption. Ce maximum de DO observé à la longueur d'onde d'absorption de 686.5 nm – valeur de référence retenue par la suite – est lié à la chlorophylle contenue dans les microalgues [133]. Par ailleurs, des expériences (externes à la thèse) de comptages des cellules algales dans un échantillon de culture de *C. vulgaris* (6 jours), ont permis de relier la densité optique mesurée à la longueur d'onde d'absorption de 686.5 nm (DO(686.5 nm)) à la densité en *C. vulgaris* : une DO(686.5 nm) = 1 correspond à une densité cellulaire de 2.47x10⁷ cell/mL. Par la suite, on utilisera le ratio entre ces deux valeurs comme un facteur de conversion de la DO(686.5 nm) mesurée à la valeur de densité cellulaire dans une solution aqueuse contenant des *C. vulgaris*.

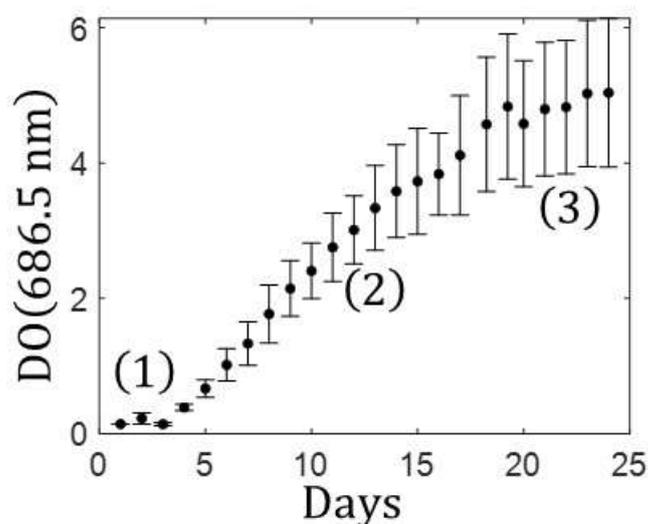


Figure 3. Courbe de croissance de *C. vulgaris* cultivée dans le milieu LC à 25°C, sous agitation constante (94 rpm) et selon un cycle jour/nuit, 16/8 h. Chaque point correspond à la valeur moyenne de DO(686.5 nm) sur les 3 échantillons au même jour de culture, avec indiqué (barres verticales) l'écart type pour chacune de ces valeurs. Différentes phases de croissance des *Chlorella vulgaris* apparaissent au cours des 25 jours: (1) phase de croissance lente, (2) phase exponentielle, (3) phase stationnaire. Dans le Chapitre 2, les propriétés des algues sont évaluées sur des cellules récoltées à 6 jours (début de phase exponentielle).

Dans un premier travail réalisé durant ma thèse et où j'ai été impliqué [133], nous avons étudié le développement des cultures de *Chlorella vulgaris* dans les conditions alors nouvelles mises en place (cf. détails ci-dessus). Pour cela, nous avons contrôlé quotidiennement la croissance de 3 cultures issues d'un même lot initial de *Chlorella vulgaris* (SAG211-11B) sur les 25 premiers jours. La **Figure 3** montre la courbe de croissance des *C. vulgaris* (dans le milieu LC) exprimée selon l'évolution de la valeur moyenne des DO(686.5 nm) mesurées sur les 3 cultures en fonction de la durée de croissance (en jours). En accord avec la littérature [133,174] (**Figure 3**), cette courbe montre d'abord une phase de croissance initiale lente de la population de microalgues (1-3 jour), qui est suivie d'une phase de croissance exponentielle où le taux de répliation des cellules est maximal (3-20 jours), et une phase stationnaire attribuée à la déplétion des nutriments dans le milieu [299]. Pour toutes les mesures expérimentales du Chapitre 2, les *C. vulgaris* ont été récoltées au 6^{ème} jour de culture durant la phase de croissance exponentielle.

2. Électrophorèse des *C. vulgaris*

Le principe de base de la mesure par électrophorèse des particules *molles* est similaire à celui de l'électrophorèse des particules *dures* (cf. Chapitre 1 §3.1). Lorsque des particules (molles) dans un milieu électrolytique sont soumises à un champ électrique, elles se déplacent à une vitesse qui dépend de leur charge électrique, de leur taille et de leur forme. Le ratio du module de la vitesse d'une particule

par le module du champ électrique correspond à sa mobilité électrophorétique. Cependant, l'interprétation de cette valeur – i.e. sa relation avec la charge de la particule – sera différente s'il s'agit d'une particule dure [300] ou bien d'une particule molle [68] (cf. Chapitre 1). La différence majeure provient du fait que les particules molles possèdent une distribution tridimensionnelle de charges structurales dans une enveloppe perméable aux ions de l'électrolyte – par opposition, une particule dure possède une surface rigide imperméable avec une distribution surfacique (2D) de charges structurales [68]. Pendant la mesure d'électrophorèse, le flux d'ions de l'électrolyte et le flux électroosmotique peuvent pénétrer la couche périphérique molle (couronne) lors du déplacement de la particule [68]. La couronne est soumise à des forces hydrodynamiques (ex. force de frottement visqueux) qui peuvent aussi déformer sa structure sous certaines conditions [68]. Ces caractéristiques (parmi d'autres) vont alors influencer la mobilité électrophorétique des particules molles (cf. Chapitre 1 §3.1). Un des effets les plus notables survient lorsque l'on observe l'évolution de la mobilité électrophorétique de particules molles avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte (**Figure 4**). La mobilité électrophorétique évolue jusqu'à atteindre une valeur seuil non nulle du fait de la pénétration du flux électroosmotique dans la couche perméable d'une particule molle (**Figure 4**). Pour des particules dures, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte conduit à la diminution (en valeur absolue) de la mobilité jusqu'à une valeur nulle due à la neutralisation (écranage) complète des charges structurales de leur surface par les ions de l'électrolyte (cf. Chapitre 1 §3.1.2). Les particules molles incluent les biocolloïdes tels que les bactéries, les virus et les levures (cf. revue et références citées dedans [109]). Récemment, l'étude rapportée par Gomes et al. [166] a mis en évidence que le comportement électrophorétique des *Chlorella vulgaris* correspondait aussi à celui de particules molles (**Figure 4**), i.e. avec une mobilité électrophorétique qui tend vers une valeur non nulle pour une concentration croissante de l'électrolyte.

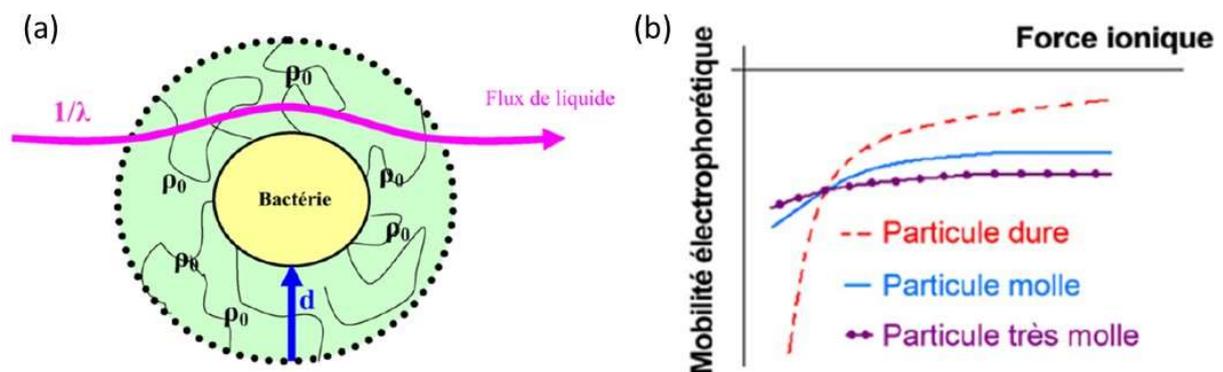


Figure 4. (a) Schéma d'une particule molle (ex. bactérie) possédant une couronne molle (vert) avec une distribution volumique de charges structurales de densité ρ_0 (C m^{-3}) et une épaisseur d (m) – tiré de Grare et al. [301]. La flèche rose indique la pénétration du flux de liquide (électrolyte) dans la couronne molle de la particule (dans le référentiel de la particule en mouvement). $1/\lambda$ (m)

caractérise la pénétration du flux dans l'épaisseur de la couronne. (b) Représentation des courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la salinité, correspondant typiquement aux particules dures (courbe pointillée) et aux particules molles (courbes pleines) – tiré de Grare et al. [301]. Pour des particules molles, la valeur seuil de mobilité atteinte à haute force ionique est influencée par les caractéristiques de la couronne molle et notamment la densité de charges structurales : plus elle est importante (« Particules très molles ») et plus l'amplitude de cette valeur seuil est grande [68].

En allant plus loin, le formalisme développé par Duval et Ohshima [81] permet d'extraire à partir des valeurs de mobilités électrophorétiques d'une particule molle en fonction de la concentration de l'électrolyte (et éventuellement du pH) la densité volumique de charges structurales (ρ_0 , **Figure 4**), les propriétés hydrodynamiques ($1/\lambda$, **Figure 4**) et le caractère *diffus* de l'interface molle de la particule avec la solution (cf. Chapitre 1 §3.1.3). En effet, en se basant sur une représentation classique des couches molles de type polymère [79], Duval et Ohshima considèrent l'hétérogénéité (diffusivité) radiale du matériau composant la couronne des particules molles (cf. Chapitre 1). La structure de la couronne – i.e. épaisseur, densité et hétérogénéité (diffusivité) – peut être modulée par la variation de pH et de la concentration en sel entraînant un gonflement ou une compression du matériau mou [83]. Cette hétérogénéité interfaciale va également influencer le comportement électrophorétique des particules molles et ce notamment pour des électrolytes peu denses [83]. Ainsi, les mesures d'électrophorèse du Chapitre 2 visent à investiguer les propriétés électrostatiques, hydrodynamiques ainsi que l'hétérogénéité (radiale) des *C. vulgaris* en fonction de la concentration et du pH de l'électrolyte, en s'appuyant sur le modèle développé par Duval et al. [81,111]. L'analyse de la mobilité par le formalisme de Duval et al. nécessite de résoudre un ensemble d'équations électrohydrodynamiques prenant en compte l'hétérogénéité de l'interface des particules molles (cf. Chapitre 1 §1.3).

Pour les mesures d'électrophorèse (cf. Chapitre 2), les *Chlorella vulgaris* sont récoltées au 6^{ème} jour de culture, centrifugées 6 min à 720 g et rincées dans une solution de NaNO₃ 10 mM (deux fois), puis diluées afin d'obtenir une solution mère de NaNO₃ 10 mM avec une DO(686.5 nm) à 0.8. Au moment de la mesure, on prépare 60 mL de solution fille avec une DO(686.5 nm) de 0.07 et une salinité comprise entre 1 et 250 mM obtenue par dilution (ajout d'eau ultrapure) ou par ajout de NaNO₃ 1 M (Sigma-Aldrich). Chaque solution fille (11 par gamme de pH) est tamponnée par du MOPS (1 mM dans une solution fille) et le pH est ajusté à la valeur de 4, 6.2 ou 9, par ajout de HNO₃ 100 mM (Sigma-Aldrich) ou NaOH 100 mM (Sigma-Aldrich), selon la gamme de pH testée (cf. Chapitre 2).

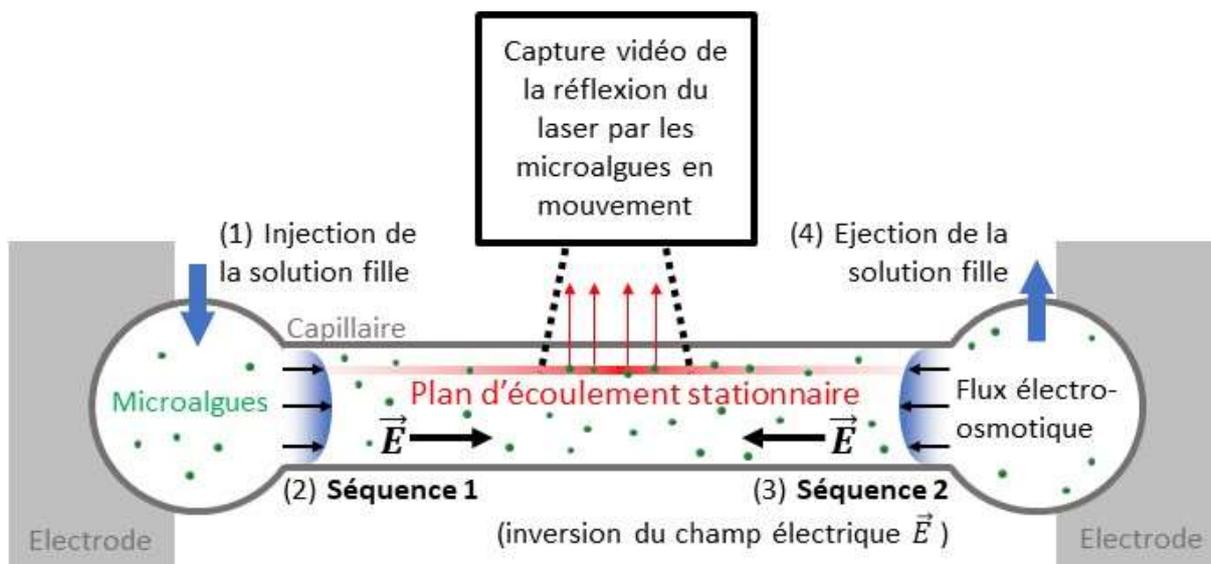


Figure 5. Schéma de la mesure de mobilité électrophorétique (moyenne) des microalgues via le ZetaCompact. (1) injection de la solution fille : *C. vulgaris* dans NaNO_3 (1-250 mM), MOPS (1 mM) et à pH 4, 6.2 ou 9 (cf. Chapitre 2); (2) application du champ électrique sens 'positif'; (3) application du champ électrique sens 'négatif'; (4) éjection de la solution fille. (cf. détails dans le texte)

Pour mesurer la mobilité électrophorétique des *C. vulgaris*, on utilise le zétaphorémètre ZetaCompact (CAD) (**Figure 5**). En détail, 15 mL d'une solution fille contenant des microalgues à un pH et une salinité donnée, sont injectés dans un capillaire rectangulaire transparent en quartz de $80 \times 50 \times 20 \text{ mm}^3$. À l'aide de deux électrodes concaves de palladium situées de part et d'autre de la cellule de mesure, un champ électrique de valeur absolue 80 V/cm est appliqué positivement puis négativement suivant deux séquences successives de 5 s (**Figure 5**). Le champ électrique génère à la fois le mouvement des microalgues (électrophorèse) et du fluide ionique par électroosmose au voisinage des parois du capillaire. Durant les 2 séquences, les trajectoires des microalgues sont observées dans un plan focal horizontal calibré pour correspondre au plan d'écoulement stationnaire supérieur de la solution dans le capillaire. Ce plan focal est éclairé horizontalement par un laser (**Figure 5**). Le ZetaCompact capture alors la réflexion verticale du laser par les microalgues circulant dans le plan d'écoulement stationnaire de l'électrolyte dans le capillaire [301]. Pour visualiser le mouvement des microalgues, le ZetaCompact du laboratoire est équipé d'une caméra numérique (384x288) avec une fréquence d'échantillonnage de 2 images par seconde et une résolution de $1.7 \text{ }\mu\text{m}/\text{pixel}$. La concentration en microalgues pour chaque solution fille permet d'observer un nombre de trajectoires par séquence compris entre 50 et 150 (maximum de l'appareil). Cependant, le diamètre des *C. vulgaris* étant de l'ordre de 2 à $7 \text{ }\mu\text{m}$, visuellement celles-ci n'apparaissent clairement qu'entourées d'un halo lumineux ce qui perturbe la captation du mouvement des cellules dans le plan focal et de fait limite la précision de mesure de la mobilité. En conséquence, pour un électrolyte contenant des *C. vulgaris* on

obtient le plus souvent une distribution gaussienne de valeurs de mobilités électrophorétiques (une valeur par cellule). On utilise alors la valeur moyenne de cette distribution pour caractériser la mobilité de l'ensemble d'un échantillon de *C. vulgaris* à un pH et une concentration de l'électrolyte donnés.

Dans le Chapitre 2, pour chacune des 3 conditions de pH testées, le processus de mesure (**Figure 5**) a été répété pour 11 solutions filles avec des concentrations ioniques allant de 1 à 250 mM, avec un répliqua de mesure sur chaque solution fille, à partir de 3 cultures de *C. vulgaris* différentes (9 au totales pour les 3 conditions). Ainsi, nous obtenons 3 courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique moyenne des *C. vulgaris* en fonction de la concentration ionique et du pH de l'électrolyte (cf. Chapitre 2). Enfin, ces résultats sont interprétés via le formalisme de Duval et Ohshima [81] qui nous permet d'estimer (en moyenne) la densité volumique de charges structurales, les propriétés hydrodynamiques et le caractère diffus des *C. vulgaris* (cf. Chapitres 1 et 2).

3. Titration potentiométrique par les protons des charges structurales des *C. vulgaris*

Le titrage potentiométrique de particules par les protons consiste à réaliser une protonation ou une déprotonation (complète) des groupements fonctionnels (de surface) supportant la charge de ces particules en ajoutant une solution titrante acide ou basique, respectivement. Une sonde pH (qui mesure une différence de potentiel électrique entre la solution et une solution de référence) permet alors de déterminer la quantité de protons absorbée ou rejetée dans le milieu par les particules – i.e. induisant une variation de pH – pour en déduire la concentration et possiblement la nature des groupements fonctionnels sollicités par le titrage. Cette méthode a par exemple été appliquée aux bactéries et montre que la densité de l'électrolyte influe sur la concentration de groupements fonctionnels dé/protonables d'un même échantillon [135,302]. La littérature fait aussi état de l'utilisation (courante) du titrage potentiométrique sur les microalgues pour déterminer la nature des groupements fonctionnels responsables de la charge à l'interface des microalgues avec la solution (ex. réf. [152,161]). Cependant, ces études n'explicitent pas la méthode de titrage employée et ne montrent pas les résultats expérimentaux bruts.

La méthode de titrage que nous appliquons dans le Chapitre 2 vise à utiliser les protons comme sondes pour évaluer quantité de charges dé/protonables en surface des *C. vulgaris*, en fonction de la densité de l'électrolyte, et (si possible) obtenir des indications sur la nature des groupements fonctionnels supportant ces charges structurales [176]. Plusieurs études [152,174] indiquent la présence dans la paroi cellulaire des *C. vulgaris* de groupements fonctionnels de types carboxyles (principalement), hydroxyles, phosphoryles et amines. Pour procéder à la dé/protonation complète de ces groupements fonctionnels, nous effectuons les titrages sur une (large) plage de valeurs de pH allant

de 3.5 à 10.5. Néanmoins, le protocole expérimental mis en place a demandé de nombreux ajustements pour prendre en compte les spécificités physiologiques des microalgues (cf. Chapitre 2).

Pour la méthode de titrage employée, 20 mL de solution de culture de *C. vulgaris* sont prélevés après 6 jours de croissance, centrifugés pendant 6 min à 720 g à l'aide de la centrifugeuse 5804 R (Eppendorf) et les microalgues extraites sont alors rincées avec 30 mL de solution de NaNO_3 10 mM. La centrifugation et le rinçage sont répétés deux fois pour se débarrasser au mieux du milieu de culture LC sans endommager les cellules [303]. Cette solution est ensuite diluée pour obtenir 40 mL de solution de NaNO_3 10 mM avec une densité en *C. vulgaris* correspondant à une DO(686.5 nm) de 0.7. Avant de procéder aux titrages, le pH de l'échantillon est ajusté à la valeur de 3.5 par ajout de HNO_3 10 mM (Sigma-Aldrich).

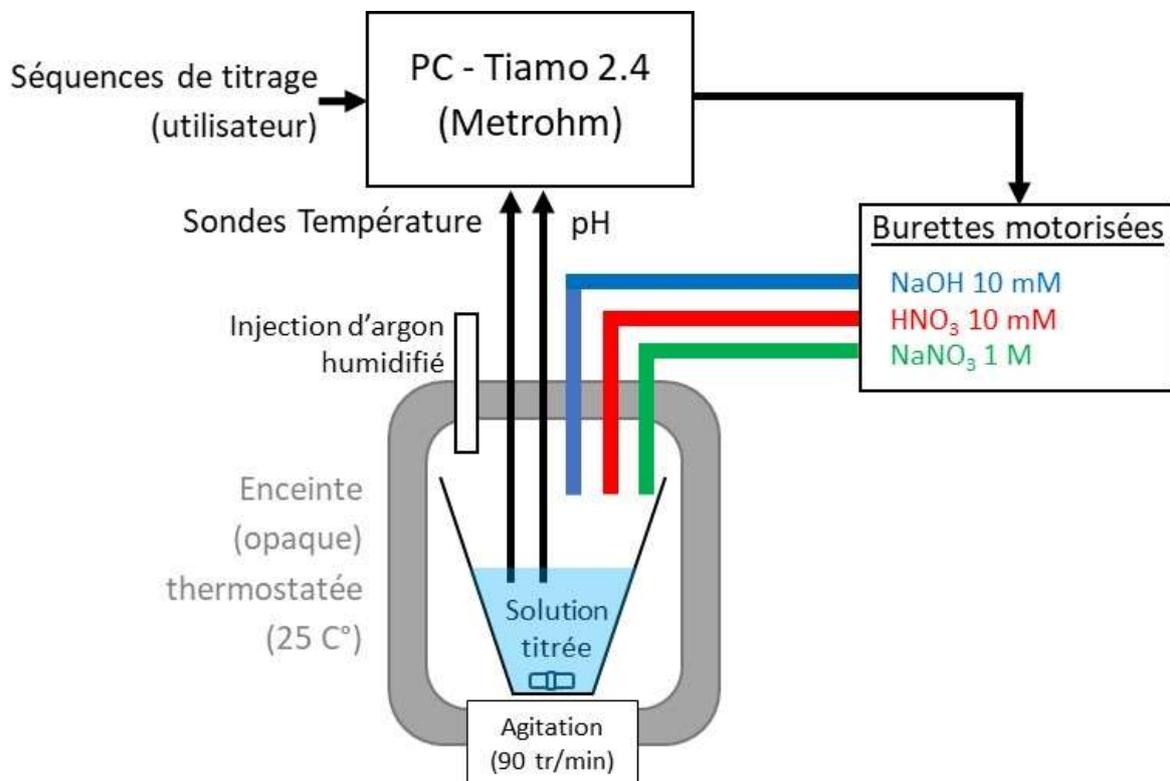


Figure 6. Schéma du dispositif de titrages potentiométriques en séries des *C. vulgaris* (et solution blanc), dans une enceinte opaque thermostatée, sous atmosphère d'argon et avec possibilité d'ajouter un éclairage interne (LED 1000 W).

Durant la mesure, l'échantillon est placé sous agitation permanente dans une enceinte opaque thermostatée à 5°C ou 25°C, dans l'obscurité ou sous illumination (cf. Chapitre 2), et sous un flux permanent d'argon humidifié pour éviter toute carbonatation de la solution basique de NaOH 10 mM (**Figure 6**). Les mesures sont réalisées par l'automate de titrage programmable titrando et son logiciel associé tiamo 2.4 (Metrohm) qui contrôlent à la fois le pH et la température de l'échantillon tout en gérant l'injection de HNO_3 10 mM (acide), NaOH 10 mM (base) et NaNO_3 1 M (sel) via trois burettes motorisées (**Figure 6**). La mesure d'un échantillon initial de NaNO_3 10 mM à pH 3.5 (avec des *C.*

vulgaris) consiste en 5 titrages successifs à des concentrations ioniques (salinités) croissantes, suivant la séquence que nous avons programmée :

- Titrage par ajout de NaOH 10 mM pour faire varier le pH de 3.5 à 10.5 (*Titration 1*)
- Ajout de NaNO₃ 1 M pour augmenter la salinité à la valeur de 30 mM (environ 0,9 mL)
- Réajustement du pH à 10.5 par ajout de NaOH 10 mM
- Titrage par ajout de HNO₃ 10 mM pour faire varier le pH de 10.5 à 3.5 (*Titration retour 2*)
- Titrage par ajout de NaOH 10 mM pour faire varier le pH de 3.5 à 10.5 (*Titration 2*)
- Ajout de NaNO₃ 1 M pour augmenter la salinité à la valeur de 100 mM (environ 4 mL)
- Réajustement du pH à 10.5 par ajout de NaOH 10 mM
- Titrage par ajout de HNO₃ 10 mM pour faire varier le pH de 10.5 à 3.5 (*Titration retour 3*)
- Titrage par ajout de NaOH 10 mM pour faire varier le pH de 3.5 à 10.5 (*Titration 3*)

Chaque *titration* par ajout de solution de NaOH 10 mM ou de HNO₃ 10 mM s'effectue par des injections 'goutte-à-goutte' espacées d'une durée d'attente de stabilisation du pH (1-5 minutes) – 30 à 50 injections pour un titrage – jusqu'à atteindre la valeur finale de pH 10.5 ou 3.5, respectivement. Les volumes de NaNO₃ 1 M ajoutés pour ajuster la salinité de l'échantillon à la valeur de 30 mM et 100 mM sont calculés en prenant en compte automatiquement la (faible) augmentation de la salinité résultant de l'injection des solutions titrantes basique et acide. Une fois la séquence terminée, le logiciel tiamo 2.4 restitue l'ensemble des volumes ajoutés en fonction de l'évolution du pH de la solution titrée. En complément, pour pouvoir différencier les quantités de protons titrés attribuables aux *C. vulgaris* et à l'électrolyte de fond (quantité initiale d'acide), chaque mesure sur un échantillon de microalgues est couplée avec une mesure témoin (*blanc*) sur un échantillon de NaNO₃ 10 mM à pH 3.5 **sans** *C. vulgaris*. Pour chaque 'couple' de mesures (avec et sans *C. vulgaris*), à l'aide du programme Matlab que nous avons développé, nous pouvons alors théoriquement calculer la quantité de charges titrées en moyenne par microalgue, en considérant que la quantité initiale de microalgues dans l'échantillon a peu varié, ce qui a été vérifié par mesure de la DO(686.5 nm) finale en prenant en compte la dilution.

4. Mesures de Microscopie à Force Chimique (CFM) sur *C. vulgaris*

4.1. Principe

La technique de Microscopie à Force Atomique (AFM) permet de mesurer les interactions à l'échelle du nanomètre, entre une pointe nanoscopique et la surface d'un échantillon [304]. La pointe est généralement située au bout d'un levier métallique rigide (poutre métallique de quelques centaines de microns de long) dont on vient mesurer le mouvement (vertical) (**Figure 7**). Le déplacement vertical du levier (ou de l'échantillon) est assuré par un composant piézoélectrique. Un laser pointé sur le bout du levier vient se réfléchir sur un photodétecteur. La mise en 'contact' de la pointe avec la surface de l'échantillon via le mouvement du support piézoélectrique de la pointe (**Figure 7**) entraîne une flexion

du levier et donc une déflexion du signal laser sur le photodétecteur. La déflexion du signal (en volt) est reliée à la distance de déplacement (verticale) de la pointe, grâce à un facteur de conversion préalablement calibré sur une surface rigide et appelé sensibilité (en nanomètre par Volt). De surcroît, en connaissant sa raideur (en Newton par mètre), la flexion du levier – i.e. la déflexion du laser – peut être convertie en intensité des interactions ('Force' en Newton) entre la pointe et la surface. En général, une valeur positive ou négative d'intensité des interactions correspond à une répulsion ou une attraction (respectivement) entre la pointe et le levier. Un des principes de fonctionnement de base de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon en maintenant la pointe à une force ou distance verticale constante de la surface de l'échantillon. La correction de l'altitude du levier pour maintenir cette force (ou cette distance) constante fournit une carte topographique (image 3D) de la surface de l'échantillon [305]. Dans le mode AFM de 'spectroscopie de force' [183] (**Figure 7**), le déplacement de la pointe se fait suivant un axe vertical selon une phase d'approche suivie d'une phase de retrait du levier. Durant la phase d'approche, la pointe vient exercer une contrainte sur la surface de l'échantillon (indentation). La mesure de déflexion du levier durant cette phase d'approche fournit des informations sur les propriétés nanomécaniques de la surface de l'échantillon (ex. module d'Young, résistance [306]). Au retrait du levier, si la pointe AFM adhère à l'échantillon, on mesure alors la magnitude des interactions attractives (l'adhérence) entre les deux surfaces, en fonction de la distance verticale du levier : l'AFM fournit alors des courbes de Force vs Distance (**Figure 7**). Ainsi, l'aire (mathématique) sous ces courbes correspond au travail (l'énergie) des interactions entre la surface de la pointe et une localisation sur la surface de l'échantillon (1 pixel). Pour l'AFM Bruker utilisé au laboratoire, le mode Force Volume permet d'effectuer des mesures de spectroscopie de force (courbes approche/retrait) selon une grille de positions (pixels) prédéfinies ce qui fournit une cartographie (un cube de données) où chaque pixel correspond à une courbe de Force vs Distance (approche et retrait). On peut alors convertir ces données en une cartographie du travail des force d'adhérence en ne considérant que les courbes Force vs Distance au retrait de la pointe depuis la surface de l'échantillon (cf. Chapitre 2). Par ailleurs, le mode Force Volume des AFM Bruker fournit également une image topographique basse résolution de la surface de l'échantillon (cf. ex. **Figure 10a**).

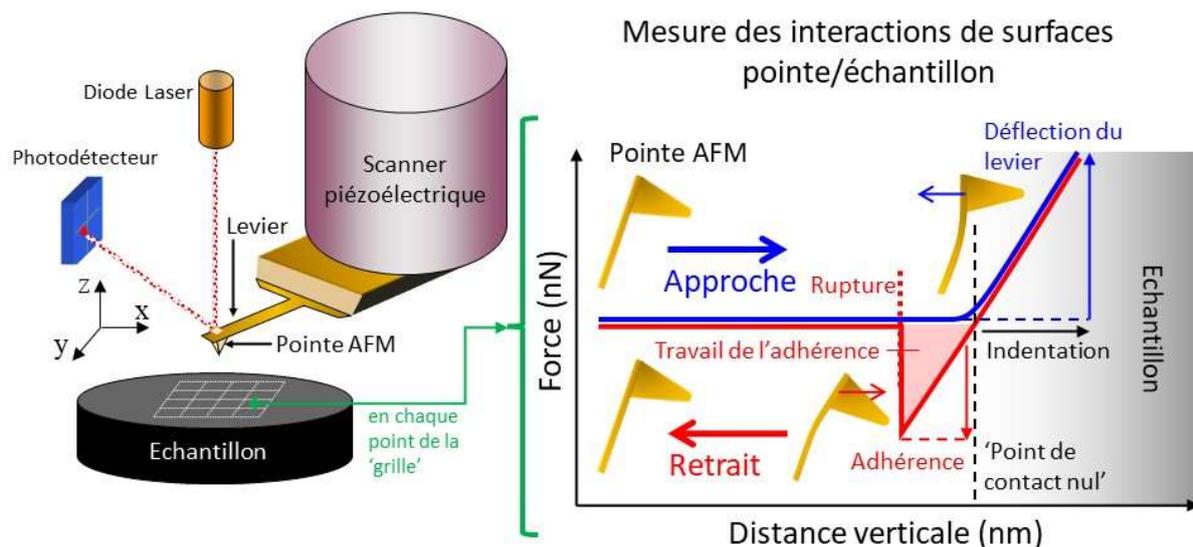


Figure 7. Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM en mode spectroscopie de force. Le travail de l'adhérence (aire en rouge) correspond à l'aire sous la courbe lors du retrait de la pointe. Cf. Détails dans le texte.

La Microscopie à Force Chimique (CFM) permet d'étudier les interactions moléculaires entre des fonctionnalités chimiques distinctes [307]. Pour cela, cette méthode utilise le mode de spectroscopie de force d'un AFM (décrit ci-dessus) équipé d'une pointe recouverte par un revêtement chimique spécifique en fonction de la nature des interactions moléculaires étudiées [128]. Le plus souvent, cette *fonctionnalisation* de pointe AFM est réalisée par le greffage (covalent) sur sa surface de composés organiques comportant des groupements fonctionnels d'intérêt (des thiols) [128]. Pour le cas d'interfaces biologiques [122,128], en mesurant l'adhérence – i.e. les interactions attractives entre la pointe et l'échantillon au retrait du levier (**Figure 7**) – il est possible de déterminer la nature des molécules de la surface sondées par la pointe et de cartographier leur distribution. Par exemple, en utilisant des pointes AFM fonctionnalisées avec des groupements cationiques, il est possible d'identifier la présence de groupements anioniques à la surface d'une cellule, et ce en mesurant l'adhérence d'origine électrostatique entre ces deux types de groupements chargés [122,128]. Cependant, le spectre de la force d'adhérence peut énormément varier en fonction de la rigidité et de la composition de la surface sondée mécaniquement et chimiquement par une pointe fonctionnalisée (**Figure 8**). L'adhérence d'une pointe fonctionnalisée sur une membrane biologique peut entraîner le dépliement de molécule en surface (biopolymères). Dans certains cas (ex. le dépliement de molécules uniques, **Figure 8b**), la courbe de Force vs Distance montre une multitude de pic d'adhérence distincts (cf. ex. [127]) qui peuvent être analysées pour obtenir des informations sur la conformation des macromolécules dépliées [129]. Cependant, dans le cas de cellules biologiques avec surfaces complexes (ex. bactéries), la superposition d'interactions non-spécifiques (liaisons hydrogène,

hydrophobie, électrostatique, cf. ex. [134]) peut générer le dépliement de plusieurs biomolécules (**Figure 8c**) ce qui rend plus difficile l'analyse des contributions aux interactions [134,135,184].

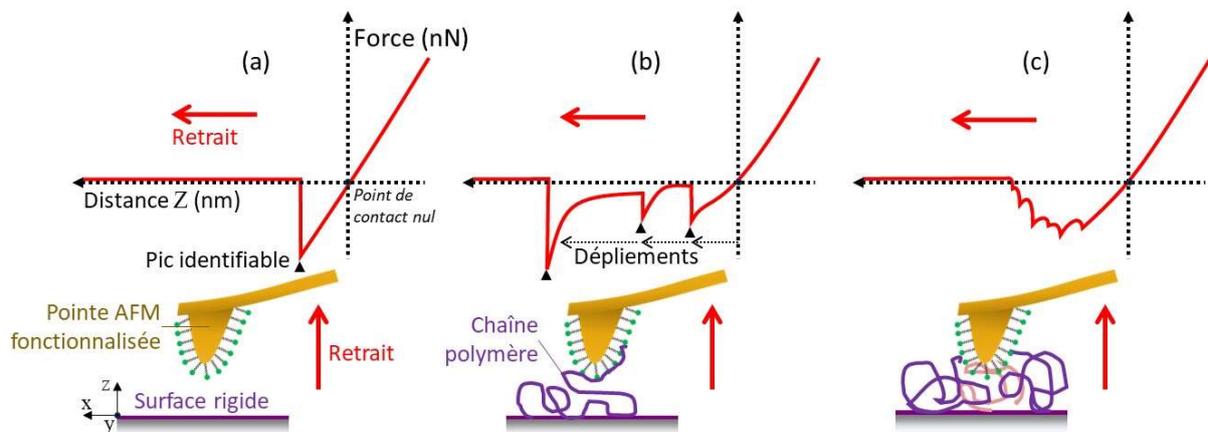


Figure 8. Schéma des courbes d'adhérence (Force vs Distance) entre une pointe fonctionnalisée et **(a)** une surface rigide, **(b)** une couche polymère 'simple', **(c)** une couche complexe composée d'un 'entrelacs' de chaînes polymères (différentes). Le mono-pic d'adhérence présent dans les courbes de Force vs Distance telles que schématisées en **(a)** résulte de la déflexion du levier (dans le sens des Z négatifs) lorsque celui-ci exerce une contrainte (croissante) sur la pointe pour qu'elle se retire verticalement de la surface rigide à laquelle elle adhère. La diminution brutale de l'amplitude de la force mesurée indique la perte du contact entre la surface de la pointe et celle de l'échantillon (cf. **Figure 7**). Les courbes telles que schématisées en **(b)** correspondent typiquement au dépliement d'une chaîne polymère unique et peuvent être analysées selon des modèles d'élasticité (ex. Free Jointed Chain, Worm Like Chain) pour déterminer les propriétés mécaniques des segments de la chaîne (longueur et élasticité) [129]. Les courbes telles que schématisées en **(c)** correspondent plus aux cas d'interfaces biologiques où les contributions aux interactions des divers composants en surface se superposent 'indistinctement' (cf. Chapitre 2).

Dans le Chapitre 2, nous utilisons des pointes fonctionnalisées avec des groupements amines, carboxyles et méthyles, pour les utiliser en tant que sondes CFM des interactions électrostatiques – (attractives) [128], des liaisons hydrogène [134] et des interactions dues à l'hydrophobie de surface [182], respectivement, à la surface des *C. vulgaris*. Les mesures CFM avec les pointes fonctionnalisées précitées nous permettent d'évaluer l'hétérogénéité des propriétés sondées (i.e. charges, hydrophobie) au niveau d'une cellule et entre les différentes microalgues (cf. Chapitre 2).

4.2. Préparation des échantillons de microalgues

Pour les mesures de CFM, les *C. vulgaris* sont récoltées après 6 jours de culture en milieu LC. Après 6 minutes de centrifugation à 720 g à l'aide de la centrifugeuse 5804 r (Eppendorf), l'échantillon de microalgues est rincé dans une solution de NaNO_3 10 mM (Sigma-Aldrich) tamponnée par du MES 1 mM (Sigma-Aldrich) à un pH de valeur 4.5 ou 6.2 (en fonction de la condition de pH testée, cf. Chapitre 2).

En parallèle, on incube une lame de verre rectangulaire de 2 cm x 2 cm, 45 minutes dans du détergent RBS-25 (0.1%) à 60°C. Le support d'échantillon est ensuite rincé abondamment avec de l'eau ultrapure puis séché avec un flux d'azote avant d'être immergé *aux deux tiers*, dans une solution de PEI (0.1%, Sigma $M_w=750.000 \text{ g mol}^{-1}$) pendant 20 minutes. La lame est alors rincée abondamment avec le milieu de mesure, une solution de NaNO_3 10 mM tamponnée au pH 4.5 ou 6.2 (selon la condition de pH testée).

Ensuite, une goutte de 1 mL de la solution de NaNO_3 contenant des *C. vulgaris* est déposée sur la lame recouverte de PEI (au moins) 15 min, le temps aux microalgues d'adhérer à la surface. Après ce temps de dépôt, la lame recouverte de microalgues est rincée (avec le milieu de mesure) puis collée au fond d'une cellule de mesure, et enfin immergée dans la solution de NaNO_3 (10 mM, pH 4.5 ou 6.2).

4.3. Fonctionnalisation des pointes AFM par des thiols

Les mesures de CFM sont réalisées grâce à un AFM dimension ICON de Bruker adapté pour la mesure de spectroscopie de force en milieu liquide. L'objectif est de mettre en évidence l'adhérence (ou l'absence d'adhérence) entre les groupements fonctionnels recouvrant les pointes AFM et les composants de l'interface des *C. vulgaris*, sans détériorer ni le revêtement de la pointe ni la surface algale en contact. Il est donc préférable d'utiliser des leviers souples munis d'une pointe sphérique à l'apex, offrant une surface de contact relativement importante pour favoriser les interactions entre groupements fonctionnels. Pour cela, nous utilisons des cantilevers NPG-10 (Bruker Corporation) en nitrure de silicium et recouverts (intégralement) d'or qui permet de fonctionnaliser les pointes avec des thiols [185]. Le levier utilisé possède une raideur nominale de 0.06 N/m (souple) et le rayon de courbure à l'apex de la pointe (assimilé à un dôme) est de 15 nm. Dans le Chapitre 2, pour fonctionnaliser les pointes AFM nous utilisons des thiols cystéamines, 16-mercaptohexadénoïque (16-MHDA) et dodécanes qui possèdent des groupements terminaux amines, carboxyles et méthyles, respectivement [128].

Afin de pouvoir fonctionnaliser les pointes NPG-10, au préalable, celles-ci sont nettoyées par un traitement à l'UV-ozone durant 5 min, rincées à l'éthanol 90%, puis séchées sous un flux d'azote. Ensuite, on procède à la fonctionnalisation des pointes, i.e. au greffage de thiols terminés par les groupements fonctionnels qui nous intéressent sur les pointes recouvertes d'or. Le procédé varie en fonction de la nature des thiols et de leur solvant.

Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement amine

Dans un bécher opaque, on prépare 10 mL de solution de cystéamine 20 mM (10 mL) (Sigma). Pour cela, sous boîte à gant, on introduit 15.43 mg de cystéamine dans le bécher opaque stérilisé. Ensuite,

on dilue les cystéamines dans une solution 10 mL de MES 100 mM tamponnée à pH 6.2, puis les composés sont dispersés par ultrasonication. Les pointes AFM doivent ensuite être immergées dans la solution de cystéamine 20 mM et de MES 100 mM, pendant 2 heures dans le noir et dans un réfrigérateur à 5°C. Peu avant la mesure AFM (moins de 1h), les pointes sont rincées dans la solution de mesure avant d'être déposées dans une boîte à puits contenant ce même milieu.

Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement carboxyle

Dans un bécher opaque, on prépare 10 mL de solution d'acide 16-MHDA 1 mM (Sigma). Pour cela, sous sorbonne, on dilue d'abord 2.89 mg de 16-MHDA dans un bécher opaque dans 10 mL d'éthanol absolu anhydre, puis on disperse les composés par ultrasonication. Les pointes AFM doivent ensuite être immergées pendant une nuit (8h) et à l'abri de la lumière, dans la solution d'acide 16-MHDA 1 mM et d'éthanol absolu anhydre. Peu avant la mesure AFM (moins de 1h), les pointes sont rincées avec de l'éthanol (90%), séchées puis déposées dans une boîte à puits contenant le milieu de mesure.

Pointes fonctionnalisées par des thiols terminés par un groupement méthyle

Dans un bécher opaque, on prépare 10 mL de solution de dodécane-thiol 1 mM (10 mL) (Sigma). Pour cela, sous sorbonne, on dilue 2.4 µL de solution de dodécane-thiol (Sigma) dans 10 mL d'éthanol absolu anhydre. Les pointes AFM doivent ensuite être immergées pendant une nuit (8h) et à l'abri de la lumière, dans la solution de dodécane-thiol 1 mM et d'éthanol absolu anhydre. Peu avant la mesure AFM (moins de 1h), les pointes sont rincées avec de l'éthanol (90%) puis déposées dans une boîte à puits contenant le milieu de mesure.

4.4. Spectroscopie de force sur *C. vulgaris* via des pointes fonctionnalisées

Afin de pouvoir procéder à la mesure CFM, il est nécessaire de calibrer l'AFM par rapport à la raideur 'réelle' du levier utilisé et la sensibilité du signal de déflexion du laser sur le photorécepteur (**Figure 7**). Tout d'abord, on rentre les valeurs nominales de raideur et de sensibilité du photodétecteur. Ensuite, l'ajustement de sensibilité du photodétecteur se fait en utilisant le mode *ramp* (Bruker). Suivant cette méthode, la courbe d'intensité des interactions lorsque la pointe AFM indente sur une surface rigide (**Figure 7**) nous permet de calculer le facteur de proportionnalité entre la flexion du levier – i.e. déplacement vertical de la pointe – et la variation d'intensité du signal sur le photodétecteur (**Figure 7**). Dans les conditions de mesure CFM sur les *C. vulgaris*, la surface rigide utilisée pour cette calibration est le tiers restant de la lame de verre non recouvert par le PEI (support des microalgues).

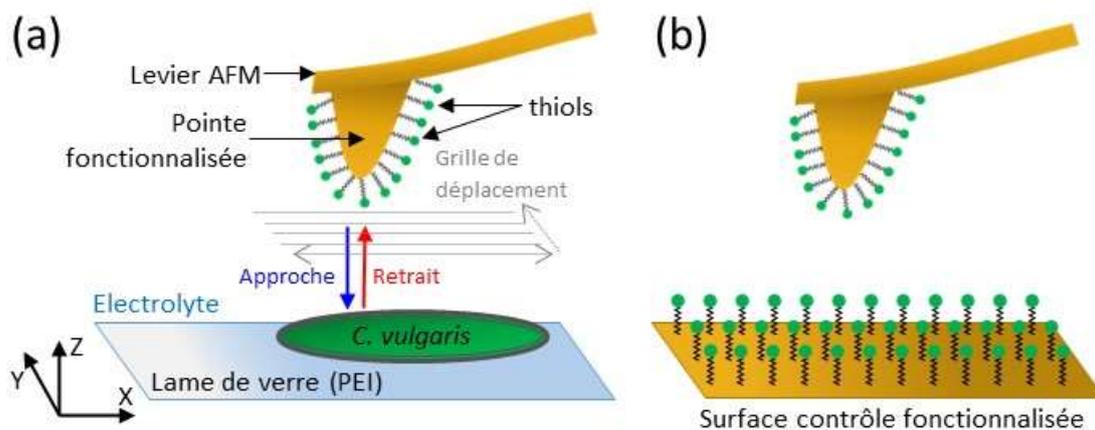


Figure 9. (a) Schéma du principe de mesure CFM sur *C. vulgaris* via le mode Force Volume (Bruker). La pointe AFM recouverte de thiols se déplace selon une grille de $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$, 32×32 , sur la surface des microalgues. Chaque 'point' correspond à une portion de la surface des microalgues où l'apex de la pointe AFM fonctionnalisée sonde les interactions moléculaires à l'approche et au retrait. Dans le chapitre 2, on ne s'intéresse qu'aux interactions au retrait : l'adhérence. (b) En parallèle des mesures sur les *C. vulgaris*, on contrôle l'adhérence de nos pointes fonctionnalisées dans des conditions similaires et sur des surfaces recouvertes d'or fonctionnalisées avec les mêmes thiols (cf. Chapitre 2).

Les mesures de CFM sur les *C. vulgaris* en utilisant chacun des types de pointes fonctionnalisées susmentionnées, s'effectuent via le mode Force Volume (cf. détails ci-dessus) (**Figure 9**). Nous utilisons ce mode pour nous fournir des cartographies 32×32 (courbes de forces vs distance) sur une aire carrée de $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ au 'sommet' des *C. vulgaris* (par rapport au support de l'échantillon, **Figures 9a et 10**). En chaque pixel, la pointe vient indenter la surface avec une force (maximale) de 500 pN puis se retire de la surface de la microalgue (cf. **Figure 7**). Le retrait du levier (comme pour l'approche) s'effectue à une vitesse de $1 \mu\text{m s}^{-1}$ et sur une distance verticale de 300 à 500 nm de la surface cellulaire (**Figure 10**). Dans le Chapitre 2, nous utilisons les courbes des interactions au retrait d'une pointe fonctionnalisée, pour calculer (via un programme Matlab que j'ai développé) le travail de la force d'adhérence d'un type de groupements fonctionnels sur des surfaces de *C. vulgaris* (**Figure 10a**). À partir de l'ensemble des courbes mesurées sur une surface algale (**Figure 10b**), nous pouvons notamment déterminer l'histogramme de distribution des valeurs de travail de l'adhérence (**Figure 10c**). Ce graphique nous renseigne sur la capacité d'adhérence de la surface d'une *C. vulgaris* – i.e. l'hétérogénéité des valeurs et/ou la valeur moyenne du travail d'adhérence – vis-à-vis d'un des trois types d'interactions moléculaires qui nous intéressent (électrostatique, liaisons hydrogène et hydrophobie de surface, cf. Chapitre 2). En parallèle des mesures CFM sur les *C. vulgaris*, nous avons contrôlé l'adhérence de nos pointes fonctionnalisées sur des échantillons de contrôle (**Figure 9b**). Pour cela nous avons utilisé des plaquettes de silicium recouvertes d'or fonctionnalisées par le même

procédé que pour les pointes. Puis, nous avons effectué des mesures CFM dans les mêmes conditions que pour les microalgues (cf. annexe du Chapitre 2).

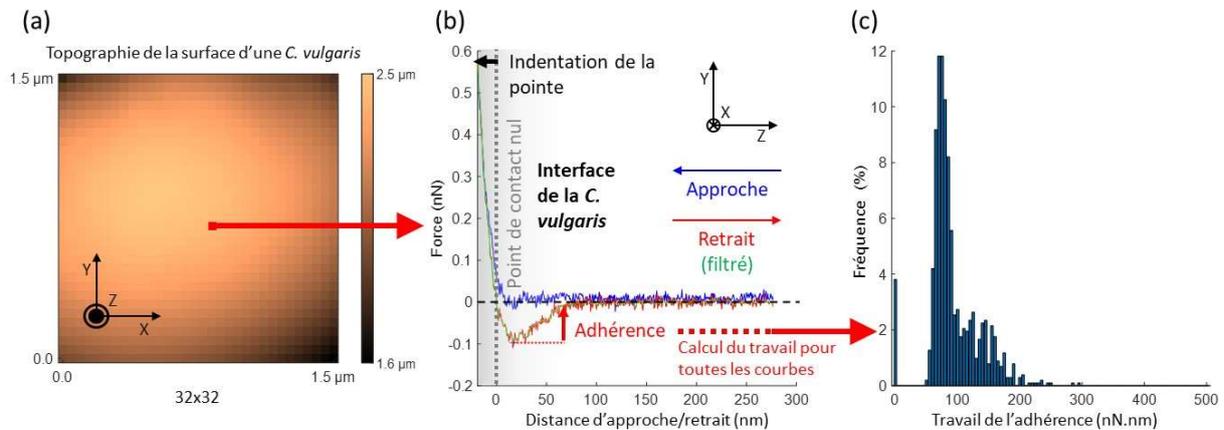


Figure 10. (a) Exemple d'image topographique (32×32 , $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) obtenue avec le mode Force-Volume (dimension ICON Bruker), en utilisant une pointe NPG-10 fonctionnalisée avec des thiols cystéamine (sonde chargée positivement) sur une *C. vulgaris* adhérente sur PEI, dans une solution de NaNO_3 10 mM, MES 1 mM et à pH 6.2. (b) Exemple d'une courbe de Force vs. Distance à l'approche et au retrait de la pointe fonctionnalisée (512 points) acquise lors de la mesure de la cartographie (a). L'approche et le retrait de la pointe de la surface de la microalgue, s'effectue selon une trajectoire verticale de 300 nm d'amplitude, à une célérité de $1 \mu\text{m/s}$, et pour une force limite au 'contact' de 500 pN (indentation). Dans (b), la courbe verte est une aide visuelle qui correspond à la courbe de retrait (rouge) filtrée via Mean-Shift pour 'lisser' (au premier ordre) les interférences du bruit de mesure. (c) Histogramme de distribution des travaux des forces d'adhérence de la pointe - NH_2 sur la microalgue (a), obtenu après traitement de l'ensemble des courbes d'interaction au retrait (ex. courbe rouge dans (b)).

Enfin, pour les besoins de l'analyse statistique (cf. Chapitre 2), au moins deux pointes sont utilisées par lame de verre couverte de microalgues, et les cellules de plusieurs cultures de *C. vulgaris* (au moins 3) sont utilisées par type de pointes fonctionnalisées et pour chacune des deux conditions de pH retenues (4.5 et 6.2). L'ensemble des données fournies par Nanoscope (logiciel d'acquisition pour l'AFM, Bruker) sont récupérées et traitées via un programme Matlab que j'ai développé en utilisant les outils de programmation fournis avec le logiciel Nanoscope (Bruker).

5. Méthodes de résolution numérique du formalisme théorique

Le travail théorique fourni durant cette thèse consiste essentiellement à formuler l'électrostatique de l'interface de particules molles isolées ou en interaction, en se basant sur la théorie de champ moyen de Poisson-Boltzmann [2] modifiée suivant de nouveaux paradigmes émergents [26]. Les expressions développées à la main (papier, crayon) qui constituent l'ensemble du formalisme des Chapitres 3, 4 et 5 ont demandé l'appui d'outils numériques adaptés pour valider leur formulation,

vérifier leur cohérence avec d'autres résultats connus (dans des cas limites), et évaluer leurs prédictions par rapport à celles de modèles de références.

Nous avons utilisé le logiciel de calcul scientifique MathCAD Prime 8.0 pour vérifier l'ensemble de nos équations analytiques (dimensionnement, factorisations, substitution de variables, etc.). Son interface 'bloc-notes' permet en effet de manipuler aisément des expressions algébriques avec un rendu simulant le format manuscrit classique. Nous nous sommes également servi des fonctions de calcul numérique basiques de MathCAD Prime 8.0 pour développer un algorithme de résolution basé sur la méthode Levenberg-Marquardt afin de générer les résultats présentés dans le Chapitre 4 (résolution des équations (6) et (9)).

La principale difficulté dans l'évaluation de notre formalisme réside essentiellement dans l'évaluation de la distribution du potentiel électrostatique aux interfaces molles isolées (Chapitre 3) ou en interaction (Chapitre 5). Cela nécessite de résoudre l'équation de Poisson Boltzmann corrigée avec l'ajout de l'effet de taille des ions et des charges structurales, du décrément diélectrique et des corrélations ion-ion, pour des interfaces molles isolées ou en interaction : équation (10) du Chapitre 3 et équation (10) du Chapitre 5, respectivement. Dans les deux cas, il s'agit alors de résoudre une équation différentielle non linéaire d'ordre 4 dans un système défini par ses conditions limites. Pour résoudre ce problème, nous avons retenu un solveur : COLSYS [224].

Le principe de COLSYS est de résoudre des systèmes d'équations différentielles ordinaires (EDO) définis par des conditions limites mixtes, en utilisant la méthode de collocation de spline aux points de Gauss et une méthode de Newton amortie [224]. Dans COLSYS, la procédure de sélection adaptative du maillage – i.e. dans notre cas, l'ensemble des positions aux interfaces molles permettant de résoudre numériquement l'EDO gouvernant la distribution de potentiel – contribue à garantir que les solutions approximatives fournies sont précises et efficaces (vis-à-vis du temps calcul), même pour un problème complexe d'ordre 4. Le processus de sélection du maillage est basé sur une estimation de l'erreur qui est calculée à chaque point de maillage. L'estimation de l'erreur entre la solution approximative obtenue par collocation et la solution exacte (inconnue) est utilisée pour déterminer les points du maillage qui doivent être affinés ou élargis afin d'améliorer la précision de la solution. La procédure de sélection de maillage est conçue pour équilibrer les besoins de précision et d'efficacité, de sorte que la solution puisse être calculée en un temps raisonnable (quelques secondes). Contrairement à d'autres codes, la procédure de sélection du maillage dans COLSYS est donc libre de changer chaque point de maillage intérieur pendant le raffinement des solutions. Cela permet un ajustement flexible des maillages pour incorporer des caractéristiques extrêmes de la solution (ex. fortes variations de la distribution de potentiel) avec un nombre de mailles relativement petit. Au final, nous avons confronté COLSYS aux solveurs 'modernes' bvp4c, bvp5c, ODE45, ODE75 proposés par

Matlab et ces derniers ont montré des performances bien moindres tant en termes de précision que de temps de calcul, du fait souvent d'un maillage peu efficace face à la complexité du problème.

Avant tout, nous avons conçu notre modèle numérique pour qu'il puisse représenter la plus grande variété de scénarios possibles en accord avec notre formalisme de l'électrostatique des particules molles. Dans sa version la plus aboutie du Chapitre 5 (interactions électrostatiques entre particules molles), notre algorithme permet de paramétrer en entrée la concentration ionique, les propriétés différenciées des anions et cations (valences, volumes exclus, coefficients diélectriques), la longueur de corrélation ion-ion, les propriétés différenciées des particules molles (rayon, épaisseur de couronne, diffusivité, densité et taille des charges structurales, potentiel ou densité surfacique de charges du cœur), et la distance de séparation minimale (sur l'axe de centre à centre) entre les surfaces des particules molles.

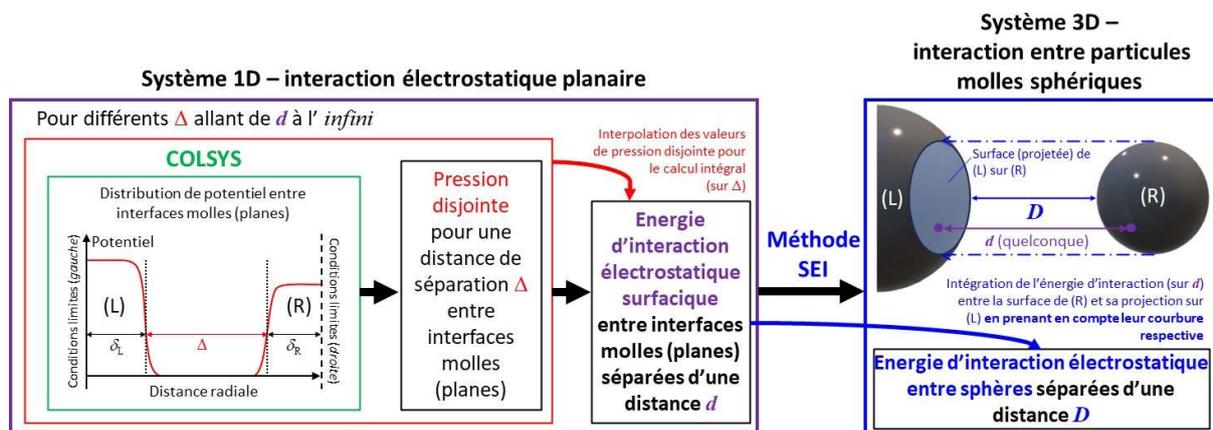


Figure 11. Schéma de fonctionnement de l'algorithme (FORTRAN) de calcul de l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules molles sphériques, basé sur la méthode d'Intégration des Eléments de Surface (SEI) [90] et utilisant le solveur *colsys.f* [224]. Les particules molles en interactions, notées (L) et (R), possèdent chacune une couronne molle d'épaisseur δ_L (m) et δ_R (m), respectivement. Les 'surfaces' des deux couronnes molles sont distantes d'une longueur D (m) sur l'axe de centre à centre. Dans l'algorithme, le 'premier bloc' (violet) permet de calculer l'énergie d'interactions électrostatique surfacique déterminée dans un système (1D) où l'interface molle des deux particules est considérée comme étant des plans semi-infinis. Le cœur de ce bloc de calcul repose sur l'utilisation du solveur COLSYS (vert) pour détermine la distribution de potentiel électrostatique entre des deux interfaces molles séparées d'une distance donnée. Ensuite, suivant la méthode SEI, l'algorithme utilise les résultats du premier bloc pour calculer l'énergie électrostatique d'interaction totale entre les particules molles sphériques ((L) et (R)) en prenant en compte la courbure des deux surfaces – i.e. la courbure du champ des interactions [92]. Cf. détails dans le texte.

A partir des données d'entrées ci-dessus, notre programme calcule l'énergie totale d'interaction électrostatique entre deux particules sphériques molles (cf. Chapitre 5). Le cœur de l'algorithme consiste à exprimer les valeurs de la distribution de potentiel entre les deux particules en assimilant leur interface molle respective à une surface plane semi-infinie (dans la situation d'une double couche

électrique fine par rapport au rayon particulaire, cf. Chapitre 1 §2). Pour cela, notre programme utilise le solveur COLSYS pour résoudre l'EDO qui gouverne la distribution de potentiel dans ce système unidimensionnel – i.e. l'équation (10) ainsi que les expressions analytiques de chacun de ses termes exprimés en fonction du potentiel (équations (1,2,3,6,7,8)) du Chapitre 5. Par ailleurs, l'utilisation de COLSYS nécessite de reformuler l'EDO selon l'expression du terme dérivé du potentiel (par rapport à la variable spatiale du problème) de plus haut degré. Le solveur fournit alors les valeurs du potentiel électrostatique et de l'ensemble de ses dérivées (jusqu'à l'ordre 4) pour toutes positions comprises entre les deux interfaces molles (planes), pour une valeur de distance de séparation entre interfaces molles, notée Δ (m) (bloc vert, **Figure 11**). L'évaluation du potentiel et de ses dérivés (spatiales) entre les deux interfaces molles permet ensuite de calculer la pression disjointe (cf. équation (16) Chapitre 5) pour un Δ donné. Ce processus de calcul de la pression disjointe (à partir de la distribution de potentiel) est répété pour des valeurs incrémentales de Δ , comprises entre la valeur de la distance minimale de séparation entre les surfaces des deux sphères (spécifiée en entrée), notée D (m), et une valeur suffisamment grande telle que la pression disjointe (entre les interfaces) soit nulle (bloc rouge, **Figure 11**). Une fois l'ensemble des valeurs de pressions disjointes calculé (pour différents Δ), l'algorithme amorce la transition d'un système 1D d'interfaces planes en interaction électrostatique, à un système 3D d'interaction entre deux particules sphériques, en suivant la méthode d'Intégration des Éléments de Surface (SEI [90], cf. Chapitre 1 et 5).

Dans cette nouvelle phase, l'algorithme utilise une méthode d'interpolation (*spline*) pour pouvoir calculer l'intégrale de valeurs de la pression disjointe selon Δ compris entre une valeur de distance de séparation d (m) et une distance 'infinie' (où la pression disjointe est nulle). Cette valeur intégrale correspond à l'énergie d'interaction électrostatique surfacique entre deux interfaces molles (planes) séparée d'une distance d (cf. équation (17) Chapitre 5). Dans le système 3D (**Figure 11**), d correspond à la distance de séparation entre un point – i.e. élément de surface infinitésimal – de la sphère la plus incurvée (R), et le point projeté selon la direction de centre à centre sur la surface de la particule la moins incurvée (L) (**Figure 11**). Selon le modèle de SEI [90], l'ensemble des points projetés constitue la portion de surface de (L) participant aux interactions électrostatiques avec l'intégralité des éléments de surface de (R) (cf. Chapitre 1). Dans un système de coordonnées sphériques, l'algorithme procède enfin au calcul de l'intégrale selon d compris entre D et le diamètre de (R) plus D , des énergies d'interaction entre éléments infinitésimaux de la surface de (R) et leur projeté sur (L), en prenant en compte la courbure des surfaces de (L) et (R) (cf. équation (18) Chapitre 5). L'énergie d'interaction entre éléments infinitésimaux de surface de (L) et (R) séparés d'une distance d est obtenue en multipliant l'énergie d'interaction électrostatique surfacique – calculée comme indiqué précédemment, l'aire d'une surface infinitésimale de (R) (en coordonnée sphérique), et deux scalaires

caractérisant chacun l'orientation d'un élément de surface par rapport à la direction de centre à centre (cf. équation (19) Chapitre 5). Ainsi, l'algorithme fournit l'énergie d'interaction électrostatique totale entre deux particules molles sphériques séparées d'une distance D (**Figure 11**).

L'algorithme de résolution que nous avons développé sur la base de COLSYS pour le Chapitre 5 comporte 6080 lignes codées en FORTRAN via l'interpréteur Visual Compact 6.0. Les sorties du programme (positions, distribution de potentiel 1D, énergie d'interaction sphère-sphère, etc.) sont fournies sous format .txt puis récupérées par notre programme MATLAB qui met en forme et affiche les résultats (cf. figures des Chapitres 3 et 5). Au final, nous disposons d'un outil efficace et flexible permettant d'évaluer l'énergie d'interaction entre deux particules molles avec des dimensions et propriétés électrostatiques différentes et pour des électrolytes aux propriétés variées (dense ou non, symétrique ou asymétrique, etc.), balayant l'ensemble des prédictions possibles de notre formalisme analytique (cf. Chapitres 3, 4 et 5).

Conclusions et perspectives

La réactivité des biointerfaces avec les ions, particules ou macrosurfaces (biotiques ou abiotiques) des milieux aquatiques suscite un intérêt soutenu dans différents domaines scientifiques et industriels. En prenant le cas des microalgues, l'étude des mécanismes régissant leurs interactions trouve des applications, par exemple, dans la bioremédiation des environnements aquatiques (interactions avec des contaminants), ainsi que dans la production énergétique, alimentaire ou pharmaceutique (opérations s'appuyant sur des procédés de collecte des microalgues par flottation ou floculation). Parmi les propriétés importantes des interfaces algales et plus généralement des (bio)interfaces, la composante électrostatique joue un rôle important dans de nombreux processus physico-chimiques comme l'ad/absorption d'ions ou de molécules, ou encore l'agrégation des (bio)particules (stabilité colloïdale). De nombreuses (bio)particules arborent à leur périphérie une couche molle (e.g. polysaccharide, protéine, etc). Leurs biointerfaces possèdent ainsi une certaine perméabilité aux ions des milieux électrolytes et sont définies par une distribution tridimensionnelle de charges structurales issues, par exemple, de la dissociation de groupements fonctionnels. Les études expérimentales portant sur les propriétés électrostatiques de ces (bio)interfaces molles s'appuient souvent sur des méthodes électrocinétiques (ex. électrophorèse de microorganismes) pour analyser la structure et composition de leur double couche électrique (DCE) (définie comme l'organisation spatiale des (contre-)ions accumulés à une interface chargée) en fonction des propriétés du milieu (pH, salinité). L'analyse des résultats de ces mesures électrocinétiques – ainsi que ceux issus d'autres méthodes évaluant les propriétés électrostatiques interfaciales de (bio)surface molle (ex. mesures AFM utilisant des pointes chargées) – se basent communément sur une représentation champ moyen de Poisson-Boltzmann adaptée aux spécificités de la DCE des (bio)interfaces molles (modèle dit SMFPB pour Soft Mean Field Poisson Boltzmann). Contrairement au cas classique des interfaces dures (impermeables aux ions), les représentations SMFPB souffrent encore de plusieurs limitations liées notamment à la non-prise en compte des effets moléculaires des ions sur la DCE d'une interface molle chargée isolée ou en situation d'interaction électrostatique avec une autre particule.

Dans le Chapitre 2 de cette thèse, nous proposons une étude expérimentale multi-échelle des propriétés électrostatiques d'une bioparticule considérée comme une microalgue modèle, la *Chlorella vulgaris*, et ce en couplant des mesures par électrophorèse, des mesures de titrages potentiométriques par les protons et de Microscopie à Force Chimique. L'analyse des résultats d'électrophorèse des *C. vulgaris* sur la base du modèle de Duval et Ohshima [81] montre que ces microorganismes possèdent une interface molle anionique et hétérogène. En détail, le comportement électrophorétique des microalgues en fonction du pH et de la salinité indique que les *C. vulgaris*

possèdent une couche molle périphérique hétérogène ou diffuse (au niveau de la paroi/membrane cellulaire), et que cette hétérogénéité interfaciale est plus prononcée pour des concentrations ioniques faibles et sur la gamme de pH acide où la densité de charges structurales diminue. Contrairement au but recherché, les titrages potentiométriques par les protons ne nous fournissent pas d'information quantitative sur la distribution de groupements (dé)protonables à la surface des microalgues. En faisant varier les conditions de température et de luminosité, et en analysant les caractéristiques des titrages en fonction de la salinité, nous mettons en évidence que des processus biologiques déterminent fortement la quantité de protons absorbée ou rejetée par une solution contenant des microalgues, ex. on observe un relargage de protons par les microalgues à température ambiante et sous illumination (phénomène lié à la photosynthèse). Par la suite, les mesures CFM (Chemical Force Microscopy) avec des pointes cationiques nous ont permis de cartographier l'hétérogénéité spatiale des propriétés électrostatiques des surfaces anioniques des microalgues dans différentes conditions de pH, tout en établissant des connexions avec les résultats obtenus par électrophorèse. En comparant la composante électrostatique des interactions aux autres contributions liées à l'hydrophobie de surface et aux liaisons hydrogène, il semble que selon le pH du milieu l'interaction électrostatique domine ces autres contributions. De façon surprenante, dans nos conditions de mesures, les cartographies CFM réalisées à l'aide de pointes hydrophobes révèlent en outre une organisation spatiale régulière (motifs circulaires concentriques) de composants hydrophobes à la surface des microalgues, dont l'origine reste à déterminer.

Avec le Chapitre 3 nous ouvrons un volet théorique générique relatif à la représentation de la DCE des (bio)interfaces molles basée sur la théorie champ moyen de Poisson-Boltzmann. Dans ce chapitre, nous comblons l'écart théorique entre le niveau de formulation champ moyen de Poisson-Boltzmann établi pour les interfaces dures et celui existant (et perfectible) utilisé pour les interfaces molles. Pour ce faire, nous corrigeons la formulation SMFPB des effets de tailles des ions de l'électrolyte, des effets de décrétement diélectrique et des corrélations ion-ion. Nous établissons ce nouveau formalisme pour le cas d'une (bio)particule de type cœur(dur)/couronne(molle) sphérique isolée et pour laquelle l'épaisseur de la DCE est bien inférieure au rayon particulière. La prise en compte effective du volume des ions de l'électrolyte implique une limitation pour ce qui est de leur capacité à s'accumuler à une interface molle donnée. Ainsi, en considérant des ions de taille identique, l'écrantage des charges structurales est moins important que celui prédit par le modèle classique où les ions sont assimilés à des charges ponctuelles. En revanche, lorsque l'on tient compte de l'asymétrie naturelle entre tailles des cations et des anions, nous montrons que le pouvoir d'écrantage des contre-ions de la surface du cœur et/ou de la couronne peut excéder celui prédit par le modèle classique. En complément, nous considérons l'effet d'une taille finie des charges structurales, et montrons qu'elle engendre une

diminution des densités des co- et contre-ions à l'interface molle, ce qui réduit ainsi l'écrantage des charges de la couronne *et* de la surface du cœur de la particule. Nous avons aussi mis en évidence comment le décrément diélectrique induit une augmentation du champ électrostatique autour des interfaces cœur/couronne et couronne/solution, avec une augmentation de la concentration de l'électrolyte jusqu'à une valeur seuil. Pour une surface du cœur très fortement chargée et/ou un électrolyte très concentré, l'effet du décrément diélectrique peut alors engendrer une saturation de la distribution de contre-ions à proximité de la surface, ce qui réduit le champ électrostatique. Par ailleurs, nous montrons que les corrélations ion-ion induisent un excédent de (contre-)ions dans la DCE, ce qui produit un 'surécrantage' des charges structurales de la surface du cœur et de la couronne. Ces effets se traduisent par l'établissement d'un régime pseudo-oscillatoire de la distribution de potentiel aux abords des interfaces cœur/couronne et couronne/solution (apparition d'extrema locaux du potentiel). Les pseudo-oscillations dans la distribution de potentiel se propagent spatialement au-delà de la portée classique de la DCE, produisant notamment des inversions de signe du potentiel du côté solution de l'interface couronne/solution. En outre, la magnitude des effets moléculaires précités sur la DCE d'une interface molle est modulée par les valences (différenciées) des ions, ex. des contre-ions multivalents engendrent des effets moléculaires plus prononcés. Enfin, nous considérons de manière effective l'hétérogénéité d'une interface molle en introduisant une diffusivité (ou hétérogénéité) radiale de la couronne et de la distribution associée de charges structurales. En comparant avec la situation d'une interface molle homogène, la diffusivité de la couche molle entraîne une diminution du champ électrostatique à l'interface couronne/solution, ce qui génère une diminution de la magnitude des effets moléculaires et une augmentation de l'épaisseur de la DCE. Au final, la représentation SMFPB corrigée des effets moléculaires liés aux ions et aux charges structurales génère des écarts significatifs aux prédictions du modèle SMFPB classique, selon la concentration de l'électrolyte et de la distribution des charges structurales de l'interface molle.

Les implications du formalisme SMFPB corrigé nous conduisent dans le Chapitre 4 à réviser les conditions d'applicabilité de la représentation électrostatique dite de Donnan d'une interface molle. Dans cette représentation, il existe dans la couche molle une région (ou phase de Donnan) où le champ électrostatique est nul, i.e. les charges structurales de la couche sont contrebalancées par les contre-ions provenant de l'électrolyte. Nous nous intéressons alors plus particulièrement aux effets stériques des ions et des charges structurales, puisque les effets de décrément diélectrique et des corrélations ion-ion n'affectent pas la phase de Donnan. Comme évoqué plus haut, les effets des tailles différenciées des ions et des charges structurales conduisent à une sous- ou sur-évaluation de l'amplitude et de la portée de la distribution de potentiel à une interface molle selon le pouvoir d'écrantage des contre-ions. Dans la continuité de ce résultat, nous déterminons qu'une phase de

Donnan s'établit à une interface molle type-polyélectrolyte sous deux conditions : (i) l'écrantage des charges structurales par les contre-ions ne doit pas être limité par les effets stériques des ions et des charges structurales et, (ii) l'épaisseur de la couche doit excéder la distance de variation du potentiel à l'intérieur de la couronne. Nous développons alors une expression théorique pour cette distance vue comme la longueur de Debye opérationnelle dans la couche polyélectrolyte, et ce en fonction du potentiel de Donnan, des valences et tailles différenciées des ions et des charges structurales. Ensuite, nous développons une méthode numérique pour évaluer le potentiel de Donnan en considérant les propriétés différenciées des ions et des charges structurales, et nous montrons les frontières de son domaine d'existence en fonction des propriétés de la couche molle et de l'électrolyte (densités en ions, valences et tailles des ions et charges structurales). Dans les cas où un potentiel de Donnan existe, nous évaluons le ratio entre longueurs de Debye à l'intérieur et à l'extérieur de la couche molle. Fait remarquable, pour un électrolyte composé de cations et d'anions de tailles différentes, nous montrons que la longueur de Debye dans la couche polyélectrolyte peut être supérieure à celle dans l'électrolyte, ce qui va à l'encontre des prédictions de la représentation SMFPB classique.

Le Chapitre 5 reprend l'ensemble des développements théoriques précédents pour les étendre au cas où des interfaces molles sont en situation d'interaction électrostatique. Nous établissons alors l'expression de la pression disjointe résultant de la superposition des DCE de deux interfaces molles définies par des propriétés distinctes et en prenant en compte les effets moléculaires détaillés précédemment. Ensuite, en s'appuyant sur le formalisme de la méthode SEI (Surface Elements Integration), nous évaluons l'énergie d'interaction électrostatique entre particules molles sphériques dont le rayon excède la longueur de Debye. En comparant aux prédictions du modèle SMFPB classique, nous montrons comment les effets des tailles différenciées des co-/contre-ions et des charges structurales sur l'écrantage des interfaces molles chargées se répercutent sur la magnitude et la portée de l'interaction électrostatique, ex. un pouvoir d'écrantage plus important des contre-ions des couronnes réduit la portée et la magnitude de l'interaction électrostatique. De façon comparable, nous montrons que l'effet de décrétement diélectrique réduit la portée de l'interaction électrostatique entre particules molles. Quant aux corrélations ion-ion, nous montrons qu'elles produisent les effets les plus remarquables sur l'interaction électrostatique en générant une inversion du signe de l'énergie d'interaction à des distances interparticulaires intermédiaires de l'ordre de la longueur de Debye. Ainsi, nous montrons via la théorie SMFPB que la prédominance des corrélations locales entre ions peut générer une attraction ou une répulsion entre particules molles avec des charges (des couronnes) similaires ou opposées, respectivement. Nous nous intéressons également aux effets d'asymétrie entre propriétés des interfaces molles en interaction en prenant l'exemple de particules ayant une fonction zwitterionique et une couronne molle fine (par rapport à la longueur de Debye). Dans ces

conditions, les effets moléculaires peuvent accroître significativement l'énergie d'interaction électrostatique en modulant l'écrantage de la surface chargée du cœur d'une des particules molles. Le formalisme SEI nous a permis également d'entrevoir les effets de la courbure des surfaces en interaction sur l'énergie électrostatique, mais ce point reste à développer.

Afin de vérifier et évaluer les formulations SMFPB établies sur ces trois chapitres théoriques, nous avons développé une méthode de résolution numérique robuste et efficace. Notre outil offre la possibilité d'analyser l'ensemble des configurations de DCE (isolées ou en interaction) comprises dans le cadre formel de la représentation SMFPB corrigée des effets moléculaires liés aux ions et aux charges structurales pour des interfaces molles diffuses.

Dans un avenir proche, nous exploiterons la méthode SEI pour adresser le cas des interactions électrostatiques entre particules molles dont le rayon particulaire est de l'ordre ou inférieur à la longueur de Debye : les nanoparticules. Ces nouvelles conditions nous amèneront logiquement à reconsidérer l'utilisation de la représentation SMFPB unidimensionnelle (selon la dimension radiale des particules) et nous redévelopperons la formulation SMFPB dans un système de coordonnées sphériques avec la prise en compte des contributions latérales à la distribution de potentiel. Cette nouvelle formulation SMFPB pourra ensuite être implémentée dans la méthode SEI afin de comparer ses résultats avec les prédictions du modèle développé dans le Chapitre 5, et ainsi évaluer l'applicabilité de ce dernier pour le cas de nanoparticules (molles). Éventuellement, nos conclusions pourront contribuer plus largement à affiner la représentation des interactions électrostatiques impliquant des nanoparticules, lesquels suscitent un grand intérêt dans les sciences environnementales et les nanotechnologies.

L'étude expérimentale menée sur les *C. vulgaris* (Chapitre 2) constitue un travail exploratoire qui met en évidence plusieurs complexités relatives à la mesure des propriétés interfaciales des microalgues et l'influence de processus biologiques non maîtrisés (ex. effet de la lumière et la température sur les titrages). Dans l'immédiat, ce travail ouvre la voie à plusieurs autres développements concernant les microalgues. Notamment, il serait pertinent d'explorer davantage les liens entre les résultats de l'électrophorèse et les mesures du CFM. Nous pourrions réitérer les séries de mesures de spectroscopie de force avec les pointes cationiques, mais pour des concentrations ioniques plus faibles, i.e. dans des conditions où les propriétés électrostatiques de l'interface molle diffuse des microalgues sont les plus prononcées. Ensuite, en accord avec les résultats d'électrophorèse dans des conditions de (très) basse salinité, les variations de la diffusivité de l'interface des microalgues en fonction du pH pourraient être observées en mesurant la souplesse nanomécanique de la surface des *C. vulgaris* via des mesures de l'indentation d'une pointe AFM au contact d'une surface microalgale (par spectroscopie de force). Par ailleurs, nous prévoyons

d'investiguer l'origine des motifs formés par les composants hydrophobes révélés par les cartographies CFM à la surface des microalgues, en utilisant la microscopie confocale (démarche à développer).

À plus long terme, le formalisme SMFPB étendu développé dans cette thèse constitue une nouvelle base théorique qui permet d'inclure les effets moléculaires précités dans des méthodes d'analyse de différentes données expérimentales. Dans une perspective globale, notre étude théorique permet d'identifier l'importance d'un effet moléculaire par rapport à un autre dans différentes configurations d'interfaces molles isolées ou en interaction pouvant correspondre à des situations d'intérêts pratiques. Par exemple, pour des milieux électrolytiques avec des compositions ioniques complexes et/ou une salinité élevée, la prise en compte des effets de corrélations ion-ion permettrait de comprendre certains phénomènes d'interactions colloïdales (ex. attraction entre molécules d'ADN en présence de contre-ions multivalents [53]). Dans la pratique, notre représentation modifiée de la DCE trouve notamment une application dans l'évaluation des propriétés électrocinétiques des (bio)interfaces molles (ex. par électroosmose, potentiel/courant d'écoulement, électrophorèse) en tenant compte des tailles des ions et des charges structurales, et des corrélations ion-ion. Pour ce faire, la formulation SMFPB étendue devra être conjuguée avec une représentation des propriétés électrohydrodynamiques de l'écoulement tangentiel d'un fluide à une surface molle. Par ailleurs, les développements du Chapitre 4 permettent de discuter du domaine de validité de la représentation commune de Donnan pour l'électrostatique et l'électrocinétique des particules et surfaces molles, en particulier dans des électrolytes fortement concentrés où les effets stériques peuvent être significatifs. Cela concerne entre autres l'utilisation (systématique) de la représentation de Donnan pour évaluer l'adsorption d'ions métalliques et de protons par la matière organique particulaire : modèle d'adsorption compétitive non idéale (NICA)-Donnan à l'équilibre. Concernant la représentation de Donnan d'une interface molle, nous prévoyons de tester le modèle SMFPB étendu par une mesure du potentiel Donnan d'hydrogels à partir de mesures électrochimiques dans des électrolytes multivalents [308]. Plus généralement, différentes techniques expérimentales (ex. AFM, réflectivité par rayon X) pourraient être également employées pour évaluer la composition de la DCE à une interface molle afin de mettre en évidence les processus électrostatiques moléculaires liés aux ions d'un électrolyte.

En résumé, cette thèse souligne la nécessité de réévaluer certaines approches classiques sur l'analyse et la représentation de l'électrostatique des (bio)interfaces molles en général. La prise en compte des effets moléculaires des ions et des charges structurales sur le comportement de la DCE d'interfaces (molles) chargées dans la théorie de Poisson-Boltzmann offre la possibilité d'affiner notre compréhension de processus physico-chimiques impliquant des surfaces ou particules molles. Enfin, nous rappelons l'intérêt de coupler des mesures à différentes échelles pour capturer l'hétérogénéité (naturelle) de l'interface de bio- surfaces ou particules molles.

Références bibliographiques

- [1] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzschichten, *Ann Phys.* 243 (1879) 337–382. <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>.
- [2] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1910) 457–468.
- [3] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine Series* 6. 25 (1913) 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.
- [4] P. Debye, E. Hückel, Zur theorie der elektrolyte, *Physikalische Zeitschrift.* 9 (1923) 185–206.
- [5] J.G. Kirkwood, On the theory of strong electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.* 2 (1934). <https://doi.org/10.1063/1.1749393>.
- [6] M. Eigen, E. Wicke, The thermodynamics of electrolytes at higher concentration, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 702–714. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [7] W.E. Williams, Solution of a modified Poisson-Boltzmann equation for a single plane double layer, *Proc. Phys. Soc.* 66 (1953) 372–381. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/66/4/308>.
- [8] G.H. Bolt, Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer, *J. Colloid Interface Sci.* 10 (1955) 206–218. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(55\)90027-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(55)90027-1).
- [9] O. Stern, On the theory of the electrolytic double layer, *Journal for Electrochemistry and Applied Physical Chemistry.* 30 (1924) 508–516. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
- [10] M.H. Gorin, G.S. Adair, H.A. Abramson, J.J. Bikerman, A. Frumkin, J. Powney, L.J. Wood, S.R. Craxford, A.J. Ham, R.A. Gortner, A.J. Rutgers, R. Audubert, L.S. Moyer, E.A. Guggenheim, J.W. Wrzeszinski, E.J.W. Verwey, A.S. McFarlane, S. Levine, B. Derjaguin, The electrical double layer. General discussion, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 711. <https://doi.org/10.1039/tf9403600711>.
- [11] E. Gongadze, U. van Rienen, A. Iglíč, Generalized stern models of the electric double layer considering the spatial variation of permittivity and finite size of ions in saturation regime, *Cell. Mol. Biol. Lett.* 16 (2011) 576–594. <https://doi.org/10.2478/s11658-011-0024-x>.
- [12] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces with application to colloidal and biological system, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1985.
- [13] J. Lyklema, Fundamentals of interface and colloid science. Volume II: Solid-liquid interfaces, Academic Press, London, 1995.
- [14] A. Gupta, A. Govind Rajan, E.A. Carter, H.A. Stone, Ionic layering and overcharging in electrical double layers in a Poisson-Boltzmann model, *Phys. Rev. Lett.* 125 (2020) 188004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.188004>.

- [15] M.S. Kilic, M.Z. Bazant, Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages . I . Double-layer charging, *Phys. Rev. E.* 75 (2007) 021502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.021502>.
- [16] M. Bazant Z., B. Storey D., A. Kornyshev A., Double layer in ionic liquids: overscreening versus crowding, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 046102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.046102>.
- [17] D. Henderson, Recent progress in the theory of the electric double layer, *Prog. Surf. Sci.* 13 (1983) 197–224. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(83\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0079-6816(83)90004-7).
- [18] P. Batys, S. Luukkonen, M. Sammalkorpi, Ability of the Poisson-Boltzmann equation to capture molecular dynamics predicted ion distribution around polyelectrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 24583–24593. <https://doi.org/10.1039/c7cp02547e>.
- [19] H. Wang, Q. Qin, X. Liang, Solving the nonlinear Poisson-type problems with F-Trefftz hybrid finite element model, *Eng Anal Bound Elem.* 36 (2012) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2011.04.008>.
- [20] P. Batys, S. Luukkonen, M. Sammalkorpi, M. Polat, H. Polat, Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2017) 24583–24593. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.008>.
- [21] E.F. Márquez-Riquelme, L.H. García-Rubio, Numerical algorithm to solve the Poisson-Boltzmann equation in rectangular coordinates for high surface potentials, *Part. Sci. Technol.* 25 (2007) 449–468. <https://doi.org/10.1080/02726350701487306>.
- [22] M. Polat, H. Polat, Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.008>.
- [23] T.Y. Lin, C.L. Chen, Analysis of electroosmotic flow with periodic electric and pressure fields via the lattice Poisson-Boltzmann method, *Appl Math Model.* 37 (2013) 2816–2829. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.06.032>.
- [24] I. Ermolina, H. Morgan, The electrokinetic properties of latex particles: Comparison of electrophoresis and dielectrophoresis, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.003>.
- [25] D. Barten, J.M. Kleijn, J.F.L. Duval, H.P. v. Leeuwen, J. Lyklema, M.A. Cohen Stuart, Double layer of a gold electrode probed by AFM force measurements, *Langmuir.* 19 (2003) 1133–1139. <https://doi.org/10.1021/la0117092>.
- [26] A.A. Kornyshev, Double-layer in ionic liquids: paradigm change ?, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 5545–5557. <https://doi.org/10.1021/jp067857o>.

- [27] J.St.L. Philpot, LXXII. Some experimental support for Stern's theory of the electrolytic double layer , The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 13 (1932) 775–795. <https://doi.org/10.1080/14786449209461983>.
- [28] E.J.W. Verwey, The electrical double layer and the stability of lyophobic colloids, Chem. Rev. 16 (1935) 363–415. <https://doi.org/10.1021/cr60055a002>.
- [29] C.F. Zukoski, D.A. Saville, The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the Stern layer. I The dynamic model. II Comparisons between theory and experiment, J. Colloid Interface Sci. 114 (1986) 32–53.
- [30] A. Gupta, H.A. Stone, Electrical double layers: effects of asymmetry in electrolyte valence on steric effects, dielectric decrement, and ion-ion correlations, Langmuir. 34 (2018) 11971–11985. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02064>.
- [31] J.P. Valleau, G.M. Torrie, The electrical double layer. III. Modified Gouy-Chapman theory with unequal ion sizes, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4623–4630. <https://doi.org/10.1063/1.443542>.
- [32] I. Borukhov, D. Andelman, Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation, Phys. Rev. Lett. 79 (1997).
- [33] J.J. López-García, M.J. Aranda-Rascón, J. Horro, Electrical double layer around a spherical colloid particle: The excluded volume effect, J. Colloid Interface Sci. 316 (2007) 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.054>.
- [34] G. Tresset, Generalized Poisson-Fermi formalism for investigating size correlation effects with multiple ions, Phys. Rev. E. 78 (2008) 061506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.061506>.
- [35] D.C. Grahame, Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions, J. Chem. Phys. 18 (1950) 903–909. <https://doi.org/10.1063/1.1747807>.
- [36] J.J. Bikerman, XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 33 (1942) 384–397.
- [37] P. Debye, Polar molecules, New York, 1929.
- [38] J.B. Hasted, D.M. Ritson, C.H. Collie, Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts I and II, J. Chem. Phys. 16 (1948) 1. <https://doi.org/10.1063/1.1746645>.
- [39] Y. Nakayama, D. Andelman, Differential capacitance of the electric double layer: The interplay between ion finite size and dielectric decrement, J. Chem. Phys. 142 (2015) 044706. <https://doi.org/10.1063/1.4906319>.
- [40] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, R. Podgornik, Dielectric decrement as a source of ion specific effects, J. Chem. Phys. 134 (2011) 074705–074705–12. <https://doi.org/10.1063/1.3549915>.
- [41] W.L. Brown, Entropie de configuration , solution solide et structure cristalline, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94 (1971) 38–44. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1971.6548>.

- [42] G.S. Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 924–933. <https://doi.org/10.1063/1.1672157>.
- [43] R. Kjellander, S. Marcělja, Correlation and image charge effects in electric double layers, *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984) 49–53. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)87039-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)87039-6).
- [44] P. Attard, Ion condensation in the electric double layer and the corresponding Poisson-Boltzmann effective surface charge, *J. Phys. Chem. Lett.* 99 (1995) 14174–14181. <https://doi.org/10.1021/j100038a060>.
- [45] M. Quesada-Pérez, E. Gonzalez-Tovar, A. Martín-Molina, M. Lozada-Cassou, R. Hidalgo-Alvarez, Overcharging in colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann approach, *Chemphyschem.* 4 (2003) 234–248. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390040>.
- [46] L. Belloni, Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 140 (1998) 227–243.
- [47] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system . I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258. <https://doi.org/10.1063/1.115773>.
- [48] R. Kjellander, D.J. Mitchell, Dressed-ion theory for electrolyte solutions: A Debye-Hückel-like reformulation of the exact theory for the primitive model, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 603–626. <https://doi.org/10.1063/1.468116>.
- [49] R.M. Adar, S.A. Safran, H. Diamant, D. Andelman, Screening length for finite-size ions in concentrated electrolytes, *Phys. Rev. E.* 100 (2019) 042615. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.042615>.
- [50] N.B. Ludwig, K. Dasbiswas, D. V. Talapin, S. Vaikuntanathan, Describing screening in dense ionic fluids with a charge-frustrated Ising model, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 164505. <https://doi.org/10.1063/1.5043410>.
- [51] S.W. Coles, C. Park, R. Nikam, M. Kanduč, J. Dzubiella, B. Rotenberg, Correlation length in concentrated electrolytes: insights from all-atom molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B.* 124 (2020) 1778–1786. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10542>.
- [52] A.M. Smith, A.A. Lee, S. Perkin, The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 2157–2163. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00867>.
- [53] Y. Levin, Electrostatic correlations : from plasma to biology, *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002) 1577. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/65/11/201>.
- [54] A. Kubíčková, T. Kříek, P. Coufal, M. Vazdar, E. Wernersson, J. Heyda, P. Jungwirth, Overcharging in biological systems: Reversal of electrophoretic mobility of aqueous polyaspartate by

- multivalent cations, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 186101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.186101>.
- [55] P. Debye, A.M. Bueche, Intrinsic viscosity, diffusion, and sedimentation rate of polymers in solution, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 573–579. <https://doi.org/10.1063/1.1746948>.
- [56] J.J. Hermans, Sedimentation and electrophoresis of porous spheres, *J. Polym. Sci.* 18 (1955) 527–534. <https://doi.org/10.1002/pol.1955.120189008>.
- [57] J.J. Hermans, J.T.G. Overbeek, The dimensions of charged long chain molecules in solutions containing electrolytes, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas.* 67 (1948) 761–776. <https://doi.org/10.1002/recl.19480671002>.
- [58] F.G. Donnan, The theory of membrane equilibria, *Chem. Rev.* 1 (1924) 73–90. <https://doi.org/10.1021/cr60001a003>.
- [59] D.H. Heard, G.V.F. Seaman, The influence of pH and ionic strength on the electrokinetic stability of the human erythrocyte membrane, *J. Gen. Physiol.* 43 (1960) 635–654. <https://doi.org/10.1085/jgp.43.3.635>.
- [60] E. Donath, V. Pastushenko, Electrophoretical study of cell surface properties. The influence of the surface coat on the electric potential distribution and on general electrokinetic properties of animal cells, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 104 (1979) 543–554. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)81067-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)81067-0).
- [61] R.W. Wunderlich, The effects of surface structure on the electrophoretic mobilities of large particles, *J. Colloid Interface Sci.* 88 (1982) 385–397. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90267-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90267-3).
- [62] S. Levine, M. Levine, K.A. Sharp, D.E. Brooks, Theory of the electrokinetic behavior of human erythrocytes, *Biophys. J.* 42 (1983) 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(83\)84378-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(83)84378-1).
- [63] E. Donath, A. Voigt, Streaming current and streaming potential on structured surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 109 (1986) 122–139. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90288-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90288-2).
- [64] H. Ohshima, S. Ohki, Donnan potential and surface potential of a charged membrane, *Biophys. J.* 47 (1985) 673–678. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(85\)83963-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(85)83963-1).
- [65] H. Ohshima, Donnan potential and surface potential of a spherical soft particle in an electrolyte solution, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.03.021>.
- [66] H. Ohshima, T. Kondo, Electrophoresis of large colloidal particles with surface charge layers. Position of the slipping plane and surface layer thickness, *Colloid Polym Sci.* 264 (1986) 1080–1084. <https://doi.org/10.1007/BF01410326>.

- [67] H. Ohshima, T. Kondo, Electrophoretic mobility and Donnan potential of a large colloidal particle with a surface charge layer, *J. Colloid Interface Sci.* 116 (1987) 305–311. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90127-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90127-5).
- [68] H. Ohshima, Electrophoresis of soft particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 62 (1995) 189–235. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00279-Y](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00279-Y).
- [69] H. Ohshima, Electrophoresis of soft particles: Analytic approximations, *Electrophoresis*. 27 (2006) 526–533. <https://doi.org/10.1002/elps.200500636>.
- [70] A. Mauro, Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance, *Biophys. J.* 2 (1962) 179–198. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(62\)86848-9](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(62)86848-9).
- [71] K. Makino, H. Ohshima, Soft particle analysis of electrokinetics of biological cells and their model systems, *Sci Technol Adv Mater.* 12 (2011) 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/2/023001>.
- [72] P.P. Gopmandal, S. De, S. Bhattacharyya, H. Ohshima, Impact of ion-steric and ion-partitioning effects on electrophoresis of soft particles, *Phys. Rev. E.* 102 (2020) 032601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.032601>.
- [73] S.S. Barman, S. Bhattacharyya, Finite ion size and ion permittivity effects on gel electrophoresis of a soft particle, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 636 (2022) 128088. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128088>.
- [74] S. Chanda, S. Das, Effect of finite ion sizes in an electrostatic potential distribution for a charged soft surface in contact with an electrolyte solution, *Phys. Rev. E.* 89 (2014) 012307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.012307>.
- [75] J. Andrews, S. Das, Effect of finite ion sizes in electric double layer mediated interaction force between two soft charged plates, *RSC Adv.* 5 (2015) 46873. <https://doi.org/10.1039/c5ra03476k>.
- [76] H. Ohshima, T. Kondo, Potential and pH distribution across a membrane with a surface layer of ionizable groups, *J. Theor. Biol.* 124 (1987) 191–198. [https://doi.org/10.1016/S0022-5193\(87\)80261-8](https://doi.org/10.1016/S0022-5193(87)80261-8).
- [77] J.F.L. Duval, H.P. Van Leeuwen, Electrokinetics of diffuse soft interfaces. I. Limit of low donnan potentials, *Langmuir*. 20 (2004) 10324–10336. <https://doi.org/10.1021/la0400508>.
- [78] J.F.L. Duval, Electrokinetics of diffuse soft interfaces. II. Analysis based on the nonlinear poisson-boltzmann equation, *Langmuir*. 21 (2005) 3247–3258. <https://doi.org/10.1021/la040108i>.
- [79] L.P. Yezek, J.F.L. Duval, H.P. Van Leeuwen, Electrokinetics of diffuse soft interfaces. III. Interpretation of data on the polyacrylamide/water interface, *Langmuir*. 21 (2005) 6220–6227. <https://doi.org/10.1021/la0580006>.

- [80] J.F.L. Duval, R. Zimmermann, A.L. Cordeiro, N. Rein, C. Werner, Electrokinetics of diffuse soft interfaces. IV. Analysis of streaming current measurements at thermoresponsive thin films, *Langmuir*. 25 (2009) 10691–10703. <https://doi.org/10.1021/la9011907>.
- [81] J.F.L. Duval, H. Ohshima, Electrophoresis of diffuse soft particles, *Langmuir*. 22 (2006) 3533–3546. <https://doi.org/10.1021/la0528293>.
- [82] J.F.L. Duval, J. Merlin, P.A.L. Narayana, Electrostatic interactions between diffuse soft multi-layered (bio)particles: Beyond Debye-Hückel approximation and Deryagin formulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1037–1053. <https://doi.org/10.1039/c004243a>.
- [83] M. Moussa, C. Caillet, R.M. Town, J.F.L. Duval, Remarkable electrokinetic features of charge-stratified soft nanoparticles: Mobility reversal in monovalent aqueous electrolyte, *Langmuir*. 31 (2015) 5656–5666. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01241>.
- [84] M. Muthukumar, Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9343–9350. <https://doi.org/10.1063/1.1701839>.
- [85] E.J.W. Verwey, Theory stability of lyophobic colloids, *J. Phys. Colloid Chem.* 51 (1947) 631–636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>.
- [86] H.C. Hamaker, The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*. 4 (1937) 1058–1072. [https://doi.org/10.1016/s0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/s0031-8914(37)80203-7).
- [87] E.J.W. Verwey, On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobe sols, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1940) 203–215. <https://doi.org/10.1039/tf9403500203>.
- [88] T. Markovich, D. Andelman, R. Podgornik, Charged Membranes: Poisson-Boltzmann theory, DLVO paradigm and beyond, (2016). <https://doi.org/10.1201/9780429194078>.
- [89] B. Derjaguin, Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, *Kolloid Z.* 69 (1934) 155–164.
- [90] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, Surface element integration: A novel technique for evaluation of DLVO interaction between a particle and a flat plate, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 273–285. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5076>.
- [91] E. Barouch, E. Matijević, V.A. Parsegian, The accuracy of the Derjaguin approximation for the electrostatic double-layer interaction between curved surfaces bearing constant potentials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 82 (1986) 2801–2809. <https://doi.org/10.1039/F19868202801>.
- [92] S. Bhattacharjee, C.-H. Ko, M. Elimelech, DLVO Interaction between Rough Surfaces, *Langmuir*. 14 (1998) 3365–3375. <https://doi.org/10.1021/la971360b>.
- [93] E.M. V. Hoek, S. Bhattacharjee, M. Elimelech, Effect of membrane surface roughness on colloid-membrane DLVO interactions, *Langmuir*. 19 (2003) 4836–4847. <https://doi.org/10.1021/la027083c>.

- [94] N. V Churaev, The DLVO theory in Russian colloid science, *Adv. Colloid Interface Sci.* . 83 (1999) 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00067-0).
- [95] J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science volume IV: Particulate colloids*, 2005.
- [96] C. Dika, M.H. Ly-Chatain, G. Francius, J.F.L. Duval, C. Gantzer, Non-DLVO adhesion of F-specific RNA bacteriophages to abiotic surfaces: Importance of surface roughness, hydrophobic and electrostatic interactions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 435 (2013) 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.045>.
- [97] P.B. Lorenz, Phenomenology of electro-osmosis and streaming potential, *J. Phys. Chem.* . 56 (1952) 775–778. <https://doi.org/10.1021/j150498a031>.
- [98] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *Pure Appl. Chem.* . 77 (2005) 1753–1805. <https://doi.org/10.1351/pac200577101753>.
- [99] J.Th.G. Overbeek, Theorie der electrophorese Het relaxatie-effect, 1941. <http://arxiv.org/abs/1907.05542>.
- [100] P.H. Wiersema, A.L. Loeb, J.Th.G. Overbeek, Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle, *J. Colloid Interface Sci.* 22 (1966) 78–99. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90069-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90069-5).
- [101] M. Smoluchowski, Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs, *Bull. Acad. Sci. Cracovie.* 182 (1903).
- [102] B. V. Derjaguin, S.S. Dukhin, V.N. Shilov, Kinetic aspects of electrochemistry of disperse systems. Part I. Introduction, *Adv. Colloid Interface Sci.* . 13 (1980) 141–152. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)87004-7).
- [103] S.S. Dukhin, Nonequilibrium electric surface phenomena, *Adv. Colloid Interface Sci.* 44 (1993) 1–134. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(93\)80021-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(93)80021-3).
- [104] R.W. O'Brien, L.R. White, Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* 74 (1978) 1607–1626. <https://doi.org/10.1039/f29787401607>.
- [105] R.J. Hunter, The interpretation of electrokinetic potentials, *J. Colloid Interface Sci.* 22 (1966) 231. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90028-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90028-2).
- [106] C. Pagnout, R.M. Présent, P. Billard, E. Rotureau, J.F.L. Duval, What do luminescent bacterial metal-sensors probe? Insights from confrontation between experiments and flux-based theory, *Sens. Actuators B Chem.* 270 (2018) 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.033>.
- [107] J.F.L. Duval, K.I. Wilkinson, H.P. Van Leeuwen, J. Buffle, Humic substances are soft and permeable: Evidence from their electrophoretic mobilities, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6435–6445. <https://doi.org/10.1021/es050082x>.

- [108] J.F.L. Duval, H.J. Busscher, B. Van De Belt-Gritter, H.C. Van Der Mei, W. Norde, Analysis of the interfacial properties of fibrillated and nonfibrillated oral streptococcal strains from electrophoretic mobility and titration measurements: Evidence for the shortcomings of the “classical soft-particle approach,” *Langmuir*. 21 (2005) 11268–11282. <https://doi.org/10.1021/la051735q>.
- [109] J.F.L. Duval, F. Gaboriaud, Progress in electrohydrodynamics of soft microbial particle interphases, *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 15 (2010) 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.12.002>.
- [110] P.P. Gopmandal, J.F.L. Duval, Electrostatics and electrophoresis of engineered nanoparticles and particulate environmental contaminants: Beyond zeta potential-based formulation, *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 60 (2022) 101605. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101605>.
- [111] J.R.S. Martin, I. Bihannic, C. Santos, J.P.S. Farinha, B. Demé, F.A.M. Leermakers, J.P. Pinheiro, E. Rotureau, J.F.L. Duval, Structure of multiresponsive brush-decorated nanoparticles: A combined electrokinetic, DLS, and SANS study, *Langmuir*. 31 (2015) 4779–4790. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00530>.
- [112] P. Mahapatra, H. Ohshima, P.P. Gopmandal, Electrophoresis of liquid-layer loaded particles: impact of ion partitioning and ion steric effects, *Langmuir*. 37 (2021) 11316–11329. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01875>.
- [113] P. Mahapatra, P.P. Gopmandal, J.F.L. Duval, Effects of dielectric gradients-mediated ions partitioning on the electrophoresis of composite soft particles: an analytical theory, *Electrophoresis*. 42 (2021) 153–162. <https://doi.org/10.1002/elps.202000123>.
- [114] G. Binnig, C.F. Quate, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett*. 56 (1986) 930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [115] S.A.C. Gould, B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S. Manne, H.G. Hansma, P.K. Hansma, J. Massie, M. Longmire, V. Elings, B.D. Northern, B. Mukerjee, C.M. Peterson, W. Stoeckenius, T.R. Albrecht, C.F. Quate, From atoms to integrated circuit chips, blood cells, and bacteria with the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 8 (1990) 369–373. <https://doi.org/10.1116/1.576398>.
- [116] W.A. Ducker, R.F. Cook, D.R. Clarke, Force measurement using an ac atomic force microscope, *J. Appl. Phys*. 67 (1990) 4045–4052. <https://doi.org/10.1063/1.344961>.
- [117] W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, *Nature (London)*. 353 (1991) 239–241. <https://doi.org/10.1038/353239a0>.

- [118] Y.Q. Li, N.J. Tao, J. Pan, A.A. Garcia, S.M. Lindsay, Direct measurement of interaction forces between colloidal particles using the scanning force microscope, *Langmuir*. 9 (1993) 637–641. <https://doi.org/10.1021/la00027a003>.
- [119] F. Gaboriaud, M.L. Gee, R. Strugnell, J.F.L. Duval, Atomic force microscopy study of non-DLVO interactions between drops and bubbles, *Langmuir*. 37 (2021) 6830–6837. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00937>.
- [120] A.C. Hillier, S. Kim, A.J. Bard, Measurement of double-layer forces at the electrode/electrolyte interface using the atomic force microscope: potential and anion dependent interactions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18808–18817. <https://doi.org/10.1021/jp961629k>.
- [121] K. Besteman, M.A.G. Zevenbergen, H.A. Heering, S.G. Lemay, Direct observation of charge inversion by multivalent ions as a universal electrostatic phenomenon, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.170802>.
- [122] A. Noy, D. V. Vezenov, C.M. Lieber, Chemical force microscopy, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 381–421. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.381>.
- [123] J.P. Aimé, Z. Elkaakour, C. Odin, T. Bouhacina, D. Michel, J. Curély, A. Dautant, Comments on the use of the force mode in atomic force microscopy for polymer films, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 754–762. <https://doi.org/10.1063/1.357777>.
- [124] H. Schönherr, Z. Hruska, G.J. Vancso, Toward high resolution mapping of functional group distributions at surface-treated polymers by AFM using modified tips, *Macromolecules*. 33 (2000) 4532–4537. <https://doi.org/10.1021/ma991360d>.
- [125] G. Mao, Y. Tsao, M. Tirrell, H.T. Davis, V. Hessel, H. Ringsdorf, Self-Assembly of photopolymerizable bolaform amphiphile mono-and multilayers, *Langmuir*. 9 (1993) 3461–3470. <https://doi.org/10.1021/la00036a022>.
- [126] C. Amiel, M. Sikka, J.W. Schneider, Y.-H. Tsao, M. Tirrell, J.W. Mays, Adsorption of hydrophilic-hydrophobic block copolymers on silica from aqueous solutions, *Macromolecules*. 28 (1995) 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ma00113a015>.
- [127] B.C. Van Der Aa, M. Asther, Y.F. Dufrêne, Surface properties of *Aspergillus oryzae* spores investigated by atomic force microscopy, *Colloids Surf. B.* 24 (2002) 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(01\)00277-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(01)00277-6).
- [128] D. V. Vezenov, A. Noy, P. Ashby, Chemical force microscopy: Probing chemical origin of interfacial forces and adhesion, *J Adhes Sci Technol.* 19 (2005) 313–364. <https://doi.org/10.1163/1568561054352702>.

- [129] M.I. Giannotti, G.J. Vancso, Interrogation of single synthetic polymer chains and polysaccharides by AFM-based force spectroscopy, *ChemPhysChem*. 8 (2007) 2290–2307. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700175>.
- [130] M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J.M. Fernandez, H.E. Gaub, Reversible unfolding of individual Titin immunoglobulin domains by AFM, *Science (AAAS)*. 276 (1997) 1109–1112. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1109>.
- [131] P.E. Marszalek, A.F. Oberhauser, Y.-P. Pang, J.M. Fernandez, Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring, *Nature (London)*. 396 (1998) 661–664. <https://doi.org/10.1038/25322>.
- [132] E. Dague, D. Alsteens, J.P. Latgé, C. Verbelen, D. Raze, A.R. Baulard, Y.F. Dufrêne, Chemical force microscopy of single live cells, *Nano Lett.* 7 (2007) 3026–3030. <https://doi.org/10.1021/nl071476k>.
- [133] J.F.L. Duval, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Offroy, N. Lesniewska, B. Sohm, H. Le Cordier, C. Mustin, C. Pagnout, A. Beaussart, New insights into the effects of growth phase and enzymatic treatment on the cell-wall properties of *Chlorella vulgaris* microalgae, *Algal Res.* 69 (2023) 102955. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102955>.
- [134] F. Ahimou, F.A. Denis, A. Touhami, Y.F. Dufrêne, Probing microbial cell surface charges by atomic force microscopy, *Langmuir*. 18 (2002) 9937–9941. <https://doi.org/10.1021/la026273k>.
- [135] A. Beaussart, C. Beloin, J.M. Ghigo, M.P. Chapot-Chartier, S. Kulakauskas, J.F.L. Duval, Probing the influence of cell surface polysaccharides on nanodendrimer binding to Gram-negative and Gram-positive bacteria using single-nanoparticle force spectroscopy, *Nanoscale*. 10 (2018) 12743–12753. <https://doi.org/10.1039/c8nr01766b>.
- [136] F. Gaboriaud, M.L. Gee, R. Strugnell, J.F.L. Duval, Coupled electrostatic, hydrodynamic, and mechanical properties of bacterial interfaces in aqueous media, *Langmuir*. 24 (2008) 10988–10995. <https://doi.org/10.1021/la800258n>.
- [137] J.A. Garrido-Cardenas, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Acien-Fernandez, E. Molina-Grima, Microalgae research worldwide, *Algal Res.* 35 (2018) 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.08.005>.
- [138] J. Milano, H.C. Ong, H.H. Masjuki, W.T. Chong, M.K. Lam, P.K. Loh, V. Vellayan, Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 58 (2016) 180–197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.150>.
- [139] A. Raheem, P. Prinsen, A.K. Vuppaladadiyam, M. Zhao, R. Luque, A review on sustainable microalgae based biofuel and bioenergy production: Recent developments, *J. Clean. Prod.* 181 (2018) 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.125>.

- [140] M.F. De Jesus Raposo, R.M.S.C. De Morais, A.M.M.B. De Morais, Bioactivity and applications of sulphated polysaccharides from marine microalgae, *Mar. Drugs*. 11 (2013) 233–252. <https://doi.org/10.3390/md11010233>.
- [141] J. Benemann, Microalgae for biofuels and animal feeds, *Energies (Basel)*. 6 (2013) 5869–5886. <https://doi.org/10.3390/en6115869>.
- [142] T.D.P. Nguyen, M. Frappart, P. Jaouen, J. Pruvost, P. Bourseau, Harvesting *Chlorella vulgaris* by natural increase in pH: effect of medium composition, *Environ. Technol.* 35 (2014) 1378–1388. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.868531>.
- [143] T. Ndikubwimana, X. Zeng, N. He, Z. Xiao, Y. Xie, J.S. Chang, L. Lin, Y. Lu, Microalgae biomass harvesting by bioflocculation-interpretation by classical DLVO theory, *Biochem. Eng. J.* 101 (2015) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.05.010>.
- [144] N. Fayad, T. Yehya, F. Audonnet, C. Vial, Harvesting of microalgae *Chlorella vulgaris* using electro-coagulation-flocculation in the batch mode, *Algal Res.* 25 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.03.015>.
- [145] S. Li, T. Hu, Y. Xu, J. Wang, R. Chu, Z. Yin, F. Mo, L. Zhu, A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 131 (2020) 110005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110005>.
- [146] F. Wang, W. Guan, L. Xu, Z. Ding, H. Ma, A. Ma, N. Terry, Effects of nanoparticles on algae adsorption, distribution, ecotoxicity and fate, *Applied Sciences*. 9 (2019) 1534. <https://doi.org/10.3390/app9081534>.
- [147] C.M. Monteiro, S.C. Fonseca, P.M.L. Castro, F.X. Malcata, Toxicity of cadmium and zinc on two microalgae, *Scenedesmus obliquus* and *Desmodesmus pleiomorphus*, from Northern Portugal, *J. Appl. Phycol.* 23 (2011) 97–103. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9542-6>.
- [148] Â. Almeida, J. Cotas, L. Pereira, P. Carvalho, Potential role of *Spirogyra* sp. and *Chlorella* sp. in bioremediation of mine drainage: A review, *Phycology*. 3 (2023) 186–201. <https://doi.org/10.3390/phycolgy3010012>.
- [149] A. Abdelfattah, S.S. Ali, H. Ramadan, E.I. El-Aswar, R. Eltawab, S.H. Ho, T. Elsamahy, S. Li, M.M. El-Sheekh, M. Schagerl, M. Kornaros, J. Sun, Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects, *Environ. Sci. Ecotechnol.* 13 (2023) 100205. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100205>.
- [150] Y.K. Leong, J.S. Chang, Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms, *Bioresour. Technol.* 303 (2020) 122886. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122886>.

- [151] R.K. Goswami, K. Agrawal, M.P. Shah, P. Verma, Bioremediation of heavy metals from wastewater: a current perspective on microalgae-based future, *Lett. Appl. Microbiol.* 75 (2022) 701–717. <https://doi.org/10.1111/lam.13564>.
- [152] S. Hadjoudja, V. Deluchat, M. Baudu, Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.078>.
- [153] A. Ozkan, H. Berberoglu, Physico-chemical surface properties of microalgae, *Colloids Surf. B.* 112 (2013) 287–293. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.001>.
- [154] R. Soto-Ramírez, M.G. Lobos, O. Córdova, P. Poirrier, R. Chamy, Effect of growth conditions on cell wall composition and cadmium adsorption in *Chlorella vulgaris*: A new approach to biosorption research, *J. Hazard. Mater.* 411 (2021) 125059. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125059>.
- [155] L. Xia, R. Huang, Y. Li, S. Song, M.D. Lambrea, The effect of growth phase on the surface properties of three oleaginous microalgae (*Botryococcus* sp. FACGB-762, *Chlorella* sp. XJ-445 and *Desmodesmus bijugatus* XJ-231), *PLoS One.* 12 (2017) e0186434–e0186434. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186434>.
- [156] F. Yang, W. Xiang, J. Fan, H. Wu, T. Li, L. Long, High pH-induced flocculation of marine *Chlorella* sp. for biofuel production, *J. Appl. Physiol.* 28 (2016) 747–756. <https://doi.org/10.1007/s10811-015-0576-7>.
- [157] M. Castrillo, L.M. Lucas-Salas, C. Rodríguez-Gil, D. Martínez, High pH-induced flocculation-sedimentation and effect of supernatant reuse on growth rate and lipid productivity of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris*, *Bioresour. Technol.* 128 (2013) 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.114>.
- [158] L. Pérez, J.L. Salgueiro, R. Maceiras, Á. Cancela, Á. Sánchez, An effective method for harvesting of marine microalgae: pH induced flocculation, *Biomass Bioenergy.* 97 (2017) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.010>.
- [159] J.A. Gerde, L. Yao, J.Y. Lio, Z. Wen, T. Wang, Microalgae flocculation: Impact of flocculant type, algae species and cell concentration, *Algal Res.* 3 (2014) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.11.015>.
- [160] I. Demir, J. Blockx, E. Dague, P. Guiraud, W. Thielemans, K. Muylaert, C. Formosa-Dague, Nanoscale evidence unravels microalgae flocculation mechanism induced by chitosan, *ACS Appl. Bio Mater.* 3 (2021) 8446–8459. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00772>.

- [161] Y. Li, L. Xia, R. Huang, C. Xia, S. Song, Algal biomass from the stable growth phase as a potential biosorbent for Pb(II) removal from water, *RSC Adv.* 7 (2017) 34600–34608. <https://doi.org/10.1039/c7ra06749f>.
- [162] C. Wei, Y. Huang, Q. Liao, A. Xia, X. Zhu, X. Zhu, Analysis of the energy barrier between *Chlorella vulgaris* cells and their interfacial interactions with cationic starch under different pH and ionic strength, *Bioresour. Technol.* 304 (2020) 123012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123012>.
- [163] K. Xu, Y. Li, X. Zou, H. Wen, Z. Shen, X. Ren, Investigating microalgae cell-microsphere interactions during microalgae harvesting by ballasted dissolved air flotation through XDLVO theory, *Biochem. Eng. J.* 137 (2018) 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.06.013>.
- [164] H. Schott, C.Y. Young, Electrokinetic studies of bacteria I: effect of nature ionic strength and pH of buffer solutions on electrophoretic mobility of streptococcus faecalis and escherichia coli, *J Pharm Sci.* 61 (1972) 182–187. <https://doi.org/10.1002/jps.2600610208>.
- [165] R.J. Karreman, E. Dague, F. Gaboriaud, F. Quilès, J.F.L. Duval, G.G. Lindsey, The stress response protein Hsp12p increases the flexibility of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* cell wall, *Biochim Biophys Acta Proteins Proteom.* 1774 (2007) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2006.10.009>.
- [166] P.A. Gomes, J.-B. d’Espinose de Lacaillerie, B. Lartiges, M. Maliet, V. Molinier, N. Passade-Boupat, N. Sanson, Microalgae as Soft Permeable Particles, *Langmuir.* 38 (2022) 14044–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01735>.
- [167] F. Pillet, E. Dague, J. Pečar Ilić, I. Ružić, M.P. Rols, N. Ivošević DeNardis, Changes in nanomechanical properties and adhesion dynamics of algal cells during their growth, *Bioelectrochemistry.* 127 (2019) 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.02.011>.
- [168] H. Yuan, X. Zhang, Z. Jiang, X. Wang, X. Chen, L. Cao, X. Zhang, Analyzing the effect of pH on microalgae adhesion by identifying the dominant interaction between cell and surface, *Colloids Surf. B.* 177 (2019) 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.023>.
- [169] M. Laviale, A. Beaussart, J. Allen, F. Quilès, S. El-Kirat-Chatel, Probing the adhesion of the common freshwater diatom *nitzschia palea* at nanoscale, *ACS Appl Mater Interfaces.* 11 (2019) 48574–48582. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17821>.
- [170] I. Demir-Yilmaz, P. Guiraud, C. Formosa-Dague, The contribution of Atomic Force Microscopy (AFM) in microalgae studies: A review, *Algal Res.* 60 (2021) 102506. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102506>.

- [171] K. Suresh Kumar, H.U. Dahms, E.J. Won, J.S. Lee, K.H. Shin, Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 113 (2015) 329–352. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.019>.
- [172] M. Yamamoto, M. Fujishita, A. Hirata, K. Shigeyuki, Regeneration and maturation of daughter cell walls in the autospore-forming green alga *Chlorella vulgaris* (Chlorophyta, Trebouxiophyceae), *J Plant Res.* 117 (2004) 257–264. <https://doi.org/10.1007/s10265-004-0154-6>.
- [173] P.H. Baudelet, G. Ricochon, M. Linder, L. Muniglia, A new insight into cell walls of Chlorophyta, *Algal Res.* 25 (2017) 333–371. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.04.008>.
- [174] I. Demir-Yilmaz, M. Schiavone, J. Esvan, P. Guiraud, C. Formosa-Dague, Combining AFM, XPS and chemical hydrolysis to understand the complexity and dynamics of *C. vulgaris* cell wall composition and architecture, *Algal Res.* 72 (2023) 103102. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103102>.
- [175] A. Beaussart, C. Caillet, I. Bihannic, R. Zimmermann, J.F.L. Duval, Remarkable reversal of electrostatic interaction forces on zwitterionic soft nanointerfaces in a monovalent aqueous electrolyte: an AFM study at the single nanoparticle level, *Nanoscale.* 10 (2018) 3181–3190. <https://doi.org/10.1039/c7nr07976a>.
- [176] J.P. Pinheiro, E. Rotureau, J.F.L. Duval, Addressing the electrostatic component of protons binding to aquatic nanoparticles beyond the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan level: theory and application to analysis of proton titration data for humic matter, *J. Colloid Interface Sci.* 583 (2021) 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.059>.
- [177] J.A. Raven, The quantitative role of 'dark' respiratory processes in heterotrophic and photolithotrophic plant growth, *Ann. Bot.* 40 (1976) 587–602. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aob.a085169>.
- [178] M. Lavoie, J.F.L. Duval, J.A. Raven, F. Maps, B. Béjaoui, D.J. Kieber, W.F. Vincent, Carbonate disequilibrium in the external boundary layer of freshwater chrysophytes: Implications for contaminant uptake, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 9403–9411. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00843>.
- [179] K.A. Gehl, B. Colman, Effect of External pH on the Internal pH of *Chlorella saccharophila*, *Plant Physiol.* 77 (1985) 917–921. <https://doi.org/10.1104/pp.77.4.917>.
- [180] S. Ihnken, J. Beardall, J.C. Kromkamp, C.G. Serrano, M.A. Torres, J. Masojídek, I. Malpartida, R. Abdala, C.G. Jerez, J.R. Malapascua, E. Navarro, R.M. Rico, E. Peralta, J.P.F. Ezequil, F.L. Figueroa, Light acclimation and pH perturbations affect photosynthetic performance in *Chlorella* mass culture, *Aquat Biol.* 22 (2014) 95–110. <https://doi.org/10.3354/ab00586>.

- [181] A.E. Lane, J.E. Burris, Effects of environmental pH on the internal pH of *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedesmus quadricauda*, and *Euglena mutabilis*, *Plant Physiol.* 68 (1981) 439–442. <https://doi.org/10.1104/pp.68.2.439>.
- [182] D. Alsteens, E. Dague, P.G. Rouxhet, A.R. Baulard, Y.F. Dufrêne, Direct measurement of hydrophobic forces on cell surfaces using AFM, *Langmuir.* 23 (2007) 11977–11979. <https://doi.org/10.1021/la702765c>.
- [183] M.E. McConney, S. Singamaneni, V. V. Tsukruk, Probing soft matter with the atomic force microscopies: Imaging and force spectroscopy, *Polym Rev (Phila Pa).* 50 (2010) 235–286. <https://doi.org/10.1080/15583724.2010.493255>.
- [184] P.R. Laskowski, M. Pfreundschuh, M. Stauffer, Z. Ucurum, D. Fotiadis, D.J. Müller, High-Resolution Imaging and Multiparametric Characterization of Native Membranes by Combining Confocal Microscopy and an Atomic Force Microscopy-Based Toolbox, *ACS Nano.* 11 (2017) 8292–8301. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03456>.
- [185] V. Molinero, E.J. Calvo, Electrostatic interactions at self assembled molecular films of charged thiols on gold, *J. Electroanal. Chem.* 445 (1998) 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00510-X).
- [186] A. Beaussart, T.C. Ngo, S. Derclaye, R. Kalinova, R. Mincheva, P. Dubois, P. Leclère, Y.F. Dufrêne, Chemical force microscopy of stimuli-responsive adhesive copolymers, *Nanoscale.* 6 (2014) 565–571. <https://doi.org/10.1039/c3nr05256g>.
- [187] R. Schweiss, C. Werner, W. Knoll, Impedance spectroscopy studies of interfacial acide-base reactions of self-assembled monolayers, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01303-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01303-7).
- [188] C. Dicket, G. Hähner, pH-dependent force spectroscopy of tri(ethylene glycol)- and methyl-terminated self-assembled monolayers adsorbed on gold, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12619–12625. <https://doi.org/10.1021/ja027447n>.
- [189] S. Hamla, P.Y. Sacré, A. Derenne, B. Cowper, E. Goormaghtigh, P. Hubert, E. Ziemons, A new alternative tool to analyse glycosylation in monoclonal antibodies based on drop-coating deposition Raman imaging: A proof of concept, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 262 (2021) 120109. <https://doi.org/10.3390/molecules27144405>.
- [190] T. Fujimoto, R.G. Parton, Not just fat: The structure and function of the lipid droplet, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 3 (2011) 1–17. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004838>.
- [191] I. Levental, S.L. Veatch, The continuing mystery of lipid rafts, *J. Mol. Biol.* 428 (2016) 4749–4764. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2016.08.022>.

- [192] J. te Riet, A.J. Katan, C. Rankl, S.W. Stahl, A.M. van Buul, I.Y. Phang, A. Gomez-Casado, P. Schön, J.W. Gerritsen, A. Cambi, A.E. Rowan, G.J. Vancso, P. Jonkheijm, J. Huskens, T.H. Oosterkamp, H. Gaub, P. Hinterdorfer, C.G. Figdor, S. Speller, Interlaboratory round robin on cantilever calibration for AFM force spectroscopy, *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 1659–1669. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.09.012>.
- [193] B. Podolsky, P. Schwed, Review of a generalized electrodynamics, *Rev. Mod. Phys.* 20 (1948) 40–50. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.40>.
- [194] J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang, Z. Guo, Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: Insights from molecular dynamics simulation, *Langmuir*. 27 (2011) 7926–7933. <https://doi.org/10.1021/la201073m>.
- [195] J.F.L. Duval, Chemodynamics of metal ion complexation by charged nanoparticles a dimensionless rationale for soft, core–shell and hard particle types, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 11802–11815. <https://doi.org/10.1039/C7CP01750B>.
- [196] E. Iskrenova-Tchoukova, A.G. Kalinichev, R. James Kirkpatrick, Metal cation complexation with natural organic matter in aqueous solutions: Molecular dynamics simulations and potentials of mean force, *Langmuir*. 26 (2020) 15909–15919. <https://doi.org/10.1021/la102535n>.
- [197] C.L. Tiller, C.R. O’melia, Natural organic matter and colloidal stability: models and measurements, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 73 (1993) 89–102. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80009-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80009-4).
- [198] J.F.L. Duval, Dynamics of metal uptake by charged biointerphases: bioavailability and bulk depletion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7873. <https://doi.org/10.1039/c3cp00002h>.
- [199] J.F.L. Duval, H.P. van Leeuwen, R.M. Town, Electrostatic effects on ligand-assisted transfer of metals to (bio)accumulating interfaces and metal complexes (bioavail)ability, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 658 (2023) 130679. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130679>.
- [200] C. Pagnout, S. Jomini, M. Dadhwal, C. Caillet, F. Thomas, P. Bauda, Role of electrostatic interactions in the toxicity of titanium dioxide nanoparticles toward *Escherichia coli*, *Colloids Surf. B*. 92 (2012) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.12.012>.
- [201] C. Pagnout, A. Razafitianamaharavo, B. Sohm, C. Caillet, A. Beaussart, E. Delatour, I. Bihannic, M. Offroy, J.F.L. Duval, Osmotic stress and vesiculation as key mechanisms controlling bacterial sensitivity and resistance to TiO₂ nanoparticles, *Commun. Biol.* 4 (2021) 678. <https://doi.org/10.1038/s42003-021-02213-y>.
- [202] T. Ikeda, C. Leidner, R.W. Murray, Kinetics of electron-transfer reactions of metal-complexes at impermeable redox active polymeric films on electrode surfaces and charge transport within

- the polymer film, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 343–365. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)85087-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)85087-0).
- [203] J.F.L. Duval, E. Sorrenti, Y. Waldvogel, T. Görner, P. De Donato, On the use of electrokinetic phenomena of the second kind for probing electrode kinetic properties of modified electron-conducting surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1713–1729. <https://doi.org/10.1039/b617422a>.
- [204] B. Lukanov, A. Firoozabadi, Specific ion effects on the self-assembly of ionic surfactants: A molecular thermodynamic theory of micellization with dispersion forces, *Langmuir*. 30 (2014) 6373–6383. <https://doi.org/10.1021/la501008x>.
- [205] M.S. Santos, E.C. Biscaia, F.W. Tavares, Effect of electrostatic correlations on micelle formation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 533 (2017) 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.079>.
- [206] R. Tuinier, Approximate solutions to the Poisson-Boltzmann equation in spherical and cylindrical geometry, *J. Colloid Interface Sci.* 258 (2003) 45–49. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00142-X).
- [207] K. Murota, T. Saito, Pore size effects on surface charges and interfacial electrostatics of mesoporous silicas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 18073–18082. <https://doi.org/10.1039/d2cp02520e>.
- [208] G. Trefalt, I. Szilagyi, M. Borkovec, Poisson-Boltzmann description of interaction forces and aggregation rates involving charged colloidal particles in asymmetric electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.* 406 (2013) 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.071>.
- [209] W. Bu, D. Vaknin, A. Travesset, How accurate is Poisson-Boltzmann theory for monovalent ions near highly charged interfaces?, *Langmuir*. 22 (2006) 5673–5681. <https://doi.org/10.1021/la053400e>.
- [210] P. Linse, V. Lobaskin, Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 4208–4211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4208>.
- [211] D.J. Bonthuis, S. Gekle, R.R. Netz, Profile of the static permittivity tensor of water at interfaces: Consequences for capacitance, hydration interaction and ion adsorption, *Langmuir*. 28 (2012) 7679–7694. <https://doi.org/10.1021/la2051564>.
- [212] H. Ohshima, T. Kondo, Relationship among the surface potential, Donnan potential and charge density of ion-penetrable membranes, *Biophys. Chem.* 38 (1990) 117–122. [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(90\)80046-A](https://doi.org/10.1016/0301-4622(90)80046-A).

- [213] S. Maurya, P. Gopmandal, H. Ohshima, J.F.L. Duval, Electrophoresis of composite soft particles with differentiated core and shell permeabilities to ions and fluid flow, *J. Colloid Interface Sci.* 558 (2020) 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.118>.
- [214] R.J. Hill, D.A. Saville, “Exact” solutions of the full electrokinetic model for soft spherical colloids: Electrophoretic mobility, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 267 (2005) 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.035>.
- [215] R. Zimmermann, J.F.L. Duval, C. Werner, J.D. Sterling, Quantitative insights into electrostatics and structure of polymer brushes from microslit electrokinetic experiments and advanced modelling of interfacial electrohydrodynamics, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 59 (2022) 101590. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101590>.
- [216] C.N. Rochette, J.J. Crassous, M. Drechsler, F. Gaboriaud, M. Eloy, B. de Gaudemaris, J.F.L. Duval, Shell structure of natural rubber particles: Evidence of chemical stratification by electrokinetics and cryo-TEM, *Langmuir.* 29 (2013) 14655–14665. <https://doi.org/10.1021/la4036858>.
- [217] J.F.L. Duval, D. Küttner, M. Nitschke, C. Werner, R. Zimmermann, Interrelations between charging, structure and electrokinetics of nanometric polyelectrolyte films, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 439–449. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.063>.
- [218] S. Liu, K. Ghosh, M. Muthukumar, Polyelectrolyte solutions with added salt: A simulation study, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1813–1823. <https://doi.org/10.1063/1.1580109>.
- [219] R. Zimmermann, D. Romeis, I. Bihannic, M. Cohen Stuart, J.U. Sommer, C. Werner, Electrokinetics as an alternative to neutron reflectivity for evaluation of segment density distribution in PEO brushes, *Soft Matter.* 10 (2014) 7804–7809. <https://doi.org/10.1039/c4sm01315h>.
- [220] S.M. Kilbey, J.F. Ankner, Neutron reflectivity as a tool to understand polyelectrolyte brushes, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 17 (2012) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.08.007>.
- [221] R. Zimmermann, D. Kuckling, M. Kaufmann, C. Werner, J.F.L. Duval, Electrokinetics of a poly(N-isopropylacrylamid- co-carboxyacrylamid) soft thin film: Evidence of diffuse segment distribution in the swollen state, *Langmuir.* 26 (2010) 18169–18181. <https://doi.org/10.1021/la103526b>.
- [222] R.M. Adar, T. Markovich, A. Levy, H. Orland, D. Andelman, Dielectric constant of ionic solutions: Combined effects of correlations and excluded volume, *J. Phys. Chem.* 149 (2018) 054504. <https://doi.org/10.1063/1.5042235>.
- [223] D.C. Grahame, Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 903–909. <https://doi.org/10.1063/1.1747807>.

- [224] U. Ascher, J. Christiansen, R.D. Russell, Collocation software for boundary-value ODEs, *ACM Trans. Math. Softw.* 7 (1981) 223–22. <https://doi.org/10.1145/355945.355950>.
- [225] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J.S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B.M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch, Molecular layering of fluorinated ionic liquids at a charged sapphire (0001) surface, *Science* (1979). 322 (2008) 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1164502>.
- [226] B.D. Storey, M.Z. Bazant, Effects of electrostatic correlations on electrokinetic phenomena, *Phys. Rev. E*. 86 (2012) 056303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.056303>.
- [227] J.F.L. Duval, C. Werner, R. Zimmermann, Electrokinetics of soft polymeric interphases with layered distribution of anionic and cationic charges, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 24 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.05.002>.
- [228] J.F.L. Duval, S. Bera, L.J. Michot, J. Daillant, L. Belloni, O. Konovalov, D. Pontoni, X-ray reflectivity at polarized liquid-Hg-aqueous-electrolyte interface: Challenging macroscopic approaches for ion-specificity issues, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 206102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.206102>.
- [229] R. Paul, D. Maity, P. Agrawal, A. Bandopadhyay, S. Chakraborty, Electrokinetics of non-Newtonian fluids in poly-electrolyte grafted nanochannels: Effects of ion-partitioning and confinement, *J Nonnewton Fluid Mech.* 283 (2020) 104348. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2020.104348>.
- [230] K. Singh, A. Raghav, P.K. Jha, S. Satapathi, Effect of size and charge asymmetry on aggregation kinetics of oppositely charged nanoparticles, *Sci. Rep.* 9 (2019) 3762. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40379-y>.
- [231] C.Y. Son, Z.-G. Wang, Image-charge effects on ion adsorption near aqueous interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 118 (2021) 1. <https://doi.org/10.1073/pnas.2020615118>.
- [232] H. Ohshima, Theory of electrostatics and electrokinetics of soft particles, *Sci Technol Adv Mater.* 10 (2009) 063001–063001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/6/063001>.
- [233] C.G. Lopez, T. Lohmeier, J.E. Wong, W. Richtering, Electrostatic expansion of polyelectrolyte microgels: Effect of solvent quality and added salt, *J. Colloid Interface Sci.* . 558 (2019) 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.042>.
- [234] N. Tamura, S. Itoh, M. Nishimura, Existence of Two Types of Electrostatic Interaction in Reactions Catalyzed by Ferredoxin-NADP + Oxidoreductase, *Plant Cell Physiol.* 25 (1984) 589–599. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a076749>.

- [235] Y. Ma, K. Poole, J. Goyette, K. Gaus, Introducing membrane charge and membrane potential to T cell signaling, *Front. Immunol.* 8 (2017) 1513–1513. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.01513>.
- [236] O. Alegun, A. Pandeya, J. Cui, I. Ojo, Y. Wei, Donnan potential across the outer membrane of gram-negative bacteria and its effect on the permeability of antibiotics, *Antibiotics.* 10 (2021) 701. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10060701>.
- [237] G. Laucirica, M.E. Toimil-Molares, C. Trautmann, W. Marmisollé, O. Azzaroni, Nanofluidic osmotic power generators - advanced nanoporous membranes and nanochannels for blue energy harvesting, *Chem. Sci.* 12 (2021) 12874–12910. <https://doi.org/10.1039/d1sc03581a>.
- [238] P. Debye, H. Hückel, The theory of electrolytes. I. The lowering of the freezing point and related occurrences, *Physik. Z.* 24 (1923) 185.
- [239] A.R. Denton, Poisson-Boltzmann theory of charged colloids: Limits of the cell model for salty suspensions, *J. Phys. Condens.* 22 (2010) 364108–364108. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/36/364108>.
- [240] S. Levine, G.M. Bell, Theory of a modified Poisson-Boltzmann equation. I. the volume effect of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1188–1195. <https://doi.org/10.1021/j100838a019>.
- [241] C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan, A modified Poisson-Boltzmann equation in electric double layer theory for a primitive model electrolyte with size-asymmetric ions, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3461–3471. <https://doi.org/10.1063/1.450231>.
- [242] A. Abrashkin, D. Andelman, H. Orland, Dipolar Poisson-Boltzmann equation : ions and dipoles close to charge interfaces, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 077801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.077801>.
- [243] P. Koehl, H. Orland, M. Delarue, Adapting Poisson-Boltzmann to the self-consistent mean field theory: Application to protein side-chain modeling, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 055104. <https://doi.org/10.1063/1.3621831>.
- [244] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, R. Podgornik, D. Harries, Ion-specific hydration effects: Extending the Poisson-Boltzmann theory, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 16 (2011) 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.04.012>.
- [245] P.H.R. Alijó, F.W. Tavares, J.C. Biscaia, Double layer interaction between charged parallel plates using a modified Poisson-Boltzmann equation to include size effects and ion specificity, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 412 (2012) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.008>.

- [246] J.J. López-García, J. Horno, C. Grosse, Influence of the finite size and effective permittivity of ions on the equilibrium double layer around colloidal particles in aqueous electrolyte solution, *J. Colloid Interface Sci.* 428 (2014) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.065>.
- [247] Y.A. Budkov, A.L. Kolesnikov, M.G. Kiselev, A modified Poisson-Boltzmann theory: Effects of co-solvent polarizability, *EPL*. 111 (2015) 28002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/111/28002>.
- [248] R.M. Adar, T. Markovich, D. Andelman, Bjerrum pairs in ionic solutions: A Poisson-Boltzmann approach, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 194904. <https://doi.org/10.1063/1.4982885>.
- [249] H. Sugioka, Expanded ion-conserving Poisson-Boltzmann theory at extremely-high voltages, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 630 (2021) 127667. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127667>.
- [250] J.-F. Dufrêche, V. Marry, O. Bernard, P. Turq, Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 195 (2001) 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00840-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00840-8).
- [251] G. Le Breton, L. Joly, Molecular modeling of aqueous electrolytes at interfaces: Effects of long-range dispersion forces and of ionic charge rescaling, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 241102. <https://doi.org/10.1063/5.0011058>.
- [252] X. Shen, I.C. Bourg, Molecular dynamics simulations of the colloidal interaction between smectite clay nanoparticles in liquid water, *J. Colloid Interface Sci.* 584 (2021) 610–621. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.029>.
- [253] H. Zhang, J. Zheng, C. Lin, S. Yuan, Molecular dynamics study on adsorption and desorption of lysozyme above polymer antifouling membranes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 649 (2022) 129466. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129466>.
- [254] D.K. Deka, S. Pati, Electrocoalescence dynamics of two unequal-sized droplets, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 664 (2023) 131152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131152>.
- [255] H.Y. Zhang, R.J. Hill, Lipopolymer electrophoresis in supported bilayer membranes, *Soft Matter*. 6 (2010) 5625–5635. <https://doi.org/10.1039/c0sm00524j>.
- [256] G. Bonacucina, M. Cespi, M. Misici-Falzi, G.F. Palmieri, Colloidal soft matter as drug delivery system, *J. Pharm. Sci.* 98 (2009) 1–42. <https://doi.org/10.1002/jps.21423>.
- [257] D. Jiang, X. Song, H. Zhang, M. Yuan, Removal of organic pollutants with polylactic acid-based nanofiber composites, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 4622. <https://doi.org/10.3390/polym14214622>.
- [258] X. Xu, N. Bizmark, K.S.S. Christie, S.S. Datta, Z.J. Ren, R.D. Priestley, Thermoresponsive Polymers for Water Treatment and Collection, *Macromolecules*. 55 (2022) 1894–1909. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01502>.

- [259] J. Bayard-Bernal, J. Thiebaud, M. Brossaud, A. Beaussart, C. Caillet, Y. Waldvogel, L. Travier, S. Létouffé, T. Fontaine, B. Rokbi, Bacterial capsular polysaccharides with antibiofilm activity share common biophysical and electrokinetic properties, *Nat. Commun.* 14 (2023) 2553. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37925-8>.
- [260] R. Zimmermann, S.S. Dukhin, C. Werner, J.F.L. Duval, On the use of electrokinetics for unraveling charging and structure of soft planar polymer films, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 18 (2013) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2013.02.001>.
- [261] J.F.L. Duval, D. Küttner, C. Werner, R. Zimmermann, Electrohydrodynamics of soft polyelectrolyte multilayers: Point of zero-streaming current, *Langmuir.* 27 (2011) 10739–10752. <https://doi.org/10.1021/la202292k>.
- [262] R.J. Hill, D.A. Saville, W.B. Russel, Electrophoresis of spherical polymer-coated colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 258 (2003) 56–74. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00043-7).
- [263] J.J. López-García, C. Grosse, J. Horno, Numerical study of colloidal suspensions of soft spherical particles using the network method: 1. DC electrophoretic mobility, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 327–340. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00536-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00536-8).
- [264] H. Ohshima, Electrostatic interaction between soft particles, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.009>.
- [265] H. Ohshima, Electrostatic interaction between two interpenetrating soft particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 460 (2014) 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.023>.
- [266] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, New York and London, 1961.
- [267] S. Ohki, Rectification by a double membrane, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20 (1965) 1674–1685. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.20.1674>.
- [268] P. Aydogan Gokturk, R. Sujanani, J. Qian, Y. Wang, L.E. Katz, B.D. Freeman, E.J. Crumlin, The Donnan potential revealed, *Nat. Commun.* 13 (2022) 5880–5880. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33592-3>.
- [269] T.A. Davis, L.P. Yezek, J.P. Pinheiro, H.P. Van Leeuwen, Measurement of Donnan potentials in gels by in situ microelectrode voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.06.021>.
- [270] G. Goodwin, S.B. McMahon, The physiological function of different voltage-gated sodium channels in pain, *Nat. Rev. Neurosci.* 22 (2021) 263–274. <https://doi.org/10.1038/s41583-021-00444-w>.

- [271] A.G. Moreira, R.R. Netz, Strong-coupling theory for counter-ion distributions You may also like Influence of ion structure and solvent electric dipole on ultrananoporous supercapacitor: a lattice model study, *EPL*. 52 (2000) 705–711. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00495-1>.
- [272] T.-L. Horng, Review and modification of entropy modeling for steric effects in the poisson-boltzmann equation, *Entropy*. 22 (2020) 632. <https://doi.org/10.3390/E22060632>.
- [273] N. Lesniewska, A. Beaussart, J.F.L. Duval, Electrostatics of soft (bio)interfaces: Corrections of mean-field Poisson-Boltzmann theory for ion size, dielectric decrement and ion-ion correlations, *J. Colloid Interface Sci.* 642 (2023) 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.027>.
- [274] H.J. Muhren, P. van der Schoot, Electrostatic Theory of the Acidity of the Solution in the Lumina of Viruses and Virus-Like Particles, *J. Phys. Chem. B*. 127 (2023) 2160–2168. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08604>.
- [275] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, E. Tipping, Generic NICA - Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 958–971. <https://doi.org/10.1021/es0258879>.
- [276] R.M. Town, H.P. Van Leeuwen, J.F.L. Duval, Rigorous physicochemical framework for metal ion binding by aqueous nanoparticulate humic substances: Implications for speciation modeling by the NICA-Donnan and WHAM codes, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 8516–8532. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00624>.
- [277] V. Van Tran, D. Park, Y.C. Lee, Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 24569–24599. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2605-y>.
- [278] R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 62 (1966) 1638. <https://doi.org/10.1039/tf9666201638>.
- [279] B. V Derjaguin, Y.I. Rabinovich, N. V Churaev, Direct measurement of molecular forces, *Nature*. 272 (1978).
- [280] J.N. Israelachvili, P.M. Mcguiggan, Forces between surfaces in liquids, *Science (AAAS)*. 241 (1988) 795–800. <https://doi.org/10.1126/science.241.4867.795>.
- [281] R.P. Rand, V.A. Parsegian, Hydration forces between phospholipid bilayers, *Biochim Biophys Acta Biomembr.* 988 (1989) 351–376. [https://doi.org/10.1016/0304-4157\(89\)90010-5](https://doi.org/10.1016/0304-4157(89)90010-5).
- [282] S.N. Thennadil, L.H. Garcia-Rubio, Approximations for calculating van der Waals interaction energy between spherical particles - A comparison, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 136–142. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7851>.

- [283] J.-P. Hansen, H. Löwen, Effective interactions between electric double-layers, *Annu Rev Phys Chem.* 51 (2000) 209–242. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.209>.
- [284] I.S. Sidhu, A.L. Frischknecht, P.J. Atzberger, Electrostatics of colloidal particles confined in nanochannels: Role of double-layer interactions and ion-ion correlations, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01393>.
- [285] V. Lobaskin, P. Linse, Simulation of an asymmetric electrolyte with charge asymmetry 60:1 using hard-sphere and soft-sphere models, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4300–4309. <https://doi.org/10.1063/1.479728>.
- [286] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Lö, P. Tarazona, Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing, *Phys. Rev. E.* 55 (1997) 4245–4263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.4245>.
- [287] R. Kjellander, Inhomogeneous Coulomb fluids with image interactions between planar surfaces. II. On the anisotropic hypernetted chain approximation, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7129–7137. <https://doi.org/10.1063/1.454363>.
- [288] B. V Derjaguin, N. V Churaev, On the Question of Determining the Concept of Disjoining Pressure and Its Role in the Equilibrium and Flow of Thin Films, *J. Colloid Interface Sci.* 66 (1978) 389–398. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90056-5).
- [289] J.F.L. Duval, F.A.M. Leermakers, H.P. Van Leeuwen, Electrostatic interactions between double layers: Influence of surface roughness, regulation, and chemical heterogeneities, *Langmuir.* 20 (2004) 5052–5065. <https://doi.org/10.1021/la030404f>.
- [290] L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite, Comparison of the modified Poisson-Boltzmann theory with recent density functional theory and simulation results in the planar electric double layer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3467–3473. <https://doi.org/10.1039/b316098j>.
- [291] S. Ringe, H. Oberhofer, C. Hille, S. Matera, K. Reuter, Function-Space-Based Solution Scheme for the Size-Modified Poisson-Boltzmann Equation in Full-Potential DFT, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 4052–4066. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00435>.
- [292] N. Lesniewska, A. Beaussart, J.F.L. Duval, Conditional existence of Donnan potential in soft particles and surfaces: dependence on steric effects mediated by electrolyte ions and structural charges, *J. Mol. Liq.* 387 (2023) 122643. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122643>.
- [293] H. Ohshima, Electrostatic interaction of soft particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 226 (2015) 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.05.001>.
- [294] J.W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Dover, Charles Scribner's Sons, New York, 1902.

- [295] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, D. Harries, R. Podgornik, Ions in mixed dielectric solvents: Density profiles and osmotic pressure between charged interfaces, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 6001–6011. <https://doi.org/10.1021/jp9003533>.
- [296] H. Bargozin, R.A. Hadadhadania, H. Faraji, M. Yavari, The DLVO energy interaction of nanorough surfaces by spherical coordinates, *J Dispers Sci Technol.* 37 (2016) 884–893. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1070356>.
- [297] W.H. Press, *Numerical recipes in Fortran 77 : the art of scientific computing*, 1992.
- [298] S.J. Miklavic, MeanField potential for heterogeneous electrical double layers with application to the surface pressure of charged monolayers, *J. Colloid Interface Sci.* 171 (1994) 446–455. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1201>.
- [299] M.K. Danquah, B. Gladman, N. Moheimani, G.M. Forde, Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.047>.
- [300] H. Mueller, Theory of the electrophoretic migration, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 39 (1939) 111–120. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1939.tb55372.x>.
- [301] M. Grare, E. Dague, M. Mourer, J.B. Regnouf-de-Vains, C. Finance, J.F.L. Duval, R.E. Duval, F. Gaboriaud, Microélectrophorèse et microscopie à force atomique : deux nouveaux outils d'évaluation de l'effet pariétal d'antibactériens, *Pathol. Biol.* 55 (2007) 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.patbio.2007.08.001>.
- [302] L.A. Seders, J.B. Fein, Proton binding of bacterial exudates determined through potentiometric titrations, *Chem. Geol.* 285 (2011) 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.017>.
- [303] M.H.A. Michels, A.J. Van Der Goot, N.H. Norsker, R.H. Wijffels, Effects of shear stress on the microalgae *Chaetoceros muelleri*, *Bioprocess Biosyst Eng.* 33 (2010) 921–927. <https://doi.org/10.1007/s00449-010-0415-9>.
- [304] D. Fabrice, *Microscopie à force atomique*, (2012) 1–6.
- [305] C. Le Gnimellec, É. Lesniewska, M.-C. Giocondi, É. Finot, J.-P. Goudonnet, Simultaneous imaging of the surface and the submembraneous cytoskeleton in living cells by tapping mode atomic force microscopy, *C R Acad Sci III.* 320 (1997) 637–643. [https://doi.org/10.1016/S0764-4469\(97\)85697-1](https://doi.org/10.1016/S0764-4469(97)85697-1).
- [306] E. Finot, J. Lesniewska, J.-P. Goudonnet, J.-C. Mutin, Influence des contraintes sur les propriétés élastiques de surface du gypse sondées par microscopie à force atomique, *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences. Série II, Mécanique, Physique, Chimie, Astronomie.* 325 (1997) 577–586. [https://doi.org/10.1016/S1251-8069\(97\)88172-9](https://doi.org/10.1016/S1251-8069(97)88172-9).

- [307] J.C. Bastidas, R. Venditti, J. Pawlak, R. Gilbert, S. Zauscher, J.F. Kadla, Chemical force microscopy of cellulosic fibers, *Carbohydr. Polym.* 62 (2005) 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.058>.
- [308] E.J.J. Kalis, T.A. Davis, R.M. Town, H.P. Van Leeuwen, Impact of ionic strength on Cd(II) partitioning between alginate gel and aqueous media, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1091–1096. <https://doi.org/10.1021/es802305n>.

Résumé

La réactivité des systèmes colloïdaux en milieu aqueux est en partie déterminée par leurs propriétés interfaciales électrostatiques. Celles-ci sont communément décrites par des modèles qui assimilent les ions des électrolytes à des points immatériels, négligent les effets de corrélations ioniques ou considèrent les surfaces colloïdales comme homogènes. Dans cette thèse, nous proposons une démarche expérimentale pour accéder aux propriétés électrostatiques d'interfaces dites molles (ex. microorganismes, surfaces polyélectrolytes) et leurs hétérogénéités aux échelles moléculaire, particulaire et mésoscopique. Les résultats sont obtenus pour la microalgue *Chlorella vulgaris* par électrophorèse, titrage potentiométrique du proton et Microscopie à Force Chimique (CFM). L'analyse électrocinétique met en évidence le caractère plus ou moins diffus de l'interface anionique des *C. vulgaris* selon la salinité et le pH du milieu. Les titrages rendent compte d'une partition interfaciale des protons régie par un couplage complexe entre réactions acido-basiques à l'origine de la double couche électrique (DCE) et processus biologiques qui dépendent des conditions de température et luminosité. Les études CFM permettent par ailleurs de qualifier et quantifier selon le pH les interactions entre microalgues et sondes nanométriques fonctionnalisées, i.e. interactions électrostatiques, hydrophobes et/ou intermoléculaires par liaison hydrogène. Ces études permettent également d'évaluer à l'échelle cellulaire la distribution spatiale de ces différentes composantes interactionnelles. Dans le volet théorique de cette thèse, nous élaborons un formalisme de l'électrostatique des interfaces molles diffuses en tenant compte d'effets moléculaires ignorés par la théorie classique de champ moyen, i.e. les effets liés aux tailles/valences des charges structurales d'interface et des ions de l'électrolyte, les effets de décrément diélectrique et les corrélations ioniques. Sur la base d'un code numérique et de développements analytiques permettant la résolution d'une équation de Poisson-Boltzmann étendue dont nous faisons ici la démonstration, nous évaluons précisément comment ces effets moléculaires modifient la structure des doubles couches électriques et affectent, en particulier, la distribution Boltzmannienne classique des contre-ions et co-ions. Les développements concernent le cas de DCE isolée et relaxée, et celui de DCE en interaction électrostatique à l'équilibre thermodynamique. Nous démontrons, entre autres, la possible attraction entre particules molles identiques (*a priori* répulsives) due aux corrélations ioniques et au caractère pseudo-oscillatoire du potentiel électrique résultant. Plus généralement, les travaux jettent un regard nouveau sur les fondements de la représentation Donnan des propriétés électriques d'interfaces molles et sur leurs interactions électrostatiques évaluées par la théorie historique DLVO dans le cadre restrictif de l'approximation de Derjaguin.

Summary

The reactivity of colloidal systems in aqueous media is partly determined by their electrostatic interfacial properties. These are commonly described by models where electrolyte ions are assimilated to immaterial points, effects of ionic correlations are discarded or colloidal surfaces are considered as homogeneous. In this PhD work, we propose an experimental approach to address the electrostatic properties of so-called soft interfaces (e.g. microorganisms, polyelectrolyte surfaces) and their heterogeneities at the molecular, particulate and mesoscopic scales. Results are collated for *Chlorella vulgaris* microalgae by electrophoresis, potentiometric proton titration and Chemical Force Microscopy (CFM). Electrokinetic analysis highlights the more or less diffuse character of anionic *C. vulgaris* interface depending on medium salinity and pH. Titration experiments reveal an interfacial partitioning of protons governed by a complex interplay between acid-base reactions which are at the origin of the electric double layer (EDL), and biological processes that depend on temperature and light conditions. CFM studies further enable qualification and quantification of the interactions at stake between microalgae and functionalized nanometric probes, i.e. electrostatic or hydrophobic interactions, and intermolecular hydrogen-bonding. CFM studies also make it possible to assess the spatial distribution of these different interaction components at the cellular level. In the theoretical part of this PhD, we develop a formalism for the electrostatics of diffuse soft interfaces while considering molecular effects ignored by classical mean-field theory, i.e. effects related to the sizes/valences of structural interface charges and electrolyte ions, dielectric decrement effects and ionic correlations. To that end, we derive an extended form of the Poisson-Boltzmann equation from proper minimization of the free energy of a charged soft interface in an electrolyte of given composition and non-diluteness parameter. We then design a flexible numerical code for solving that equation and we provide additional analytical developments so as to evaluate precisely how the aforementioned molecular effects modify the structure of electric double layers and affect, in particular, the classical Boltzmann distributions of counter-ions and co-ions. Developments are applicable to isolated and relaxed EDL, and to electrostatically interacting EDL at thermodynamic equilibrium. We evidence, among other results, the possible attraction between identical (and *a priori* repulsive) soft particles due to ion-ion correlations and associated pseudo-oscillatory distribution of electric potential. More generally, the work sheds new light on the foundations of the Donnan representation for the electrical properties of soft interfaces, and on their electrostatic interactions that are commonly evaluated by historical DLVO theory within the restrictive framework of Derjaguin's approximation.